



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

**EFFECTO DE LAS CONCENTRACIONES DE
ARSÉNICO Y ÁCIDO SULFÚRICO SOBRE LAS
CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DE LOS
Lodos EN LA REFINACIÓN ELECTROLÍTICA DEL
COBRE.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRESENTA:

ROSINA ARAGÓN SANDOVAL

DIRECTOR: DR. VÍCTOR MANUEL SÁNCHEZ CORRALES

Hermosillo, Sonora

Diciembre, 2015

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

OFICIO DE APROBACIÓN DEL JURADO

OFICIO DE AUTORIZACIÓN DE EXAMEN DE GRADO

RESUMEN

En este trabajo se evaluó el efecto de la concentración de arsénico (As) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) en el electrolito, sobre las características fisicoquímicas de los lodos generados en la refinación electrolítica de cobre, sobre la calidad del cobre producto y sobre la eficiencia de uso de corriente.

Para las pruebas de refinación electrolítica de cobre, se diseñó y construyó una celda experimental a nivel laboratorio. Los ánodos y cátodos usados en la experimentación se fabricaron con materiales procedentes de la refinería La Caridad de Mexicana de Cobre. Se aplicó un diseño de experimentos de composición central rotatable ($2^k + 2k + n$), para cinco niveles de los factores de concentración de As (7.0, 8.0, 10.5, 13.0 y 14.0g/L) y de H_2SO_4 (179, 188, 209, 230 y 239g/L). En todos los experimentos se utilizó una densidad de corriente de $240A/m^2$. Los lodos generados en la experimentación se caracterizaron mediante análisis químico elemental, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), determinación de densidad relativa y análisis de tamaño de partícula. Adicionalmente se determinó la composición elemental de los cátodos de cobre producidos, la cantidad de cobre depositado y la cantidad de lodos generados en cada experimento.

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que se pueden generar lodos con características fisicoquímicas adecuadas al utilizar niveles de concentración de As de 7.0 a 10.5g/L y H_2SO_4 de 188 a 209g/L en el electrolito. Como consecuencia de lo anterior, se puede obtener un depósito de cobre de 99.997% de pureza, trabajando con una densidad de corriente de $240A/m^2$ y una eficiencia de corriente de 96-98%.

ABSTRACT

The effect of electrolyte arsenic (As) concentration and sulfuric acid (H₂SO₄) concentration on the physicochemical characteristics of the anode slime generated in the electrorefining of copper was evaluated in this study. The effect on quality of the produced copper cathode and current efficiency was also evaluated.

An experimental cell, at laboratory level, was designed and built to conduct copper electrorefining experiments. Anodes and cathodes were fabricated using materials from refinery La Caridad, Mexicana de Cobre. A rotatable central composite experimental design was applied ($2^k + 2k + n$), with five levels for As concentration factor (7.0, 8.0, 10.5, 13.0 y 14.0g/L) and H₂SO₄ concentration factor (179, 188, 209, 230 y 239g/L). A current density of 240A/m² was used in all of the experiments.

The anode slimes generated in the experiments were characterized by using elemental chemical analysis, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (MEB), particle size analysis and specific gravity measurements. Elemental chemical analysis of the produced copper cathodes was also performed. The weights of copper produced and anode slimes generated were recorded for each experiment.

Results of this work indicate that generation of anode slimes with suitable physicochemical characteristics is achieved by using As concentration of 7.0-10.5g/L and H₂SO₄ concentration of 188-209g/L in the electrolyte. As a consequence a product of 99.997% copper can be obtained and current efficiency of 96-98% can be achieved using a current density of 240A/m².

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	IV
ABSTRACT	V
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABLAS	X
CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 Justificación.....	4
1.2 Objetivo General.....	4
1.3 Objetivos Específicos	4
CAPÍTULO 2.....	5
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Generalidades.....	5
2.2 Electrorefinación de Cobre	6
2.3 Impurezas.....	12
CAPÍTULO 3.....	19
MATERIALES Y MÉTODOS	19
3.1 Materiales.....	19
3.2 Equipo	29
3.3 Métodos.....	31
3.3.1. Formulación, diseño y construcción del arreglo experimental.....	31
3.3.2. Análisis químico de ánodo y electrolito.....	38
3.3.3. Experimentación.....	38
3.3.4. Caracterización de lodos	43
3.3.5. Análisis estadístico de resultados experimentales	46
CAPÍTULO 4.....	47
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47

4.1	Análisis químico de ánodo y electrolito	47
4.2	Análisis y caracterización de lodos anódicos.....	50
4.3	Análisis de cátodos de cobre.....	68
4.4	Resumen general	79
CAPÍTULO 5.....		82
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		82
5.1	Conclusiones.....	82
5.2	Recomendaciones.....	82
CAPÍTULO 6.....		84
BIBLIOGRAFÍA		84
ANEXOS		87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama del proceso para obtención de cobre.....	3
Figura 2.1 Diagrama de electrorefinación de cobre.....	8
Figura 2.2 Diseño comercial de ánodos de cobre y cátodos permanentes.....	9
Figura 3.1 Diseño de celda experimental.....	20
Figura 3.2 Celda experimental.....	21
Figura 3.3 Dimensiones de ánodos, molde y ánodo de cobre.....	23
Figura 3.4 Diseño y cátodo de acero inoxidable.....	24
Figura 3.5 Cátodo de acero inoxidable con canaleta de plástico y cinta de aislar.....	25
Figura 3.6 Electrolito en celda.....	27
Figura 3.7 Aditivos y depósitos sin aditivos.....	28
Figura 3.8 Equipo.....	30
Figura 3.9 Secuencia de actividades.....	32
Figura 3.10 Diagrama de un diseño de experimentos de composición central.....	34
Figura 3.11 Arreglo experimental.....	37
Figura 3.12 Conexiones eléctricas.....	41
Figura 3.13 Arreglo experimental completo.....	42
Figura 3.14 Picnómetro.....	45
Figura 4.1 Muestra de lodos.....	50
Figura 4.2 Superficie de respuesta Sb en lodos.....	55
Figura 4.3 Análisis bivariado de contenido de Ag en lodos.....	56
Figura 4.4 Análisis bivariado de contenido de Cu en lodos.....	57
Figura 4.5 Análisis bivariado de contenido de As en lodos.....	58
Figura 4.6 Análisis bivariado de contenido de Bi en lodos.....	59
Figura 4.7 Análisis bivariado de contenido de Pb en lodos.....	60
Figura 4.8 Análisis bivariado de contenido de Se en lodos.....	61
Figura 4.9 Análisis bivariado de densidad en lodos.....	63
Figura 4.10 Análisis bivariado de tamaño de partícula en lodos.....	64
Figura 4.11 Difractograma lodo de prueba 1.....	65
Figura 4.12 Microscopía lodo de prueba 1.....	67
Figura 4.13 Superficie de respuesta de eficiencia de corriente.....	73
Figura 4.14 Análisis bivariado de contenido de Ag en cátodo de cobre.....	74

Figura 4.15	Análisis bivariado de contenido de As en cátodo de cobre.....	75
Figura 4.16	Análisis bivariado de contenido de Sb en cátodo de cobre.....	76
Figura 4.17	Análisis bivariado de contenido de Bi en cátodo de cobre.....	77
Figura 4.18	Análisis bivariado de contenido de Se+Te+Bi en cátodo de cobre.....	78

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Concentraciones de impurezas en un electrolito industrial	10
Tabla 2.2 Condiciones de operación en electrorefinación industrial.....	11
Tabla 2.3 Impurezas en cátodo de cobre	13
Tabla 2.4 Límite de impurezas ASTM	14
Tabla 2.5 Publicaciones relevantes	18
Tabla 3.1 Niveles de variables	35
Tabla 3.2 Orden aleatorio utilizado	36
Tabla 3.3 Condiciones de operación experimentales	40
Tabla 4.1 Análisis químico de ánodos	48
Tabla 4.2 Análisis químico de electrolito.....	49
Tabla 4.3 Análisis químico de lodos	51
Tabla 4.4 Análisis estadístico Sb en lodos	53
Tabla 4.5 Comprobación de modelo Sb en lodos.....	54
Tabla 4.6 Densidad y tamaño de partícula de lodos	62
Tabla 4.7 Resumen de difractogramas de lodos.....	66
Tabla 4.8 Análisis químico de cátodo de cobre	69
Tabla 4.9 Eficiencia de corriente	70
Tabla 4.10 Análisis estadístico Eficiencia de corriente	71
Tabla 4.11 Comprobación de modelo Eficiencia de corriente	72
Tabla 4.12 Resumen de resultados	81

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Aproximadamente 80% de la producción mundial de cobre se obtiene a partir de minerales Cu-Fe-S. La extracción de cobre a partir de estos minerales se lleva a cabo por la vía pirometalúrgica, en la Figura 1 se muestra el diagrama del proceso (Davenport et al., 2002). Se observa que después del moldeo de placas anódicas se obtiene cobre con aproximadamente 99.5% de pureza. Sin embargo, el cobre requiere una pureza de por lo menos 99.99% para no afectar las propiedades del metal y ser utilizado en la construcción de cables de alimentación eléctrica, componentes esenciales de generadores de energía, motores, transformadores, circuitos electrónicos, tuberías, trenes y transportes de última generación, etc., por lo cual es necesario eliminar algunas impurezas solubles tales como As, Sb, Bi y otras impurezas insolubles como Au, Ag, Se y Te que están presentes en el producto intermedio de cobre. Esta eliminación de impurezas se lleva a cabo mediante refinación electrolítica o electrorefinación de cobre.

Las impurezas de arsénico, antimonio y bismuto son disueltas con el cobre, del ánodo al electrolito (Schuize, 1972). Se sabe que parte de las impurezas disueltas se pueden precipitar espontáneamente del electrolito a los lodos anódicos durante la electrorefinación (Wang et al., 2003) o formar lodos flotantes, que pueden después ser atrapados en el cátodo de cobre. Por lo tanto, si el electrolito no es purgado del circuito para su purificación, las impurezas pueden acumularse gradualmente en él, lo cual resulta en una variedad de problemas como: contaminación de los cátodos y pasivación de los ánodos (Schuize, 1972).

La contaminación de los cátodos debida a la presencia de las impurezas de arsénico, antimonio y bismuto debe ser controlada, por lo tanto una opción para prevenir el problema es el control de las impurezas en el electrolito de cobre.

El arsénico promueve la formación de arsenato antimonatos en los lodos anódicos y disminuye simultáneamente la formación de lodos flotantes. La formación de arsenato antimonatos es una de las etapas controlantes de la coprecipitación, a concentraciones mayores a 6g/L se promueve la formación de arsenato antimonatos y se deprime la formación de lodos flotantes de manera simultánea (Wang et al., 2011b). Operaciones comerciales encontraron que cuando la concentración de arsénico es menor a 5g/L, la cantidad de lodos flotantes formada en el electrolito de cobre aumenta (Noguchi et al., 1990). Los lodos flotantes son perjudiciales para la calidad del cátodo de cobre, ya que su componente esencial es hidrolizante de antimonio, el cual es buen adsorbente de las impurezas de arsénico, antimonio y bismuto en el electrolito de cobre (Wang. et al., 2003).

La composición del electrolito en refinerías modernas de cobre tiene concentraciones de ácido sulfúrico entre 170-200 g/L (Davenport et al., 2002) y concentraciones de arsénico entre 0.01-24 g/L.

Con base en esta información, el presente trabajo tiene como objetivo principal determinar las concentraciones adecuadas de arsénico y acidez en el electrolito de cobre para controlar la generación de lodos anódicos y mejorar la calidad del cobre producido durante la refinación electrolítica.

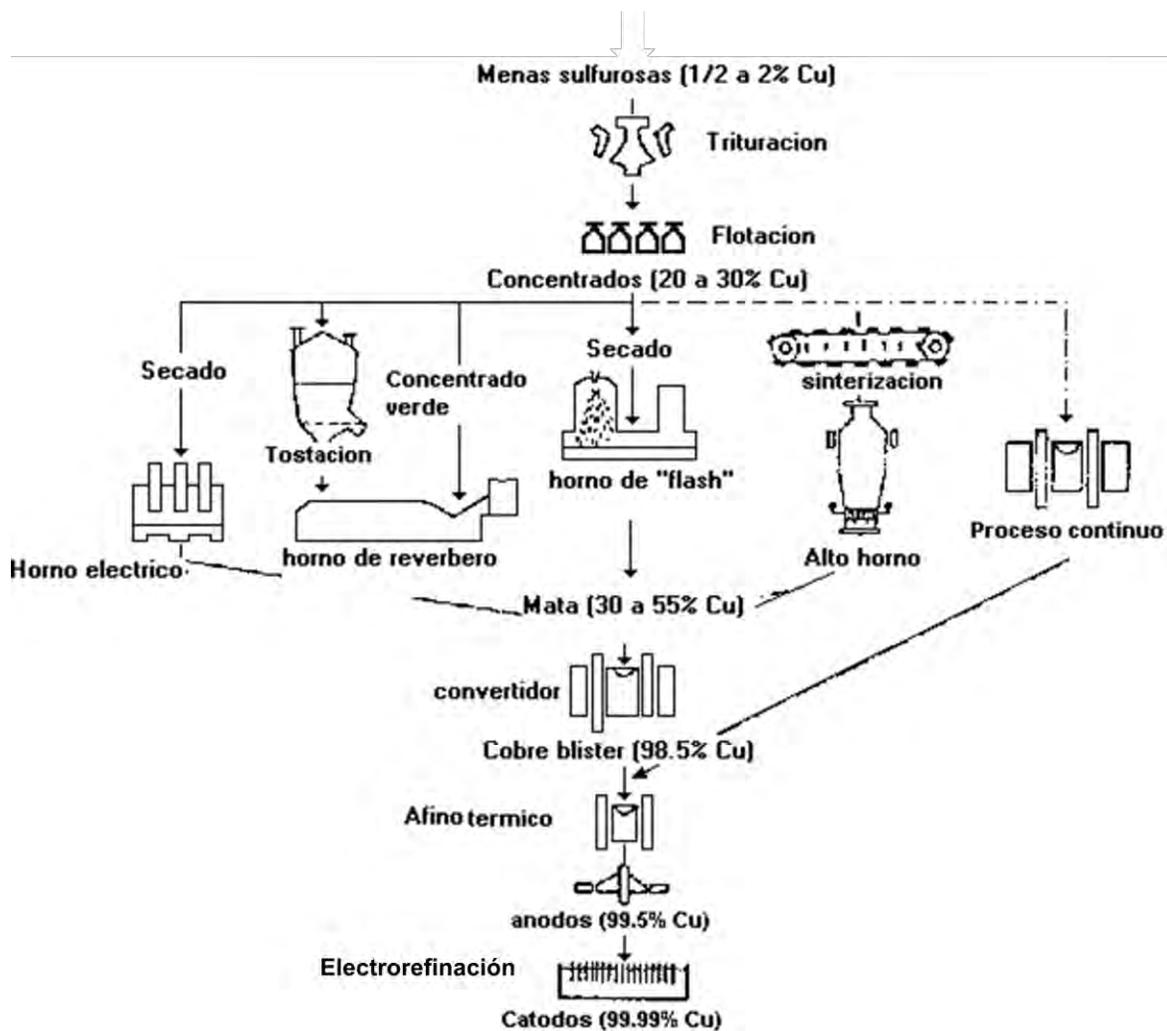


Figura 1 Diagrama del proceso para obtención de cobre a partir de minerales sulfurados. Adaptación de Davenport et al., 2002

1.1 Justificación

La contaminación de los cátodos debida a la presencia de las impurezas de arsénico, antimonio y bismuto genera pérdidas económicas significativas, por lo tanto una opción para prevenir el problema es el control de las impurezas en el electrolito de cobre.

1.2 Objetivo General

Determinar los efectos de las concentraciones de arsénico y ácido sulfúrico sobre las características fisicoquímicas de los lodos en la refinación electrolítica del cobre.

1.3 Objetivos Específicos

- Caracterizar químicamente muestras iniciales de cobre anódico y electrolito.
- Determinar el efecto de la concentración de arsénico en la composición de los lodos producidos en la experimentación y establecer la concentración de arsénico para minimizar la contaminación del cátodo de cobre.
- Determinar el efecto de la concentración del ácido sulfúrico en la composición de los lodos producidos en la experimentación y establecer la concentración de ácido sulfúrico para minimizar la contaminación del cátodo de cobre.
- Caracterizar química y mineralógicamente muestras de lodos generados en la experimentación.
- Caracterizar químicamente muestras de los cátodos de cobre generados en la experimentación.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Generalidades

El cobre se localiza en el grupo 11 del período 4 de la tabla periódica de acuerdo al sistema recomendado por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 2014) y es considerado un metal de transición. Una de las propiedades que lo caracteriza es ser el segundo mejor conductor de la electricidad, esto gracias a sus propiedades como alta conductividad, ductilidad y maleabilidad. Además forma parte de una gran cantidad de aleaciones que permiten mejorar sus propiedades mecánicas y es reciclable. Por lo anterior es considerado el tercer metal más utilizado en el mundo.

El 80% de cobre se obtiene a partir de minerales sulfurados procesados por pirometalurgia y el resto de minerales oxidados por hidrometalurgia. Los yacimientos de estos minerales son de muy pobre ley o baja concentración de cobre, por esta causa muchas fases de su producción tienen como objetivo eliminar impurezas. Es importante mencionar que la electrorefinación es una fase determinante en la calidad del cobre producido por pirometalurgia.

En el reporte de la situación de la minería en México en 2014, la Cámara Minera de México reportó una producción anual aproximada de 18.7 millones de toneladas de cobre a nivel mundial. En México la producción general de cobre en el 2014 fue de aproximadamente 515 mil toneladas, siendo el estado de Sonora el principal productor con una participación del 78.4% (Cámara Minera de México, 2014). Estadísticas que concuerdan con la información del Instituto Nacional de Estadística y Geografía.

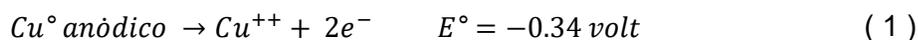
Los usos principales del cobre según la Asociación Internacional del Cobre (ICA) durante el 2014 fueron en equipamiento, seguido de la construcción de edificios e infraestructura. Algunas de las nuevas aplicaciones para este metal son el desarrollo de superficies de contacto

antimicrobianas, latón sin plomo, intercambiadores de calor y alta tecnología con uso de alambres y conexiones de cobre. Conocido como el metal no precioso que mejor conduce la electricidad, las aplicaciones más comunes del cobre son en el área eléctrica, en cables de alto poder, transformadores, motores, etc. También se utiliza en electrónica y comunicaciones como parte de chips y circuitos. En la construcción lo encontramos en tuberías y válvulas. Actualmente el cobre aumenta su presencia en los transportes de nueva generación y nuevos productos.

Se observa que la utilización de cobre elemental de alta pureza es indispensable y sigue en aumento, por lo tanto, las mejoras en su producción, específicamente en la electrorefinación de este material son de gran importancia desde cualquier enfoque.

2.2 Electrorefinación de Cobre

La electrorefinación o refinación electrolítica de cobre es un subproceso o fase dentro de la extracción de cobre por vía pirometalúrgica. La electrorefinación de cobre conlleva una disolución, llevada a cabo electroquímicamente, de placas de cobre impuro llamadas ánodos sumergidas en un electrolito de $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ y una electrodeposición selectiva del cobre puro disuelto, sin las impurezas del ánodo, en el cátodo de cobre. La finalidad de la electrorefinación es esencialmente producir cobre sin impurezas perjudiciales y separar las impurezas de valor como el oro y la plata del cobre para su posterior recuperación como subproducto (Davenport et al., 2002). Los principios de la electrorefinación de cobre son aplicar un potencial eléctrico entre el cobre anódico y el metal catódico que se encuentran sumergidos en un baño electrolítico de $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ causando la disolución del cobre anódico en el electrolito produciendo cationes de cobre y electrones, llevándose a cabo una reacción de oxidación en la superficie de las placas anódicas:



Y los electrones producidos son conducidos al cátodo de cobre a través de un circuito externo que suministra la corriente. Los cationes de cobre Cu^{++} en el electrolito migran al cátodo por convección y difusión. Los electrones y los iones de cobre son recombinados en la superficie del cátodo de cobre, llevándose a cabo una reacción de reducción en la superficie de las placas catódicas, para generar cobre metálico con menos impurezas:



Lo anterior se muestra en la Figura 2.1 y se lleva a cabo a un potencial teórico de 0 volts. En la práctica, se aplica un potencial para superar la resistencia al flujo de corriente. Pequeños sobrevoltajes deben ser aplicados al ánodo y cátodo de cobre, en la industria los potenciales son aproximadamente de -0.03 volts.

Es importante mencionar que las impurezas que precipitan forman lodos o barros anódicos, los cuales son retirados al término del proceso.

En la Figura 2.2 se muestra a la izquierda el diseño comercial de las placas de cobre impuro llamadas ánodos con un peso aproximado de 300 a 400 kilos y un espesor (0.04-0.05m.), proporcionando un área de trabajo de $1m^2$. A la derecha las placas de acero inoxidable llamadas cátodos permanentes con la misma área de trabajo y un espesor (0.001-0.003m.).

La solución o electrolito de cobre sirve como medio para poder llevar a cabo las reacciones químicas, en la Tabla 2.1 se describen las concentraciones de sus principales componentes como cobre, ácido sulfúrico, aditivos e impurezas. La temperatura del electrolito recomendada es 60 a 65°C (Moats et al., 2012), con un flujo de $0.02m^3/min$. (Davenport et al., 2002).

La electrorefinación del cobre se realiza a nivel comercial con diferentes capacidades de producción, dependiendo de manera importante del número y dimensiones de las celdas electrolíticas que permitirán un número fijo de placas. Los lodos anódicos producidos son posteriormente tratados para la recuperación principalmente de metales preciosos.

Algunas condiciones de operación en diferentes refinerías se muestran en la Tabla 2.2 y como se puede apreciar, los valores de los parámetros cambian según la refinería, se sabe que se pueden dar variaciones aún en una misma refinería durante la operación.

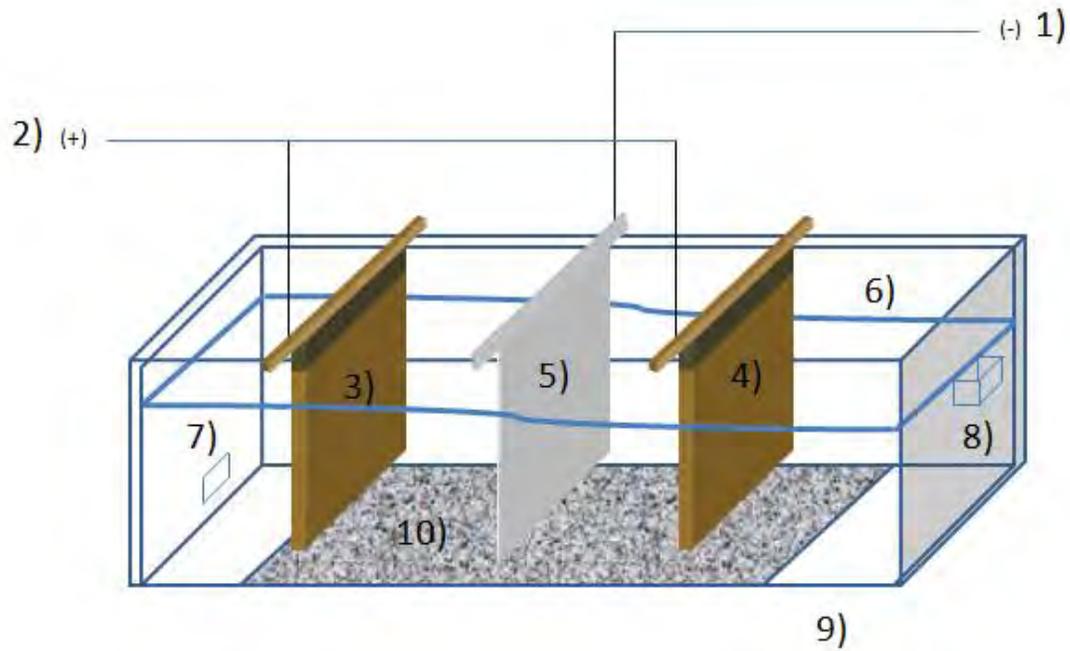


Figura 2.1 Diagrama de electrorefinación de cobre. 1) y 2) Conexión eléctrica, 3) y 4) Ánodos de cobre impuro, 5) Cátodo permanente de acero inoxidable, 6) Nivel de electrolito, 7) Entrada de electrolito, 8) Rebosadero o salida de electrolito, 9) Celda electrolítica y 10) Lodo anódico

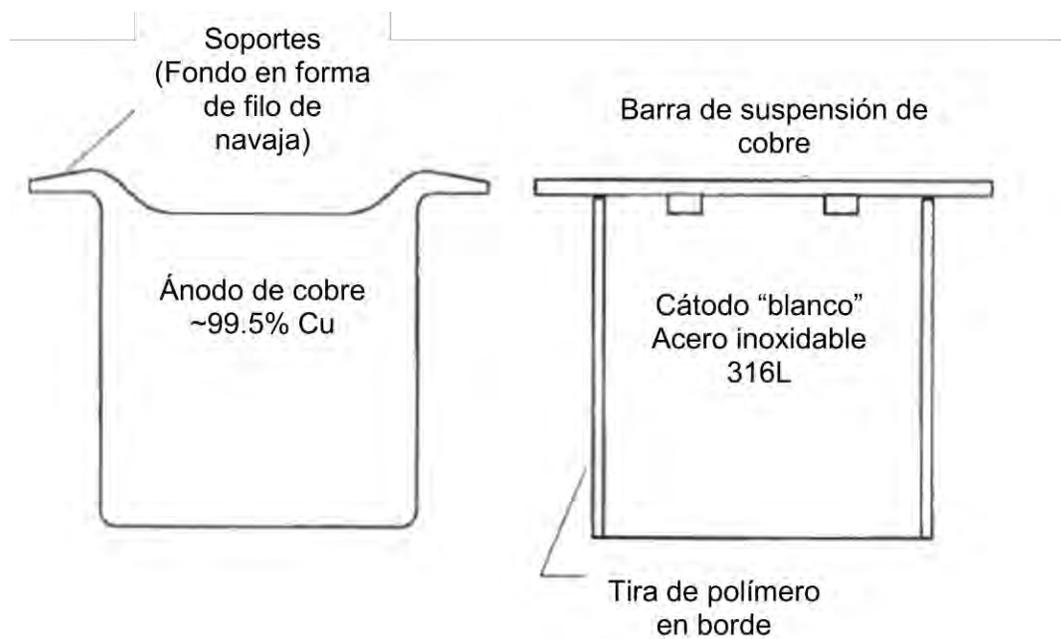


Figura 2.2 Diseño comercial de ánodos de cobre y cátodos permanentes de acero inoxidable.

(*Davenport et al., 2002*)

Tabla 2.1 Concentraciones de impurezas en un electrolito industrial (Kg/m³).
(*Davenport et al., 2002*)

Componentes	Concentración
Cu	40-50
H ₂ SO ₄	150-200
Cl	0.02-0.05
Goma	0.0001-0.001
Tiourea	0.0001-0.0005
	Límites superiores
Ni	25
As	20
Fe	2
Sb	0.7
Bi	0.6

Tabla 2.2 Condiciones de operación en electrorefinación industrial.
(*Davenport et al., 2002*)

Condición	Referencia	
	Caraiba Metals Brazil	Union Miniere Pirdop Bulgaria
Electrolito		
Temp.Entrada(°C)	65	63
Temp.Salida(°C)	63	59
Flujo(m ³ /min)	0.026	0.016
Energía		
Densidad de corriente (A/m ³)	281	257

2.3 Impurezas

Durante la electrorefinación del cobre se sabe que existen impurezas como arsénico, antimonio y bismuto que pueden causar contaminación en los cátodos de cobre y reducir la pureza de estas placas por oclusión de electrolito o depósito de lodos, causando pérdidas económicas significativas.

Existe basta literatura sobre efectos de la concentración de arsénico y ácido sulfúrico en el electrolito de cobre durante la electrorefinación, a continuación describo brevemente algunas aportaciones.

Biswas y col. (1980) aportan información detallada sobre la refinación electrolítica de cobre. Parte importante en su colaboración es que As, Sb y Bi son solubles en el electrolito de cobre y pueden contaminar el cátodo producto como electrolito ocluido. El Se, Te y S están presentes en los lodos y son insolubles en el electrolito, ocasionando contaminación del cátodo de cobre por lodos ocluidos, por lo que es recomendable controlar estas impurezas para evitar la contaminación del cátodo durante la refinación electrolítica. En la Tabla 2.3 se muestran las concentraciones de impurezas para el cobre catódico o puro. En la Tabla 2.4 se observan los límites de impurezas establecidos en la norma ASTM B115 de la American Society for Testing Materials (ASTM) para cobre catódico grado A con 99.99% de pureza (American Society for Testing Materials, 2014). Es importante resaltar que las refinerías de cobre deben producir cobre catódico de calidad grado A o London Metal Exchange (LME).

Tabla 2.3 Concentraciones de impurezas en cátodo de cobre industrial (%).
(*Davenport et al., 2002*)

Elemento	Cátodo de cobre
Au	Rastro
Ag	0.0016
Cu	99.99
As	0.0001
Sb	0.001
Bi	0.0001
Te	0.0001
Se	0.0001
Pb	0.0005

Tabla 2.4 Límites de concentración de impurezas en cátodo de cobre establecidas en la Norma ASTM B115 (ppm).

Elemento	Cátodo de Cobre
Ag	25
As	5
Sb	4
Bi*	1
Te*	2
Se*	2
Pb	10
Fe	10
Ni	5
O	200

* Σ Grupo < 3

Free (2000) en su estudio indica que el arsénico es beneficioso para la eficacia de la corriente y la reducción de finas partículas de lodos. La presencia de importantes cantidades de estas, disminuye la eficiencia de corriente y aumenta los niveles de impureza del cátodo. Deben mantenerse altos niveles de arsénico y bajos niveles de plomo para lograr una alta eficiencia energética y alta pureza de los cátodos producto. Minimizando el azufre del ánodo también se mejora el rendimiento en la electrorefinación.

Wang y col. (2003) reportan que el volumen de electrolito purgado para purificación por tonelada de cobre producido puede variar de una refinería a otra. Aún más, el volumen de purga puede variar en una misma refinería debido a diferentes condiciones de operación, lo cual indica que el grado de coprecipitación de arsénico, antimonio y bismuto varía con las condiciones de operación.

Chen y col. (2005) publican que en la refinería de La Caridad se añade Pb a los ánodos de cobre para controlar el Bi en el electrolito y el Sb del electrolito es controlado mediante la concentración de As y el purgado del electrolito. También concluyeron que a una alta concentración de As se promueve la precipitación de Sb, por lo tanto se reduce la concentración de Sb del electrolito. Aunque muchas refinerías de cobre que tienen un alto contenido de Pb en sus ánodos reportan bajas concentraciones de Bi en el electrolito, el mecanismo por el cual esto ocurre no es obvio.

Z. Mubarak y col. (2005) aportan que la calidad del cátodo producto empeora por el aumento de partículas sólidas en el electrolito. La presencia de estas facilita la formación de granos gruesos que inducen el crecimiento de las dendritas. Para minimizar la posibilidad de crecimiento de dendritas en el cátodo inducida por inclusiones sólidas se recomienda el uso de sílice mejor que el sulfato de bario durante el moldeo de ánodos. Ag, Pb, Se, Te y sulfato de bario son la parte principal de los lodos anódicos que tiende a quedar atrapados en la deposición catódica e inducir el crecimiento de dendritas. En presencia de lodos flotantes, el tamaño de partícula es decisivo así como la composición química de estos en la formación de dendritas.

Wang y col. (2006) refieren que durante la electrorefinación del cobre, el arsénico, antimonio y bismuto depositado dentro de los lodos anódicos desde el electrolito está predominantemente en forma de arsenato antimonatos.

Wenzl (2007) propone que la calidad física de los ánodos se determina en el proceso de fundición y las condiciones de enfriamiento del ánodo. Se debe buscar optimizar el fundido del ánodo para producir piezas homogéneas y de grano grueso que permitan la disolución homogénea durante la electrorefinación y se evite el aumento de la pasivación debido a granos finos en el ánodo.

Wenzl y col. (2007) reportan que la calidad química y física de los ánodos es fundamental para tener una buena electrorefinación y evitar efectos como pasivación del ánodo (contenido de Ag, Se, Ni y bajo As), formación de dendritas (bajo contenido de As), baja calidad de cátodo producto, pobres propiedades de conductividad eléctrica del electrolito (presencia de Ni) y propiedades alteradas de los lodos anódicos.

Wang y col. (2011a) han demostrado que la coprecipitación de arsénico, antimonio y bismuto puede mejorarse al utilizar concentraciones de arsénico mayores a 7g/L en el electrolito.

Wang y col. (2011b) demostraron que el arsénico juega un papel muy importante en la homogénea precipitación de las impurezas de arsénico, antimonio y bismuto del electrolito de cobre. En concentraciones adecuadas de arsénico se promueve la precipitación de arsenato antimonatos, que es la manera más eficiente de prevenir la formación de lodos flotantes.

Zhou y col. (2011) divulgan que la tasa de reducción del arsénico disminuye con el aumento de la temperatura de la reacción y la concentración de ácido sulfúrico, pero incrementa con el tiempo de reacción y la tasa de flujo de SO₂. También cuando el As tiene concentraciones de 5.7 g/L en el electrolito de cobre, la tasa de reducción de As puede alcanzar el 92% bajo condiciones apropiadas de reacción como: temperatura de 65°C, concentraciones de ácido sulfúrico de 203 g/L y de Cu de 80 g/L, tiempo de reacción de 2 horas y una tasa de flujo de SO₂ de 200 mL/min. La tasa de reducción de arsénico se reduce 70% cuando la concentración de ácido sulfúrico aumenta a 500g/L.

En un reporte interno de la refinería de cobre del complejo metalúrgico La Caridad de Mexicana de Cobre (2012) las condiciones de operación especificadas son concentraciones de ácido sulfúrico de 140 g/L y arsénico alrededor de 7 g/L. Operando en estas condiciones se produce una fracción significativa de cátodos contaminados, lo cual se traduce en un aumento de los costos por reprocesamiento y manejo de inventario.

Moats y col. (2012) refiere que en el electrolito el As(III) se oxida a As(V) debido al oxígeno disuelto y que el arsénico se ha convertido en un parámetro de control importante para minimizar antimonio y bismuto en el electrolito.

Conociendo esta información, en este trabajo se prueban diferentes concentraciones de arsénico y ácido sulfúrico en el electrolito, para determinar sus efectos en la generación de lodos anódicos y por lo tanto el control de las impurezas.

En la Tabla 2.5 se presenta un resumen de las publicaciones más relevantes sobre el control de impurezas en la electrorefinación del cobre, concentraciones recomendadas de arsénico y ácido sulfúrico. En la mayoría de los estudios reportados se trabaja con soluciones sintéticas o arreglos experimentales de dos placas por celda, cantidades de cobre y solución muy pequeñas. En este estudio se trabajó con varias placas fundidas siguiendo el mismo proceso que se utiliza a nivel industrial, generando un arreglo experimental con materiales y soluciones industriales.

Tabla 2.5 Publicaciones relevantes sobre control de impurezas, concentraciones de arsénico y ácido sulfúrico en la electrorefinación del cobre.

Contribución principal	Referencia
Impurezas solubles e insolubles. Concentraciones de impurezas en cátodos.	Biswas y col. 1980
Altos niveles de As son benéficos para pureza de cátodos.	Free 2000
Añadir Pb a los ánodos para controlar Bi y Sb en electrolito.	Chen y col. 2005
Baja la calidad del cátodo con aumento de partículas sólidas en electrolito.	Mubarok y col. 2006
As, Sb y Bi depositado en lodos en forma de arsenato antimonatos.	Wang y col. 2011a
Importancia de As en la homogénea precipitación de As, Sb y Bi en electrolito.	Wang y col. 2011b
Tasa de reducción de As se reduce con $[H_2SO_4]$ altas en electrolito.	Zhou y col. 2011
As (III) se oxida a As(V) y As total es parámetro de control de disminución de Sb y Bi en electrolito.	Moats y col. 2012

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Materiales

En la electrorefinación de cobre parte de los materiales principales son los electrodos o placas de ánodos y cátodos, la solución o electrolito y los aditivos. En este trabajo de investigación se utilizó material proveniente de la refinería “La Caridad” de Mexicana de Cobre ubicada en Nacozari, Sonora. Adelante se detalla cada uno de estos materiales.

Para modificar la concentración de arsénico en el electrolito se usó trióxido de arsénico en polvo de alta pureza proporcionado por la refinería y lentejas de hidróxido de sodio marca Meyer grado reactivo. El ácido sulfúrico que se utilizó para modificar acidez, así como soluciones para determinación de acidez fueron marca Fermont grado reactivo.

Otra parte muy importante es la celda electrolítica con dimensiones internas 20cm largo, 19cm ancho y 20cm profundidad; considerando que su contenido fue electrolito ácido caliente y que tendría que soportar cerca de 8Kg de electrodos, la celda se fabricó con placa de acrílico transparente de 9.5mm de espesor. En la Figura 3.1 se muestra el diseño de la celda. La forma y dimensiones fueron en su mayoría escaladas de una celda industrial. El diseño permitió el uso de cuatro ánodos y tres cátodos permanentes con una separación entre placas de 2cm como se recomienda para respetar una distancia aproximada de 5cm entre el centro de un ánodo industrial y el centro de su cátodo (Davenport et al., 2002). Los detalles de la canaleta de alimentación para generar flujo laminar evitando turbulencia en la entrada del electrolito a la celda y el rebosadero son similares en la industria. Se fabricó una tapa que ayudó a mantener la temperatura en la celda y evitó pérdidas significativas por evaporación en el electrolito. En la Figura 3.2 se muestra la celda experimental.

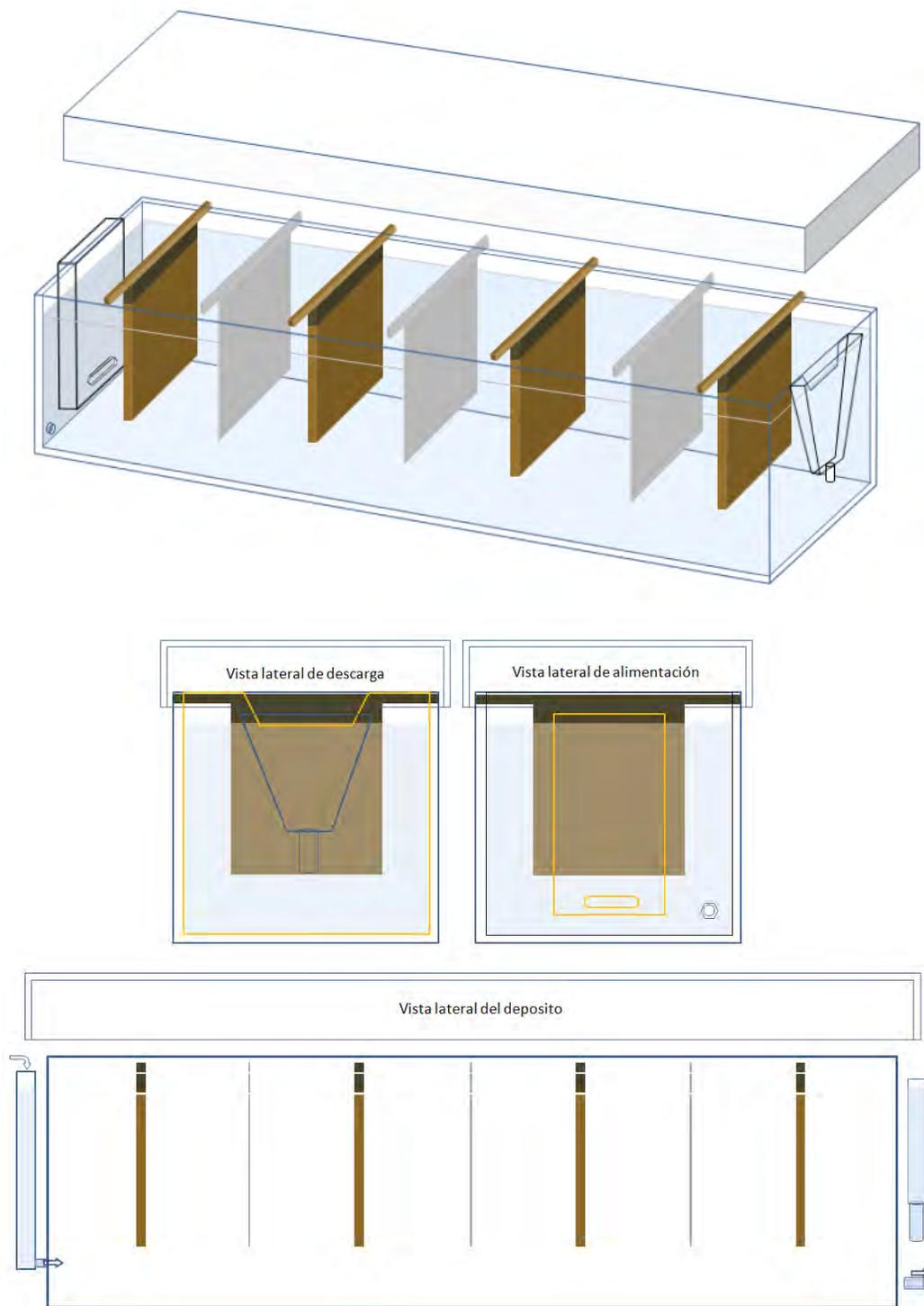


Figura 3.1 Diseño de celda experimental

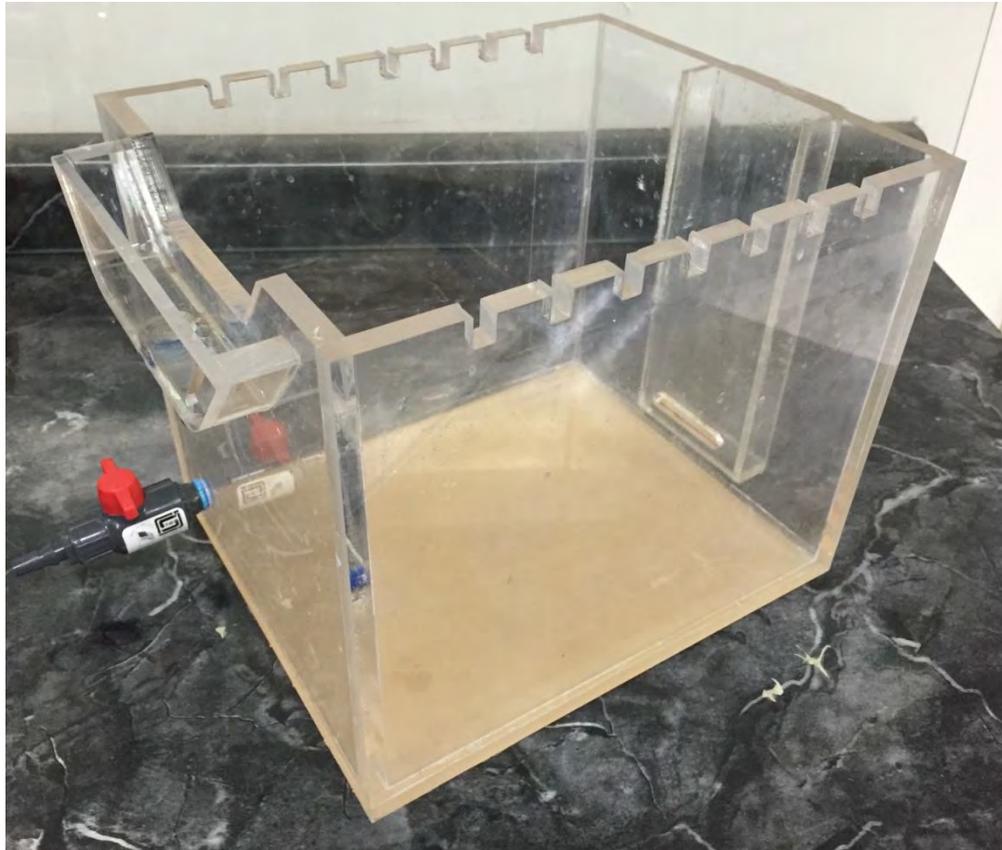


Figura 3.2 Celda experimental

Para los ánodos de cobre se fabricó un molde para producir placas anódicas de cobre de dimensiones necesarias para el arreglo experimental. En el área de fundición de la refinería “La Caridad” se realizó el moldeo de 48 ánodos de cobre con medidas promedio de 17.50X15cm y 2200gr. Sabemos que ánodos de diferentes orígenes tienen composiciones químicas diferentes (Balachandran et al., 1999). Para tener una composición química muy similar en las placas experimentales se utilizó el mismo lote de cobre. En la Figura 3.3 se muestran las dimensiones de los ánodos, el molde que se usó y una placa anódica. Después de recibir los ánodos, se enjuagaron en una solución débil de ácido sulfúrico y se les dejó reposar 15 minutos. Posteriormente fueron cepillados y enjuagados con agua. Como observación importante, la cara inferior que estuvo en contacto con el molde donde se le aplicó la lechada de barita, se considera la más estable. Con respecto a la cara superior, se formó una película de polvo de cobre que se eliminó durante el cepillado y enjuagado. Posteriormente se rectificó las orejas para una mejor verticalidad en la celda experimental.

Para los cátodos de acero inoxidable se cortó un “cátodo permanente” industrial usado. Este tipo de cátodo es una de tantas mejoras en la refinación electrolítica de cobre (Balachandran et al., 1999), el material del electrodo es acero inoxidable 316L que se utilizó para obtener placa con las especificaciones de la industria (Davenport et al., 2002). Los cátodos obtenidos fueron nueve con dimensiones promedio de 17.50X15cm y 645gr. En la Figura 3.4 se muestra un cátodo y su diseño. Estas placas son de uso permanente, por lo tanto, se reutilizaron en diferentes pruebas. Antes de cada prueba se pulió la superficie de trabajo con una lija fina para evitar residuos y se lavó con agua. Además se les colocó una canaleta de plástico resistente y cinta de aislar como se muestra en la Figura 3.5 para evitar depósito de cobre en las orillas de la placa y facilitar el desprendimiento del depósito de cobre (Davenport et al., 2002).

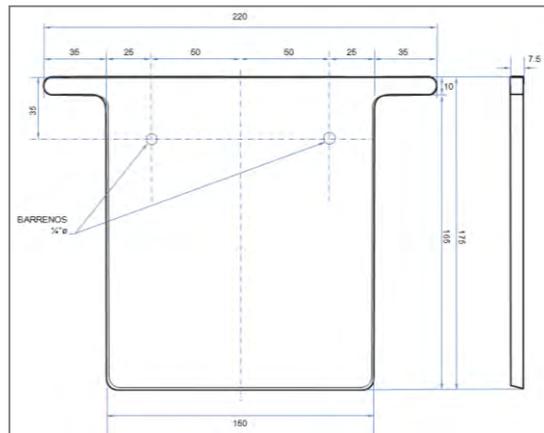


Figura 3.3 Dimensiones de ánodos, molde y ánodo de cobre

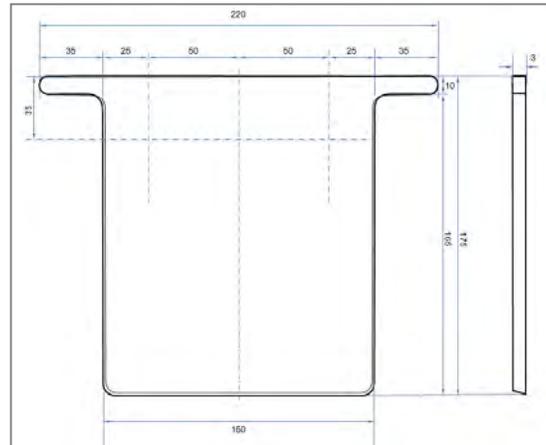


Figura 3.4 Diseño y cátodo de acero inoxidable

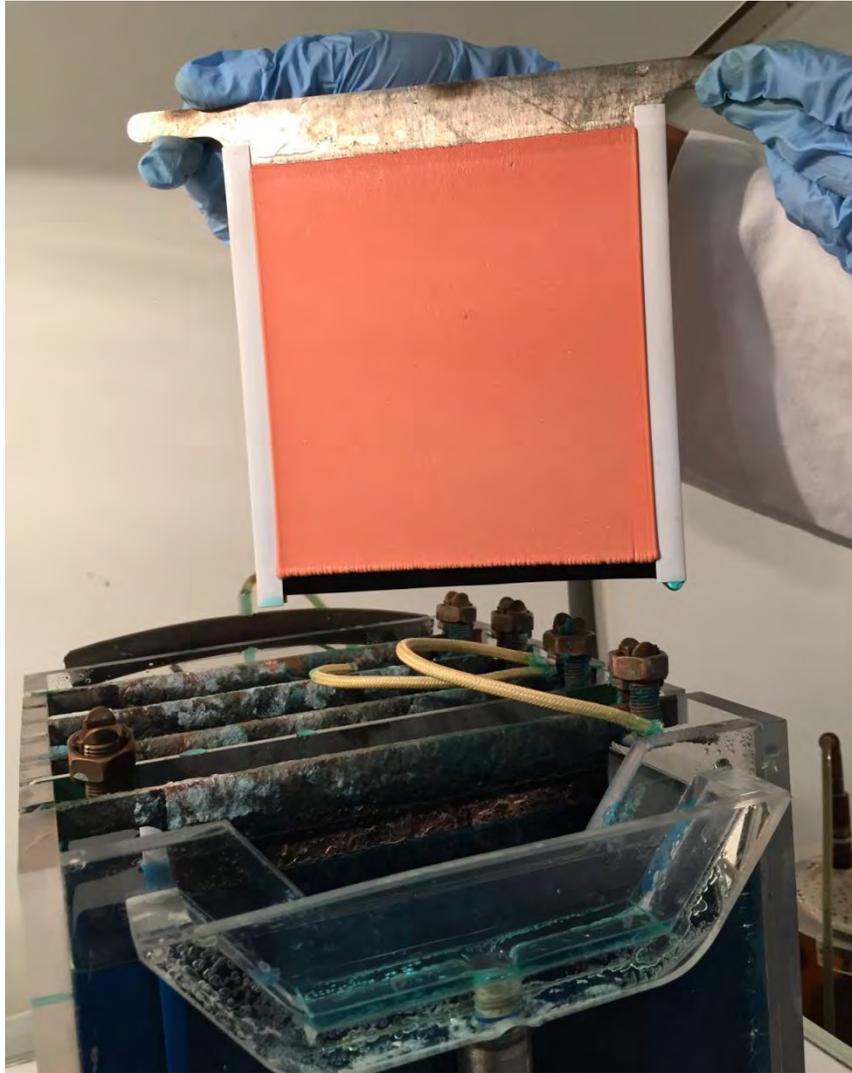


Figura 3.5 Cátodo de acero inoxidable con canaleta de plástico y cinta de aislar

El electrolito se tomó del sistema industrial de la refinería "La Caridad" y se almacenó en porrones de 25L para facilitar su manipulación. Se mantuvo a temperatura ambiente antes de su uso. El fondo de cada porrón no se utilizó para evitar cualquier precipitado. En la Figura 3.6 una muestra del electrolito. En promedio la solución fue 40g/L de cobre y 179g/L de H₂SO₄.

Sobre los aditivos, se usó tiourea, goma y cloruro de sodio obtenido del área de preparación de aditivos en la refinería "La Caridad". La utilización de aditivos tiene como objetivo ayudar a mejorar la calidad del depósito, para esto, algunos de los beneficios de su uso son refinación del grano de cobre depositado, inhibición de áreas muy electronegativas que producen futuras dendritas o espacios donde quede atrapado el electrolito, evitar posible disolución de plata, etc. (Balachandran et al., 1999). Los aditivos tiourea, goma, cloruro de sodio y avitone son comúnmente utilizados en la industria del cobre.

La Tiourea es uno de los compuestos más estudiados y utilizados como aditivo en la electrorefinación del cobre, siendo su principal uso como refinador del tamaño de grano. La goma ayuda en la formación de monocapas de baja rugosidad, obteniendo depósitos menos rugosos y con grano fino. Tanto la Tiourea como la goma son compuestos orgánicos que al paso del tiempo se degradan, por esto deben ser agregados continuamente al sistema. Se utilizó 65 gr/Ton Cu de Tiourea y 75 gr/Ton Cu de goma. El uso del cloruro de sodio es para introducir el ion cloruro que tiene un efecto polarizante en la deposición del cobre y permite menores tamaños de grano de cobre depositado. Se adicionó 0.030gr/m³ de Cl a la concentración inicial de 0.035 gr/m³ de Cl que contenía el electrolito.

Se debe tener en cuenta que los aditivos también se consumen al incorporarse al depósito y por adsorción en los lodos anódicos. En esta investigación no se utilizó avitone. En la Figura 3.7 se muestran los aditivos y depósitos de pruebas preliminares sin aditivos.

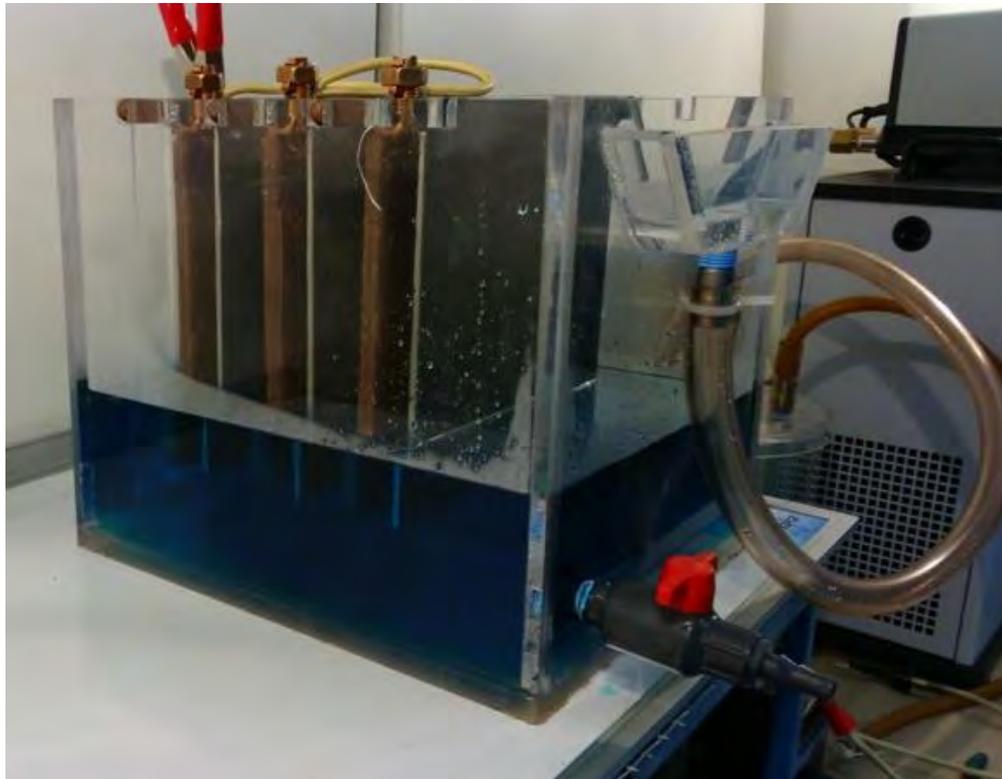


Figura 3.6 Electrolito en celda



Figura 3.7 Aditivos y depósitos sin aditivos. Arriba: aditivos NaCl, tiourea y goma. Abajo: depósitos de pruebas preliminares sin aditivos

3.2 Equipo

Se utilizó un vaso de doble chaqueta para mantener tres litros de solución a temperatura deseada y recircularlos.

Para mantener la temperatura en el vaso, se usó un termocirculador VWR modelo AP7LR-20 con capacidad de siete litros. En este equipo se mantuvo circulando agua y anticongelante en la misma proporción, esto evitó pérdidas por evaporación y redujo tiempos de llenado continuo del líquido en el termocirculador.

Se utilizó una bomba peristáltica Cole-Parmer Instrument Company modelo 7557-02 con cabezal L16 y su controlador digital correspondiente para mantener el flujo del vaso a la celda. Este tipo de cabezal evitó la ruptura de manguera después de varias horas de uso continuo del equipo.

La energía se suministró de una fuente de poder Kenwood modelo PD18-30D con lector digital de corriente directa y voltaje, esto permitió fijar la densidad de corriente necesaria.

La temperatura se verificó con termómetros VWR modelo 62344-916. En la Figura 3.8 se muestran los equipos en el arreglo experimental.

El equipo se adecuó a la fuente de poder existente, que fue una de las restricciones más importantes.

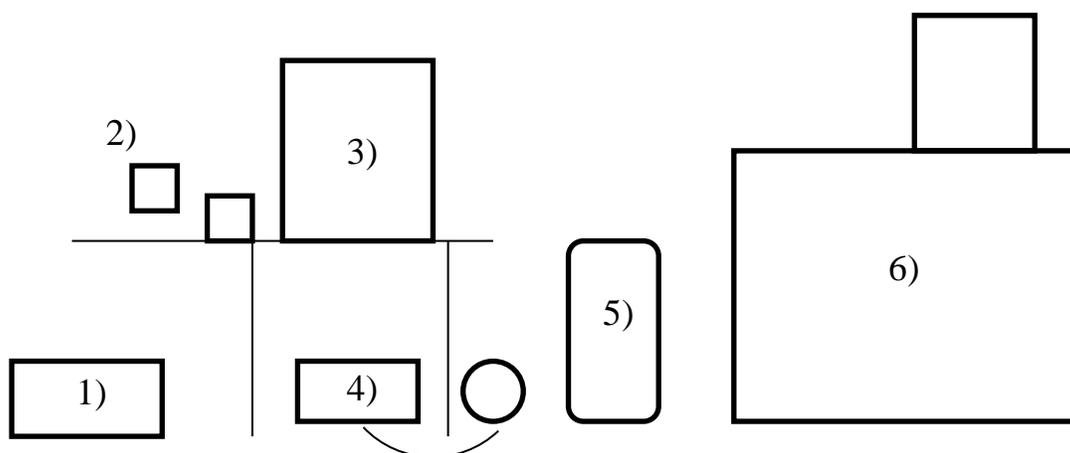


Figura 3.8 Equipos. 1) Fuente de poder, 2) Termómetros, 3) Celda electrolítica, 4) Bomba peristáltica y controlador
5) Vaso 6) Termocirculador

3.3 Métodos

La metodología a seguir en este trabajo de investigación se describe en la Figura 3.9 donde para la formulación del arreglo experimental se realizaron los cálculos necesarios tomando como referencia el diseño y condiciones de operación de la refinería “La Caridad”, con las restricciones del equipo y materiales. La construcción del arreglo experimental se adecuó a las instalaciones del laboratorio de materiales en la UNISON donde se realizó la experimentación. Los análisis químicos de ánodos, electrolito y cátodos producto se llevaron a cabo en el laboratorio central de la refinería “La Caridad”. La estrategia general de este trabajo permitió que el primer objetivo específico se completara después de la construcción del arreglo experimental y los demás al finalizar la caracterización y el análisis de resultados. Para los lodos, las pruebas de análisis termogravimétrico (ATG), análisis de tamaño de partícula y la determinación de la densidad se realizaron en la UNISON. El análisis químico, difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizó en las instalaciones de la UASLP. Se utilizó el software JMP como herramienta de análisis estadístico y se procedió a la interpretación de resultados. A continuación se detallan las etapas de la metodología.

3.3.1. Formulación, diseño y construcción del arreglo experimental

Se seleccionó una formulación del arreglo experimental tomando en cuenta aspectos de diseño de experimentos, materiales, equipo y las cantidades necesarias de muestra para los análisis y caracterización.

Se revisaron las opciones de diseño de experimentos que complementarían los materiales y equipo existente con los objetivos de la investigación. Tomando en cuenta que el diseño de experimentos es una herramienta estadística que nos permite utilizar el mínimo número de pruebas y determinar causa-efecto para diferentes condiciones en un experimento (Lazic Z.R. 2004), debido al costo de los materiales y la capacidad de los equipos disponibles, se seleccionó un diseño de experimentos $2^k + 2^k + n$, basado en un diseño de composición central completamente rotatable que se describe a continuación para los factores de concentración de arsénico y ácido sulfúrico en el electrolito.

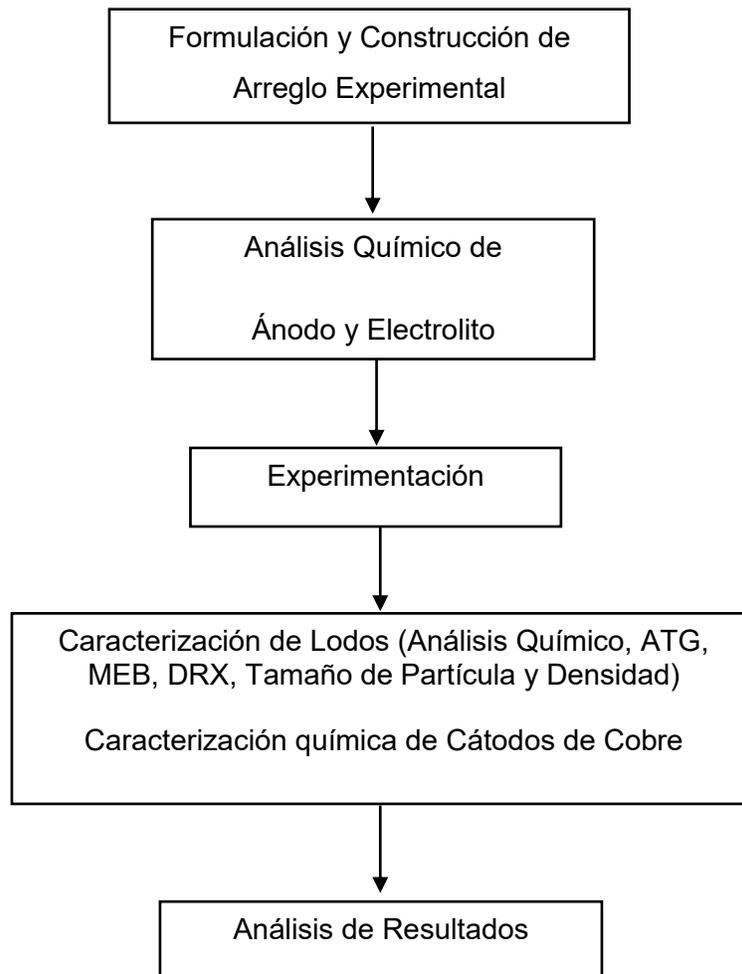


Figura 3.9 Secuencia de actividades

El diseño seleccionado contó con características de simetría que permitieron comparar un total de 11 experimentos con 5 niveles para cada factor. Se estudiaron dos factores, la concentración de As y de H_2SO_4 . En la Figura 3.10 se muestran las características del diseño de composición central rotatable para dos factores, donde se aprecia la simetría entre los puntos experimentales. Se destaca también que este diseño permitió probar los niveles altos, bajos y centrales de los factores, lo que permitió obtener un amplio panorama de comportamiento del experimento. En la Tabla 3.1 se describen los niveles para cada factor y en la Tabla 3.2 el orden aleatorio que se siguió. Para obtener resultados más confiables se ordenó aleatoriamente los 11 experimentos. Los experimentos 3,5 y 8 fueron las réplicas centrales del experimento. En cuanto a la concentración de arsénico en el electrolito, se tomó como nivel central 10.5g/L reportado como un valor deseable para promover la formación de arsenato antimonatos. El nivel bajo fue 7g/L, cantidad reportada como concentración inicial de la solución. El nivel más alto se obtuvo por simetría y los valores intermedios son proporcionados por el diseño de experimentos (Lazic Z.R., 2004). Para la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito se tomó como nivel central 209g/L. El nivel bajo fue 179g/L, cantidad reportada como concentración inicial de la solución. El nivel más alto se obtuvo por simetría y los valores intermedios son proporcionados por el diseño de experimentos.

En cada prueba se preparó la solución electrolítica modificando concentración de arsénico y después la acidez total de acuerdo a los Anexos A y B. Es importante resaltar que los niveles de acidez libre que corresponden a los niveles de acidez total utilizados estarían aproximadamente 66 unidades abajo debido a los contenidos principalmente de sulfato de cobre y sulfato de zinc. Por ejemplo para acidez total de 179g/L corresponde una acidez libre de 112.4g/L.

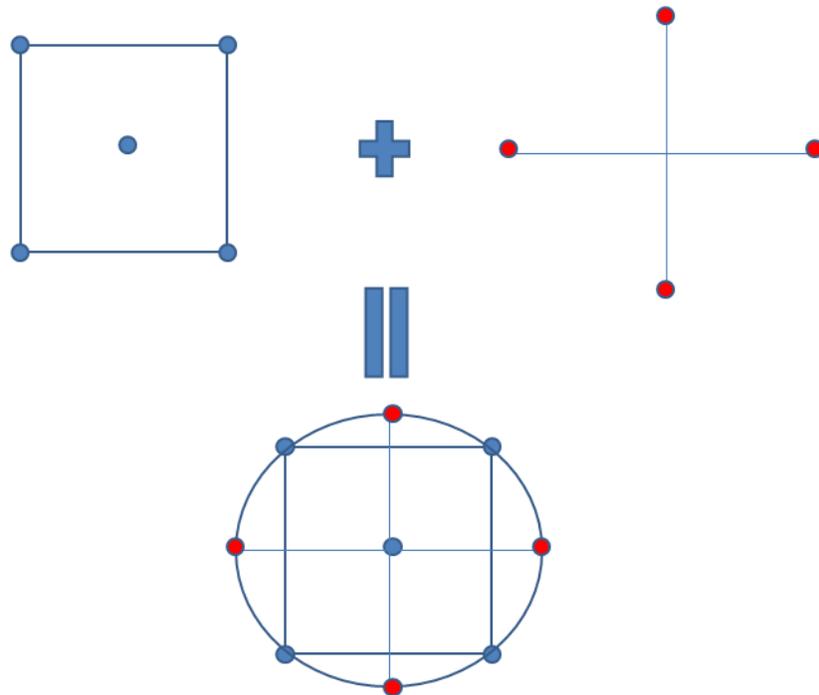


Figura 3.10 Diagrama de un diseño de experimentos de composición central completamente rotable para dos factores. (Lazic Z. R., 2004)

Tabla 3.1 Niveles de las variables utilizadas en el diseño de experimentos

Nivel	[As]	[H ₂ SO ₄]
1	7	179
2	8.03	188
3	10.5	209
4	12.97	230
5	14	239

Tabla 3.2 Orden aleatorio utilizado en la experimentación.

Experimento	[As]	[H ₂ SO ₄]
1	10.5	179
2	8.03	188
3	10.5	209
4	12.97	188
5	10.5	209
6	7	209
7	10.5	239
8	10.5	209
9	14	209
10	8.03	230
11	12.97	230

El arreglo experimental se diseñó para llevar a cabo electrorefinación de cobre a nivel laboratorio. Por seguridad la construcción del arreglo se ubicó dentro de una campana con extractor. En la Figura 3.11 se muestra el arreglo y se observa su ubicación en el Laboratorio de Materiales de la UNISON. La conexión eléctrica fue de la fuente de poder a las placas anódicas y catódicas por medio de cables y conectores de cobre en cada placa. Así se realizó el trabajo del “bus bar” y generador eléctrico que se utiliza a nivel industrial. Para el control de la temperatura del electrolito se utilizó termómetros ubicados en la entrada y salida de la celda, así como en el interior del vaso enchaquetado que sirvió como almacén para recircular la solución. Para el flujo del electrolito se usó una bomba peristáltica que envió electrolito del vaso a la celda. El controlador de la bomba fijó el flujo de alimentación de electrolito en la celda. El rebosadero permitió la salida del electrolito y su flujo de regreso al vaso por gravedad mediante una manguera y conectores de acero inoxidable.



Figura 3.11 Arreglo experimental

3.3.2. Análisis químico de ánodo y electrolito

Las concentraciones de los ánodos varían dependiendo del mineral de origen, así como la eficiencia de los procesos anteriores al moldeo del cobre blíster. Para el caso de nuestros ánodos es común encontrar As, Sb, Bi en 1500, 1000, 200 ppm; el contenido de Pb aproximadamente en 1000ppm. Se realizó el análisis elemental de los ánodos en el laboratorio central de la refinería “La Caridad”.

Cada refinería dependiendo de sus condiciones de operación determina la composición del electrolito. Para conocer la solución inicial se realizó: análisis del cobre y acidez por volumetría; para el resto de los elementos se usó análisis instrumental en el laboratorio central de la refinería “La Caridad”.

Se verificó la concentración de As antes de cada prueba mediante absorción atómica en el Laboratorio de Metrología de la Universidad de Sonora. Para realizar la lectura de As se tomó una muestra de 50mL del electrolito al inicio y final de cada experimento. Inicialmente se preparó una curva de calibración de As con matriz de H₂SO₄. Después se preparó dilución de cada muestra de acuerdo con el Anexo C y posteriormente se obtuvo la concentración de As en el electrolito.

También se midió la acidez antes de cada prueba siguiendo la metodología del Anexo B.

3.3.3. Experimentación

Las condiciones de operación se determinaron tomando como referencia la literatura y la operación actual en la refinería “La Caridad”. En la Tabla 3.3 se muestra el rango de temperatura que se usó, según lo reportado, una temperatura cercana a 65°C es lo recomendado (Davenport y col.2002). El flujo de electrolito en la celda a nivel industrial es de 25L/h, concordando con el flujo óptimo referenciado (Balachandral P.K. y col. 1999), se tomó un valor escalado de 50mL/min. La densidad de corriente fue de 240A/m² como se manejó en el momento del procesamiento de los ánodos industriales con la misma composición química de los experimentales.

Para lograr las concentraciones de arsénico deseadas para cada prueba, se disolvió trióxido de arsénico en agua y se incorporó al electrolito industrial en una relación molar 2:1.5 As-Na de acuerdo con el método mostrado en el Anexo A. Se realizaron lecturas por absorción atómica para determinar concentración de As en el electrolito antes y después de ser modificado. Para aumentar la acidez del electrolito se agregó H_2SO_4 concentrado al 96% grado reactivo a la solución modificada en concentración de As. La metodología utilizada para este ajuste se muestra en el Anexo B. Se realizaron lecturas de acidez antes y después de modificar el electrolito.

Para cada uno de los experimentos se preparó la celda hasta alcanzar las condiciones de operación establecidas, se tomó muestra inicial de electrolito, se realizó una supervisión continua, agregamos aditivos de manera dosificada cada 6 horas, se retiró el producto y los lodos que después fueron analizados. Se tomó muestra de electrolito al final de los experimentos.

A continuación se describe más ampliamente cada paso de la experimentación, primero se encendió el termocirculador para mantener la temperatura en el vaso y se inició con el montaje de 4 placas anódicas de cobre con impurezas y 3 placas catódicas de acero inoxidable. A los cátodos permanentes previamente se les colocó cinta de aislar y una canaleta de plástico en las orillas para ayudar en el desprendimiento de la placa de cobre puro que se formó. Después se realizaron las conexiones eléctricas como se muestra en la Figura 3.12, la terminal positiva de la fuente se conectó al ánodo más cercano al rebosadero y los ánodos se conectaron entre ellos con cable. La terminal negativa se conectó al cátodo más cercano a la alimentación de la celda y los cátodos se conectaron entre ellos. Se verificó el correcto paso de corriente, se llenó con electrolito la celda hasta el límite del rebosadero y el vaso. Se utilizó en promedio 11L de solución. Se encendió la bomba y se recirculó la solución, cuando se alcanzó la temperatura deseada se verificó el flujo de la manguera de entrada con probeta antes de colocarla de nuevo en la canaleta de la celda. Con la temperatura y el flujo deseado se encendió la fuente de poder y se midió con un voltímetro el potencial entre placas. Esta medición se realizó cada hora. Los aditivos de tiourea y goma se dosificaron cada 6 horas, se colocó la primera dosis al inicio de la prueba. La sal se agregó toda al inicio de la prueba. Después de 48 horas continuas, se finaliza el experimento apagando los equipos para retirar posteriormente las placas. Los cátodos producto son lavados con agua caliente terminando la prueba para después retirar la placa de

cobre puro depositado con ayuda de una espátula. El lodo anódico se recuperó filtrando el sedimento de la celda y retirando lodo de los ánodos que no logró desprenderse debido al tiempo de prueba. La muestra de interés se filtró, secó durante 24 hrs. a temperatura ambiente y se le realizó análisis y caracterización. En la Figura 3.13 se muestra una corrida donde se aprecia el experimento.

Tabla 3.3 Condiciones de operación durante la experimentación³

Condición	Nivel
Electrolito	
Temp.Entrada(°C)	63-61
Temp.Salida(°C)	62-61
Flujo(mL/min)	50
Aditivos	
Tiourea (gr/Ton Cu)	65
Goma (gr/Ton Cu)	75
NaCl (gr/m ³)	30
Energía	
Densidad de corriente (A/m ³)	240

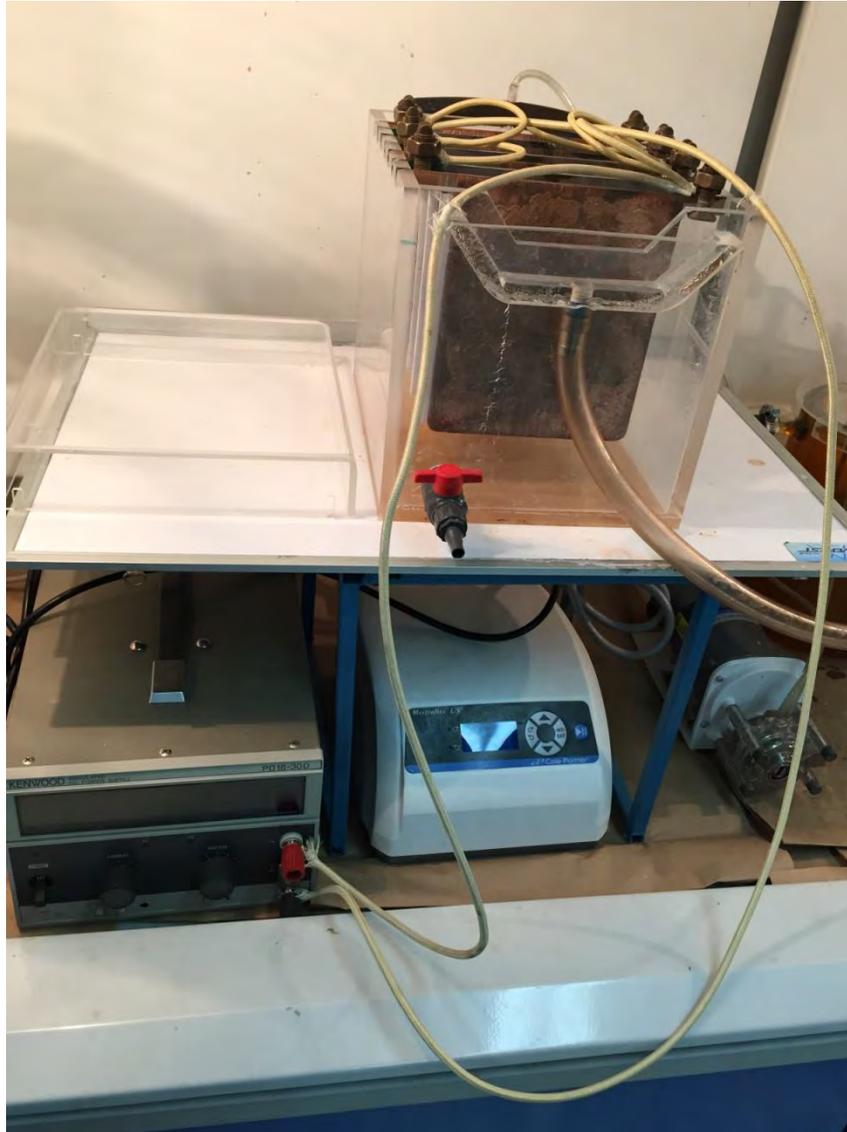


Figura 3.12 Conexiones eléctricas en la celda



Figura 3.13 Arreglo experimental completo

3.3.4. Caracterización de lodos

Sobre la generación de lodos anódicos, 4.8Kg de lodos son generados en la electrorefinación de 1000Kg de cobre anódico (Chen y col., 2005). Con esta referencia y debido a la cantidad de análisis y caracterización que se realizó a los lodos anódicos, se determinó la necesidad de producir una cantidad cercana a los 10gr. de muestra. Es importante considerar que los análisis y parte de la caracterización fueron pruebas destructivas.

Se sabe que parte de las impurezas As, Sb, Bi se reportan en los lodos. También se tiene referencia de presencia del Pb, principalmente como $PbSO_4$ y óxidos complejos (Moats M.S. y col. 2012). Los lodos flotantes son formados principalmente por As, Sb y Bi (Wang X.W. y col. 2011), nos interesa saber si parte de estas impurezas precipitaron, así se está evitando la formación de lodos perjudiciales para la calidad del depósito. De aquí la importancia de la caracterización de lodo generado.

El análisis elemental se realizó en al UASLP por técnica convencional de absorción atómica.

Para tamaño de partícula se tomó como valor de referencia el F90 que muestra el valor para el 90% de la muestra. Se sabe que los lodos anódicos tienen un tamaño de partícula que puede ser correctamente analizado por Laser Sizer (Cifuentes G. y col. 2009). Para la lectura del tamaño de partícula se tomó 0.20 gr de muestra de lodo y se dispersó en 10mL agua destilada en un vaso de precipitado con ayuda de un baño de sonicado durante 5 min. La muestra fue por lo tanto preparada en húmedo, la lectura de partículas suspendidas en líquido se realizó en el equipo COULTER® LS100 con capacidad de lectura de partículas entre $0.40\mu m$ a $900\mu m$. Se realizaron dos repeticiones de cada lectura, con un total de nueve lecturas por muestra.

Se midió la densidad de los lodos anódicos generados durante la experimentación. Se utilizó un método de gravimetría con la ayuda del uso de un picnómetro, este método es de gran utilidad para el cálculo de la densidad de productos pulverulentos como son los lodos anódicos (Cifuentes G. y col. 2009). En la Figura 3.14 se muestra el picnómetro utilizado con capacidad de 25mL, el cual es un recipiente de vidrio provisto de un tapón con un tubo capilar marcado con un enrase en su parte superior.

Para conocer la densidad se pesó el picnómetro vacío, después se pesó una cantidad conocida de muestra, se introdujo al picnómetro y se pesó nuevamente. Posteriormente se llenó de agua el picnómetro con la muestra adentro y se volvió a pesar. Finalmente, se retiró la muestra y se lavó muy bien. Se llenó el picnómetro con agua y se volvió a pesar. Por medio de balanza digital se registraron los pesos. Se utilizó la siguiente fórmula para obtener la densidad:

$$\rho = \frac{(P2 - P1)}{(P4 - P1) - (P3 - P2)} \quad (3)$$

(P1) = Peso picnómetro Vacío

(P2) = Peso picnómetro + Muestra

(P3) = Peso picnómetro + Muestra + H₂O

(P4) = Peso picnómetro + H₂O

ρ = Densidad

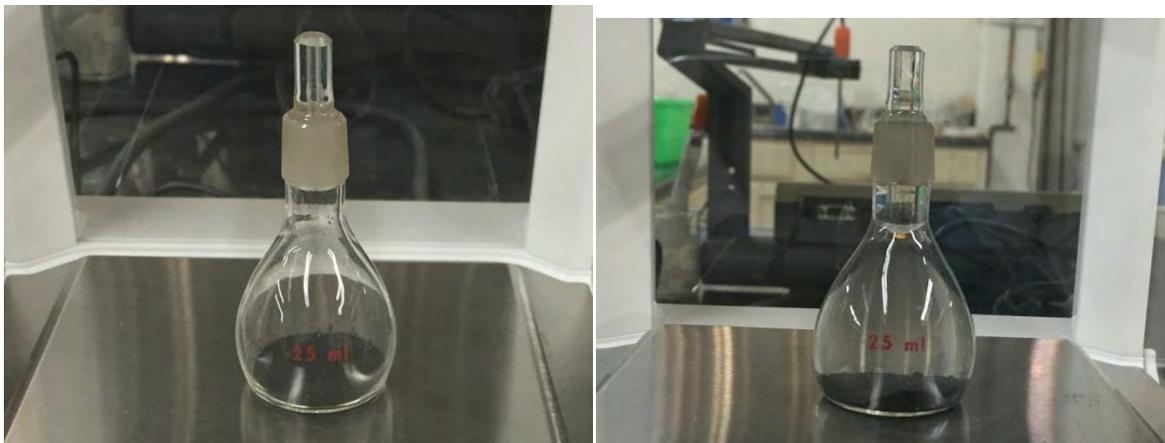


Figura 3.14 Pícnómetro vacío y con muestra de lodo

Se realizó análisis termogravimétrico. Durante la medición de densidad se utilizó 1gr de muestra, que después fue filtrado y lavado nuevamente con agua desionizada. El filtro con la muestra se secó durante 24hrs. a 110°C en una estufa y después se utilizaron cantidades cercanas a los 9mg en cada análisis termogravimétrico. Se utilizó una base de alúmina para proteger el crisol. Se manejaron las siguientes condiciones de operación: rampa de calentamiento de 20°C X min hasta los 1150°C y atmósfera inerte de N₂ a 24cm³X min (Wang X.W. y Col. 2011).

La difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido se realizaron en la UASLP por técnicas convencionales.

3.3.5. Análisis estadístico de resultados experimentales

Se utilizó el software JMP para realizar análisis estadístico de los resultados obtenidos. Todo el análisis se realizó en base al diseño de experimentos $2^k + 2^k + n$, diseño de composición central completamente rotatable.

Tomando como factores el arsénico y la acidez, se analizó cada variable respuesta y se determinó un modelo de segundo orden. Se verificó la bondad de ajuste del modelo con los datos experimentales de acuerdo al valor del coeficiente de correlación lineal (R^2) y se analizó la significancia de los parámetros del modelo, así como su efecto. Posteriormente, se realizó la superficie de respuesta para casos que resultaron con parámetros significativos.

En los casos donde no se encontró significancia de los parámetros, se realizó un análisis bivariado, donde se agrupó el primer factor por niveles y se graficó el segundo factor con la variable respuesta de interés. De este análisis se obtuvo niveles recomendados soportados por los valores experimentales.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis químico de ánodo y electrolito

El cobre anódico tiene 99.22% de pureza, como se muestra en la Tabla 4.1, las principales impurezas indeseables como Pb, As, Sb y Bi, Se y Te están presentes de manera significativa.

El ánodo tiene 744 ppm de Pb, lo cual fue benéfico para la experimentación debido a que se descarta un control de impurezas en el electrolito por la vía del dopado con Pb.

Se observan contenidos de As, Sb y Bi con una buena relación $As/(Sb + Bi)$ de 2.51, se recomienda mantener esta relación arriba de 2, una baja relación produce incremento de lodo flotante, deficiencias de corriente, aparición de evolución de gas, problema de nodulación, etc. (Moats y col. 2012).

El electrolito industrial inicial sin modificación de As y acidez tiene las concentraciones mostradas en la Tabla 4.2. Se observa un contenido de Cu cercano a los 41g/L que permite evitar una co-depositación de Sb y Bi (Moats y col. 2012). La acidez total de 179g/L y el As de 6.28g/L son los niveles iniciales.

Tabla 4.1 Análisis químico de ánodos (ppm)

Elemento	Ánodo
Au	3.8 (g/Ton)
Ag	930(g/Ton)
Cu	99.22(%)
As	1043
Sb	556
Bi	207
Te	327
Se	234
Pb	744
Zn	25
Fe	43
Ni	189
O	1036
As/(Sb+Bi)	2.51*

* *Relación molar*

Tabla 4.2 Análisis químico de electrolito industrial inicial (g/L).

Elemento	Electrolito
Acidez total*	179
Cu	41.215
As	6.283
Sb	0.393
Bi	0.213
Te	0.005
Se	0.009
Fe	0.173
Ni	1.18
Cl	0.046
Na	0.261

* $[H_2SO_4]$

4.2 Análisis y caracterización de lodos anódicos

Sobre el análisis y caracterización de los lodos, así como el efecto de las concentraciones de As y acidez sobre los mismos, a continuación se describen los resultados obtenidos por diferentes técnicas para una mejor caracterización de los lodos anódicos generados y su análisis correspondiente. En la Figura 4.1 se observan muestras de lodos anódicos.

La composición química de los lodos producidos durante cada experimento se muestra en la Tabla 4.3, las principales impurezas indeseables como As, Sb y Bi están presentes, así como metales preciosos que posteriormente se recuperarán de los lodos. Se tiene presencia de Au, sin embargo, no fue cuantificado.



Figura 4.1 Muestras de lodos anódicos

Tabla 4.3 Análisis químico de lodos anódicos (%)

Elemento	Prueba										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ag (Kg/Ton)	71.4	92.4**	84	82	89.6	88.2	41.6*	90.4	77.6	83.7	83.4
Cu	40.68**	28.24	25.60*	26.28	27.92	29.88	26.48	27.24	27.48	27.44	26.80
As	4.64	5.04	4.78	5.09	5.60	5.00	4.89	4.43*	5.64**	4.57	4.97
Sb	0.323	0.303	0.343	0.664**	0.369	0.150*	0.525	0.452	0.533	0.284	0.383
Bi	0.36	0.47	0.37	0.57**	0.39	0.28*	0.44	0.42	0.47	0.32	0.34
Te	0.73*	1.53	2.42	3.49**	1.48	2.35	0.79	2.62	2.04	2.55	3.23
Se	2.88*	4.29	3.86	3.75	4.73**	4.22	4.37	4.00	4.45	4.23	3.92
Pb	6.3*	9.8	9.3	9.0	10.7	10.7	10.8**	9.9	10.8**	10.0	9.5

* *Mínimo*** *Máximo*

Primero se muestran los datos donde se realizó superficie de respuesta y se finaliza con los análisis bivariados.

Respecto a los lodos anódicos, estadísticamente se tuvo significancia para el modelo de lodo producido por cantidad de cobre depositado, así como contenido de Sb y Te en los lodos. En el Anexo D se encuentra lo referente al contenido de Te en lodos y al lodo producido por cantidad de cobre depositado.

Los valores correspondientes al contenido de Sb se muestran en la Tabla 4.3 referente al análisis químico de lodos. El mayor contenido de esta impureza lo encontramos con As de 12.97g/L y acidez de 188g/L en la prueba 4. Estadísticamente se tuvo significancia. El modelo que predice la concentración de Sb en lodo y se ajusta a los datos experimentales es el siguiente:

$$\begin{aligned} \text{Sb en lodo (\%)} = & \left| \begin{array}{l} 0.388255 \\ + 0.126474 \text{ (Arsénico-4.251)} \\ - 0.002608 \text{ (Acidez-9.6976)} \\ - 0.067060 \text{ (Arsénico-4.251)(Acidez-9.6976)} \\ - 0.016545 \text{ (Arsénico-4.251)}^2 \\ + 0.024945 \text{ (Acidez-9.6976)}^2 \end{array} \right| \end{aligned}$$

En la Tabla 4.4 se muestra el análisis correspondiente a Sb en lodo. Los valores en los diferentes parámetros corresponden al modelo utilizado y el valor menor a 0.05 en la prueba de t para arsénico indica la existencia de efecto significativo de este parámetro en la concentración de Sb en lodo. El coeficiente de correlación lineal (R^2) de 0.74 muestra bondad de ajuste del modelo con los datos experimentales. Es importante recordar que se están evaluando dos factores en el modelo, concentración de As y acidez, por lo tanto es correcto tomar un valor cercano a 0.70 como indicativo de bondad de ajuste con los datos experimentales.

En la Tabla 4.5 se observa los valores experimentales y los valores obtenidos con el modelo propuesto.

En la Figura 4.2 aparece la superficie de respuesta generada con el modelo, donde se observa el efecto significativo del arsénico sobre concentración de Sb en lodos, con valores $\geq 10.5\text{g/L}$ de As y 188-209g/L de acidez se tiene la mayor concentración de Sb.

Tabla 4.4 Análisis estadístico correspondiente a Sb en lodo

Parámetros	Estimado	R ²	Prob>[t]
Intercepto	0.388255		0.0012*
Arsénico	0.126474		0.0168*
Acidez	-0.002608		0.9460
(Arsénico).(Acidez)	-0.067060	0.74	0.2532
(Arsénico).(Arsénico)	-0.016545		0.7140
(Acidez).(Acidez)	0.024945		0.5961

* *Significativo*

Tabla 4.5 Comprobación de modelo correspondiente a Sb en lodo

Prueba	Experimental	Modelo
1	0.323	0.361
2	0.303	0.206
3	0.343	0.388
4	0.664**	0.411
5	0.369	0.388
6	0.151*	0.073*
7	0.525	0.351
8	0.452	0.388
9	0.533	0.434
10	0.284	0.151
11	0.383	0.453**

* *Mínimo.*

** *Máximo*

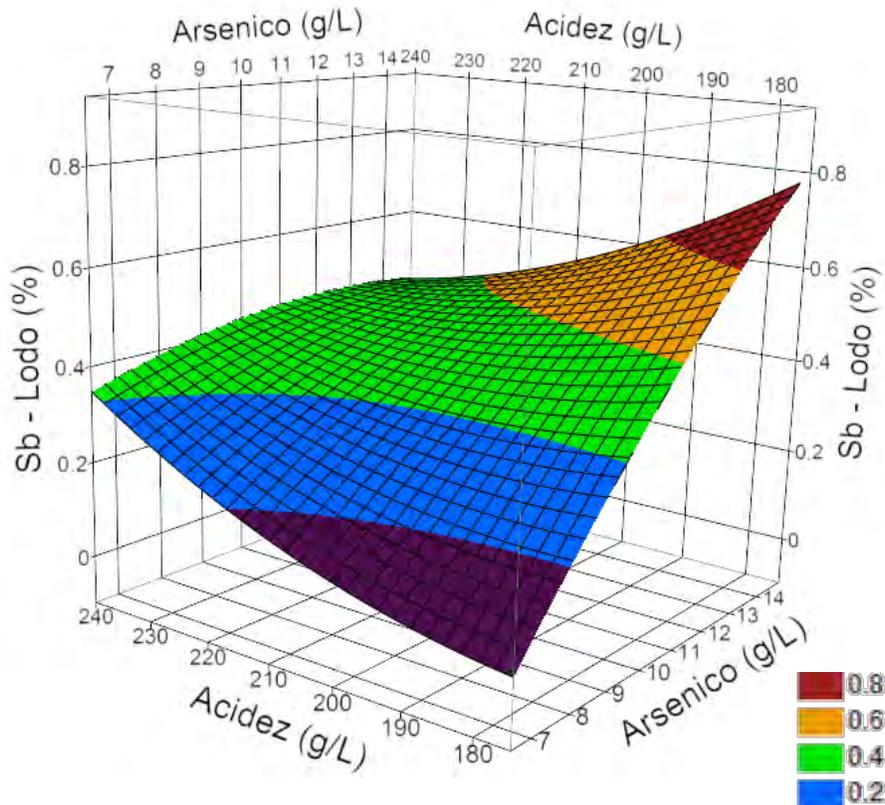


Figura 4.2 Superficie de respuesta correspondiente a Sb en lodos

Para los contenidos Ag, Cu, As, Bi, Pb, Se, densidad relativa y tamaño de partícula en los lodos, con un análisis bivariado de los datos experimentales se recomiendan niveles de arsénico y acidez.

En la Tabla 4.3 se muestran los valores correspondientes al contenido de Ag en los lodos producidos en cada prueba. El mayor contenido de esta impureza lo encontramos con niveles de As en 8.03g/L y nivel de acidez en 188g/L en la prueba 2.

En la Figura 4.3 aparece el análisis bivariado del contenido de Ag en los lodos debido al nivel de arsénico en el electrolito, donde se observa que para obtener los mayores niveles de impureza se debe manejar la acidez entre 188 y 209g/L y concentraciones de arsénico entre 7 y 10.5g/L.

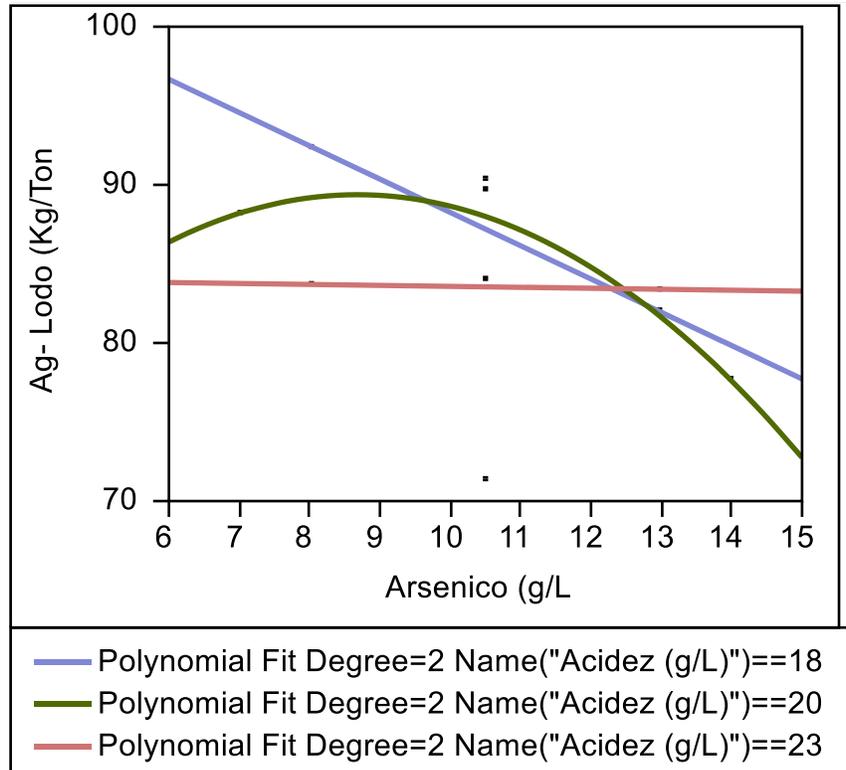


Figura 4.3 Análisis bivariado del contenido de Ag en los lodos debido al nivel de arsénico en el electrolito

Los valores correspondientes al contenido de Cu se muestran en la Tabla 4.3 referente al análisis químico de lodos. El mayor contenido de esta impureza lo encontramos con As de 10.5g/L y acidez de 179g/L en la prueba 1.

En la Figura 4.4 aparece el análisis bivariado del contenido de Cu en los lodos debido al nivel de arsénico en el electrolito, donde se observa que para obtener los mayores niveles de impureza se debe manejar acidez 188-209g/L y concentración de arsénico 7-10.5g/L.

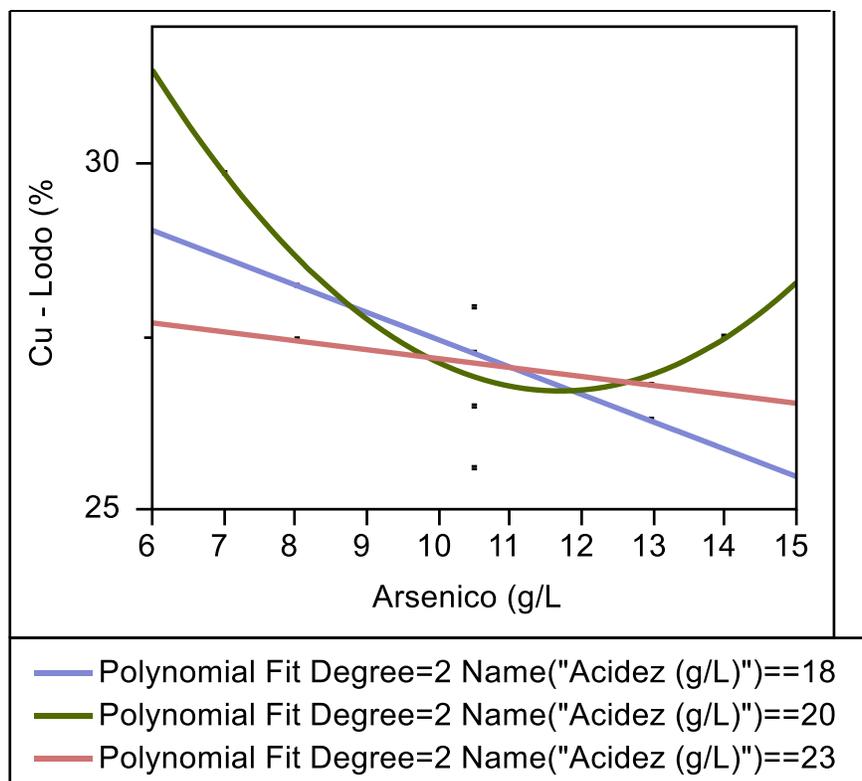


Figura 4.4 Análisis bivariado del contenido de Cu en los lodos debido al nivel de arsénico en el electrolito

Los valores correspondientes al contenido de As se muestran en la Tabla 4.3 referente al análisis químico de lodos. El mayor contenido de esta impureza lo encontramos con As de 14g/L y acidez de 209g/L en la prueba 9.

En la Figura 4.5 aparece el análisis bivariado del contenido de As en los lodos debido al nivel de arsénico en el electrolito, donde se observa que para obtener los mayores niveles de esta impureza se debe manejar acidez 188-209g/L y concentración de arsénico ≥ 10.5 g/L.

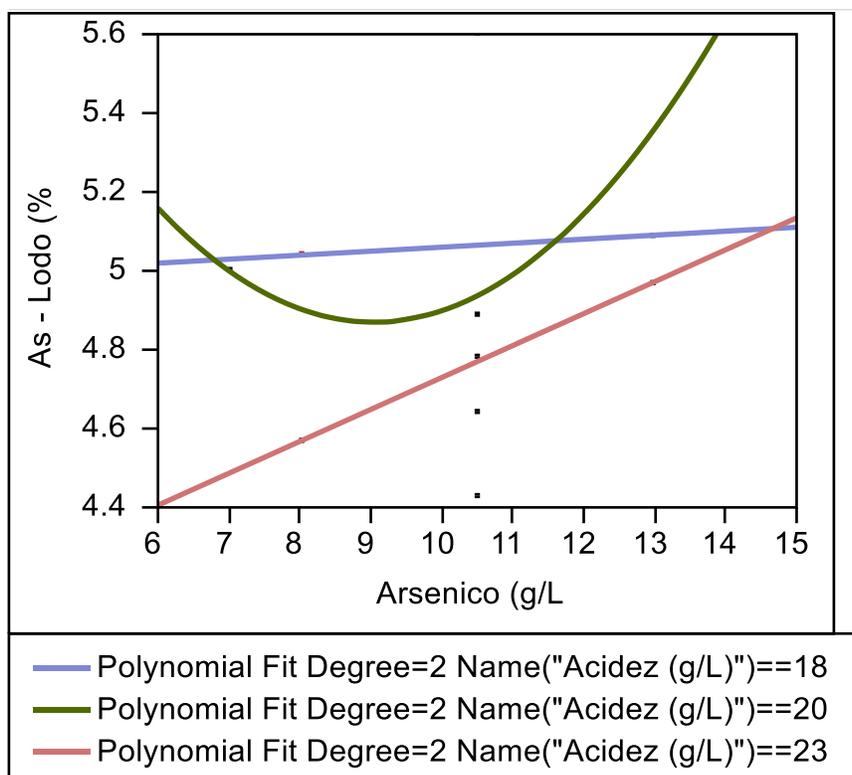


Figura 4.5 Análisis bivariado del contenido de As en los lodos debido al nivel de arsénico en el electrolito

Los valores correspondientes al contenido de Bi se muestran en la Tabla 4.3 referente al análisis químico de lodos. El mayor contenido de esta impureza lo encontramos con As de 12.97g/L y acidez de 188g/L durante la prueba 4.

En la Figura 4.6 aparece el análisis bivariado del contenido de Bi en los lodos debido al nivel de acidez en el electrolito, donde se observa que para obtener los mayores niveles de impureza se debe manejar acidez ≤ 209 g/L y concentración de arsénico ≥ 10.5 g/L.

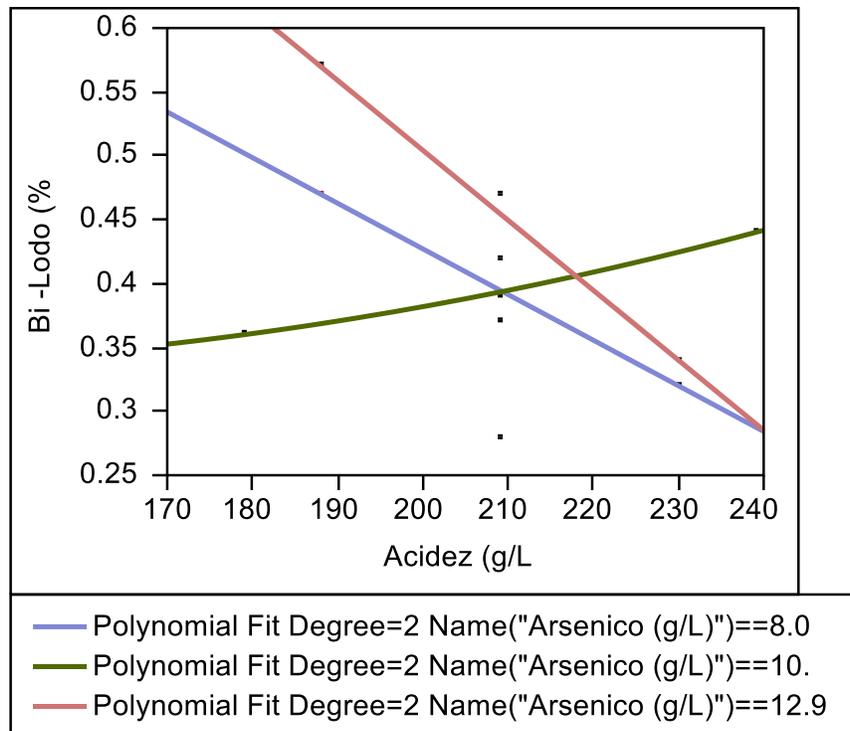


Figura 4.6 Análisis bivariado del contenido de Bi en los lodos debido al nivel de acidez en el electrolito.

Los valores correspondientes al contenido de Pb se muestran en la Tabla 4.3 referente al análisis químico de lodos. El mayor contenido de esta impureza lo encontramos con As de 10.5g/L y acidez de 239g/L en la prueba 7.

En la Figura 4.7 aparece el análisis bivariado del contenido de Pb en los lodos debido al nivel de arsénico en el electrolito, donde se observa que para obtener los mayores niveles de impureza se debe manejar acidez 188-209g/L y concentración de arsénico 7-10.5g/L.

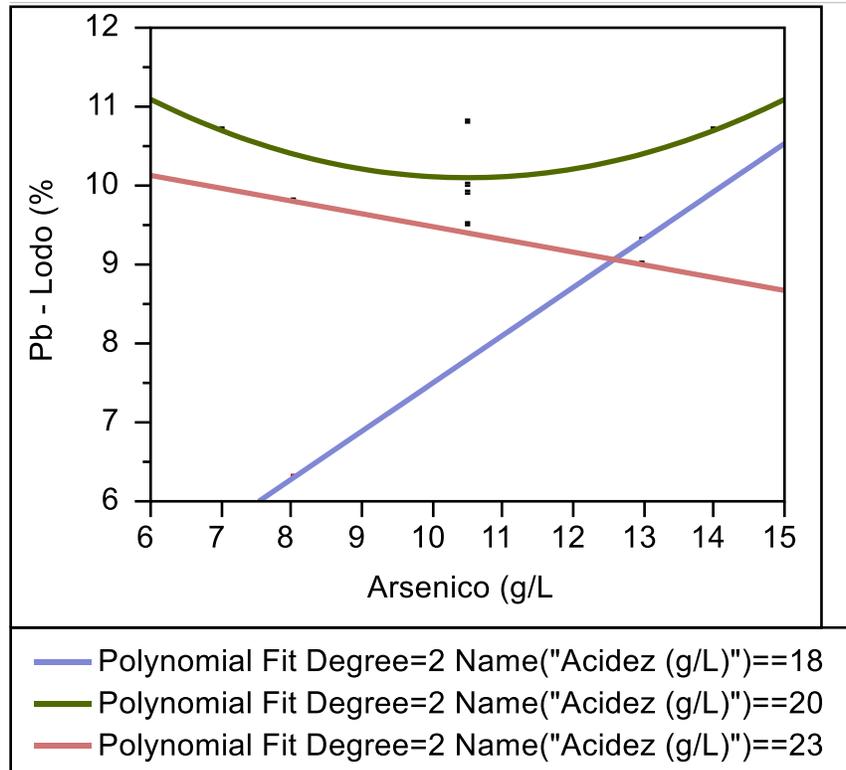


Figura 4.7 Análisis bivariado del contenido de Pb en los lodos debido al nivel de arsénico en el electrolito

Los valores correspondientes al contenido de Selenio se muestran en la Tabla 4.3 referente al análisis químico de lodos. El mayor contenido de esta impureza lo encontramos con As de 10.5g/L y acidez de 209g/L durante la prueba 5.

En la Figura 4.8 aparece el análisis bivariado del contenido de Se en los lodos debido al nivel de acidez en el electrolito, donde se observa que para obtener los mayores niveles de impureza se debe manejar acidez ≤ 209 g/L y concentración de arsénico 8.03-10.5g/L.

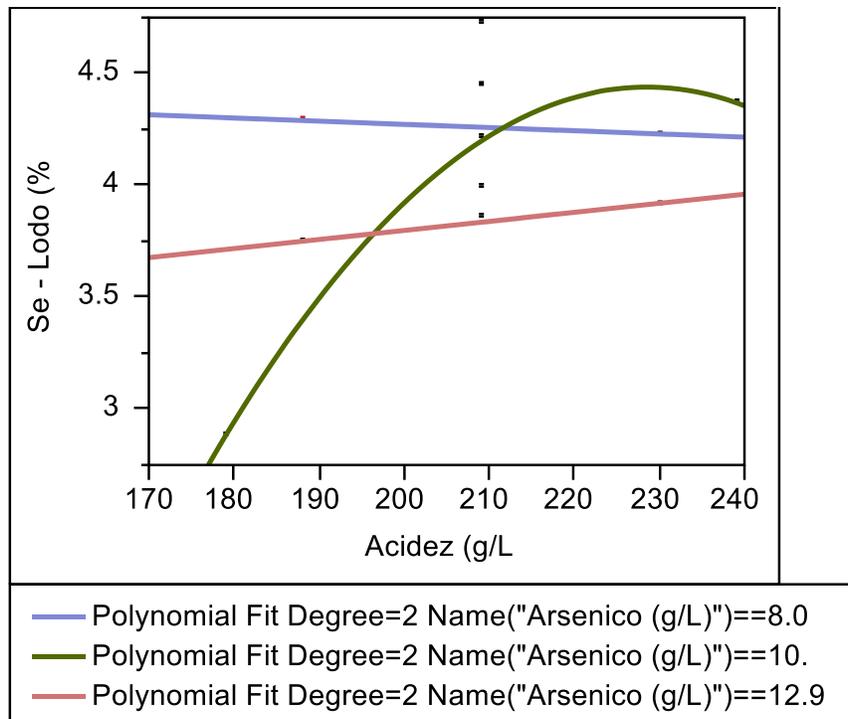


Figura 4.8 Análisis bivariado del contenido de Se en los lodos debido al nivel de acidez en el electrolito.

Los valores correspondientes a la densidad relativa y tamaño de partícula(F90) se muestran en la Tabla 4.6.

Los lodos tienen una densidad relativa o gravedad específica promedio de 5.959, siendo 3.455 la menor densidad obtenida durante la prueba 4 con niveles de arsénico en 12.97g/L y acidez de 188g/L, y la máxima densidad de 8.902 con niveles de arsénico en 8.03g/L y acidez de 230g/L en el electrolito durante la prueba 10.

Las principales causas de nódulos son un mal manejo de aditivos y el tamaño del lodo, no tanto su composición (Dutrizac J.E. y CHEN T.T. 1999). Teniendo un tamaño de partícula F90 promedio de 35.828 μ m no hay presencia de nódulos en los depósitos producidos.

Tabla 4.6 Densidad relativa y tamaño de partícula de lodos

Prueba	Densidad Relativa	Tamaño de Partícula F90 (μm)
1	4.541	36.79
2	4.830	35.14
3	4.473	33.88
4	3.455*	31.95*
5	7.481	35.97
6	6.222	35.34
7	4.053	36.16
8	8.643	37.46
9	6.986	53.77**
10	8.902**	35.03
11	6.401	36.68
Promedio	5.959	35.828

* *Mínimo.*

** *Máximo*

En la Figura 4.9 aparece el análisis bivariado para la densidad relativa en los lodos debido al nivel de arsénico en el electrolito, donde se observa que para obtener los mayores niveles de densidad relativa se debe manejar acidez $\geq 209\text{g/L}$ y concentración de arsénico 7-10.5g/L.

De manera similar, en la Figura 4.10 aparece el análisis bivariado para el tamaño de partícula (F90) en los lodos debido al nivel de acidez en el electrolito, donde se observa que para obtener los mayores niveles de tamaño de partícula (F90) se debe manejar acidez en $\geq 209\text{g/L}$ y concentración de arsénico en $\geq 10.5\text{g/L}$.

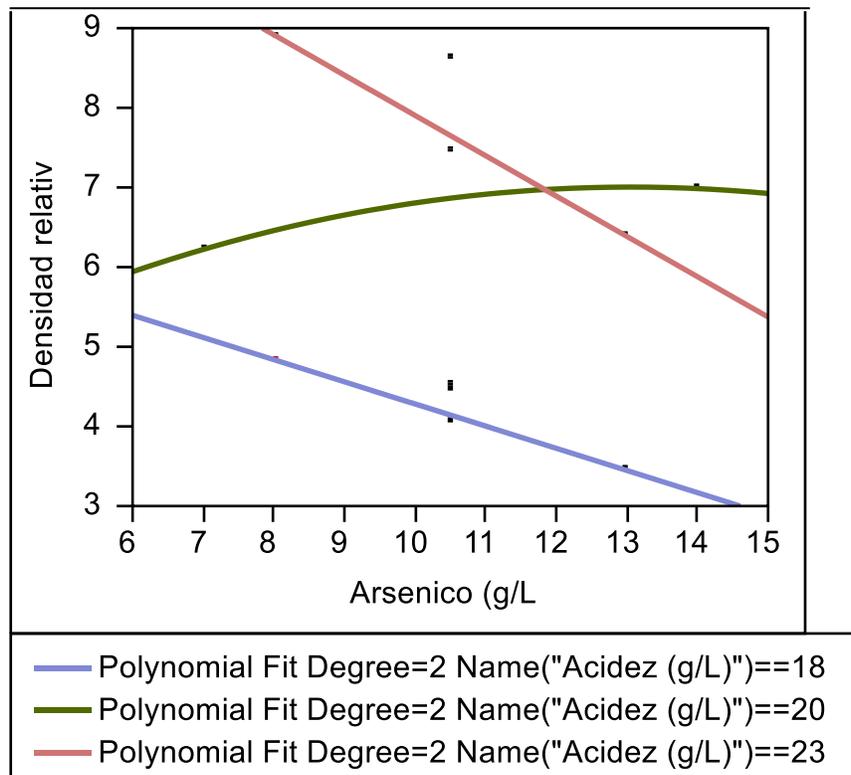


Figura 4.9 Análisis bivariado de la densidad relativa de lodos anódicos debido al nivel de arsénico en el electrolito

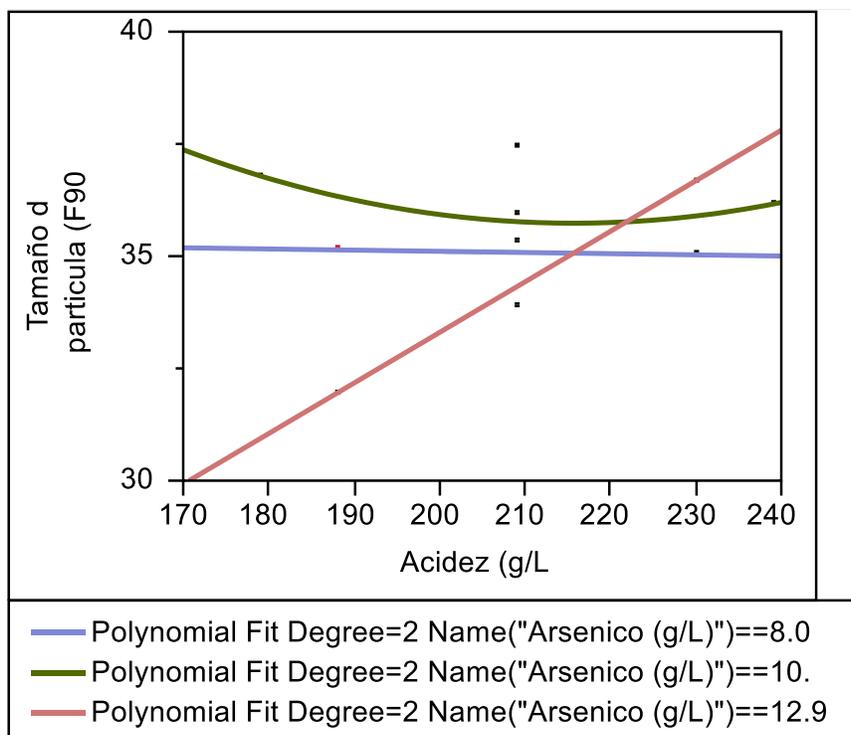


Figura 4.10 Análisis bivariado del tamaño de partícula (F90) de lodos anódicos debido al nivel de acidez en el electrolito

La descomposición térmica es un camino efectivo en el análisis de los lodos anódicos debido a que son sólidos amorfos con composición similar pero no fija. Los resultados de este análisis no fueron concluyentes, sin embargo se discuten en el Anexo E.

Se realizó difracción de rayos X a muestra de lodos generados en cada prueba. Los resultados de la prueba 1 se muestran en la Figura 4.11, en el Anexo F se muestran las 10 pruebas restantes. En todas las muestras podemos observar: la presencia de PbSO_4 (anglesita) en mayor cantidad, también se observa la presencia de especies complejas de Pb-As, Pb-Sb y Pb-Bi, en menor presencia encontramos especies con Ag-Se-Cu y Ag-Se, se detectó BaSO_4 y no se logró detectar la presencia de Te. Existe la posibilidad de que la presencia dominante del PbSO_4 no permita la detección de otras especies.

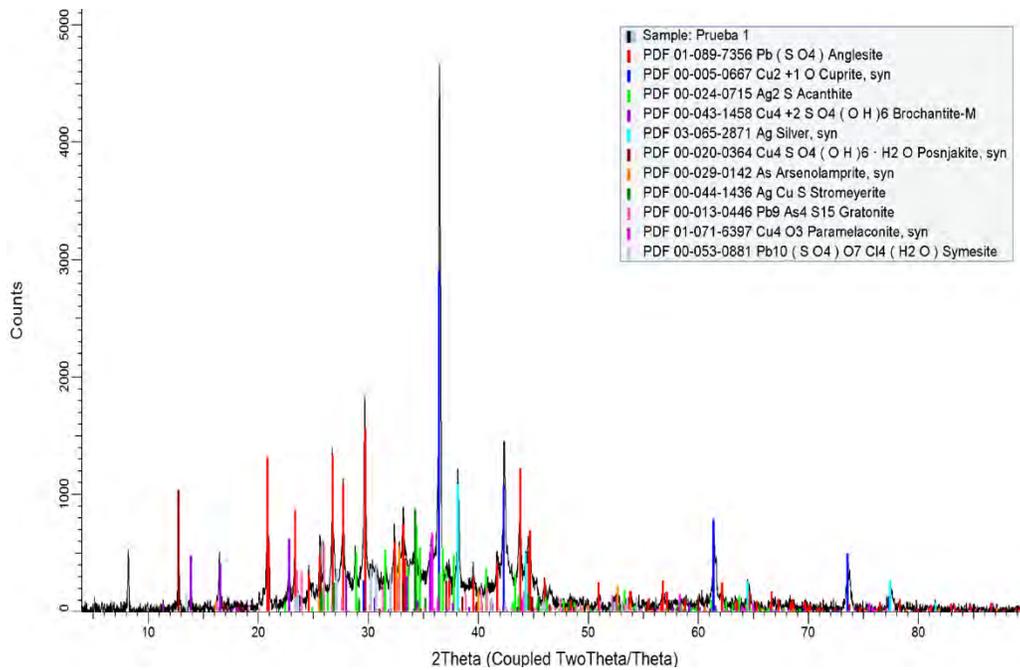


Figura 4.11 Difractograma correspondiente a lodos generados en la prueba 1

En la Tabla 4.7 se presenta un resumen de las especies encontradas en análisis de difracción de rayos X. Las especies con mayor presencia son: anglesita, cuprita, arsenopirita y estromeyerita (PbSO_4 , Cu_2O , As y AgCuS). Por ejemplo: la anglesita tiene mayor presencia en la prueba 1.

Tabla 4.7 Resumen de especies encontradas en difractogramas

Especie	Nombre	Prueba										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
PbSO ₄	Anglesita	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Cu ₂ O	Cuprita	2	3	2	6	2	2			3	2	
Ag ₂ S	Acantita	3										
Cu ₄ + ² SO ₄ (OH) ₆	Brocantita	4										
Ag	Plata	5	8			6	8	4		9	7	
Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ .H ₂ O	Ponsjakita	6										
As	Arsenopirita	7	6	7	2	4		5	3	8	5	4
AgCuS	Estromeyerita	8	5	8	3	5	4	3	2	6	4	2
Pb ₉ As ₄ S ₁₅	Gratonita	9										
Cu ₄ O ₃	Paramelaconita	10										
Pb ₁₀ (SO ₄)O ₇ Cl ₄ (H ₂ O)	Simesita	11										
Pb ₆ Sb ₁₁ Ag ₃ S ₂₄	Ramdorita		2									
Zn ₂ SiO ₄	Wilemita		4		4				7			
Ba(SO ₄)	Barita		7	5		3	3	2	9		3	
Ag ₃ SbS ₃	Pirargirita		9									
Sb	Antimonio			3						7		6
Pb ₅ Bi ₄ S ₁₁	Bursaita			4								
AgBiS ₂	Matildita			6								
CuO	Tenorita			9			7	6		10	8	
AgSbO ₂	Miargirita				5				8			
Cu ₂ O	Cuprita				6							
AgSbS ₃	Estetefeldita				7							
Zn((H ₂ O)(OH)(AsO ₃))	Koritnigita				8							
Cu ₂ Cl(OH) ₃	Paratacamita				9							
CuAgSe	Eucairita					7		8	5	2		5
Cu ₄ O ₃	Paramelaconita					8			4			
Cu ₁₂ As ₄ S ₁₂	Tennantita					9	5	7	6	4	6	7
Cu ⁺² Cl ₂ .H ₂ O	Eriochalcita						6					
S	Rosickyita							9				
PbS	Galena									5		8
Cu ₂ + ² Cl(OH) ₃	Atacamita										9	3

Se realizó microscopia electrónica de barrido a muestra de lodos generados en cada prueba. Los resultados de la prueba 1 se muestra en las Figura 4.12, en el Anexo G se muestran las 10 muestras restantes. Podemos observar la presencia de especies $\text{Ag}_2(\text{Te,Se})$ y AgCuSe en casi todas las pruebas. También se encontró PbSO_4 , $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH,Cl})$ y $\text{Cu-Ag-AsO}_4\text{-SO}_4$ con presencia en más de la mitad de las pruebas. Otras especies como Pb-Sb-As-Bi-S-O , Sb-Bi-As-O , Cu-Pb-As-Sb , Cu_2O , Cu-Pb-As y Cu-As-O también están presentes en menor cantidad de pruebas. Las especies encontradas son congruentes con los resultados anteriores.

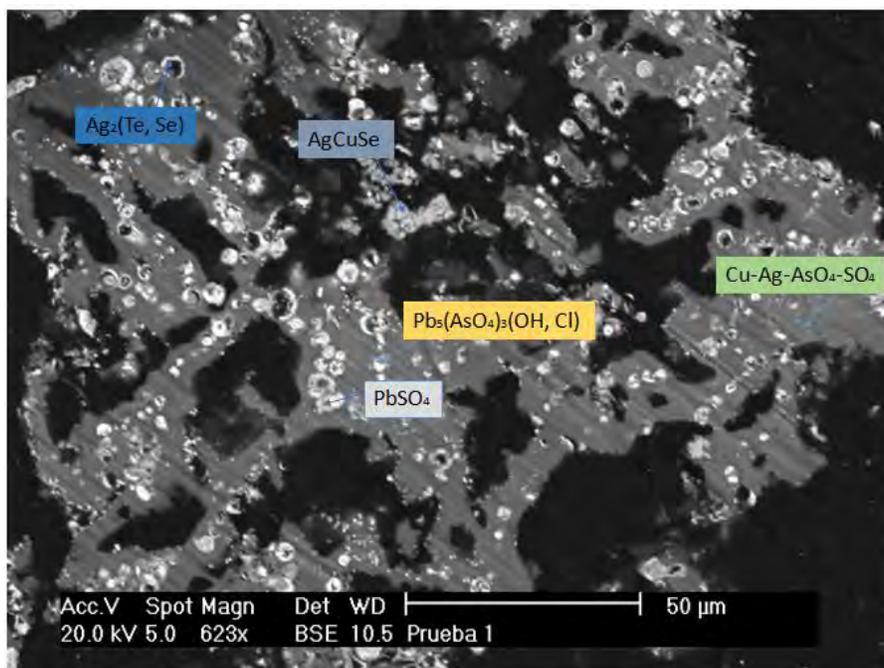


Figura 4.12 Micrografía correspondiente a lodos generados en la prueba 1

Las conclusiones de los análisis realizados a los lodos anódicos se describen a continuación.

Estadísticamente, el arsénico muestra efecto significativo respecto a los contenidos de Antimonio en los lodos; también los niveles de arsénico y acidez muestra efecto significativo respecto a los contenidos de Telurio en los lodos anódicos.

Experimentalmente, un valor de acidez en el rango 188 a 209 g/L y [As] de 7 a 10.5 g/L permiten tener mayores contenidos de impurezas, además con estos niveles se asegura no obtener mínimos en densidad y tamaño de partícula.

La descomposición térmica no es concluyente.

Los difractogramas realizados a los lodos revelan las especies PbSO_4 y Cu_2O como predominantes, mostrando en cada difractograma picos principales correspondientes a las fichas de anglesita PDF01-089-7356 y cuprita PDF00-005-0667.

Las microscopías efectuadas a los lodos muestran que las especies $\text{Ag}_2(\text{Te,Se})$, AgCuSe , PbSO_4 , $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH,Cl})$ y $\text{Cu-Ag-AsO}_4\text{-SO}_4$ se encuentran presentes en la mayoría de las muestras analizadas.

4.3 Análisis de cátodos de cobre

Sobre el análisis de los cátodos y el efecto de las concentraciones de As y acidez total sobre la calidad de los mismos, en la Tabla 4.8 se muestra la composición del cátodo de cobre. Bajo las condiciones experimentales se obtiene cobre con 99.997% de pureza. El arsénico promedio 6.5 ppm, antimonio promedio 3.2 ppm y bismuto promedio 0.7 ppm. De acuerdo con los límites de impurezas de la American Society for Testing Materials (ASTM, 2014), el arsénico no sobrepasa el límite de 5ppm únicamente en la prueba 6 correspondiente a concentraciones de As en 7g/L y acidez en 209g/L. El antimonio y bismuto salen arriba de sus límites correspondientes para la prueba 1 con concentraciones de As 10.5g/L y acidez de 179g/L. En la prueba 5 el Bi también está encima del límite con concentraciones de As 10.5g/L y acidez de 203g/L utilizadas. Es importante destacar que en el experimento 6, con niveles de As en 7g/L y acidez en 209g/L, la mayoría de las impurezas analizadas en el cátodo tiene su menor concentración; a excepción del azufre con efecto contrario y la plata con un valor cercano al promedio obtenido de todas las pruebas.

Tabla 4.8 Análisis químico de cátodos de cobre (ppm)

Elemento	Prueba										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ag	8.16	8.30	8.78**	8.01	8.15	8.46	8.57	8.58	8.25	7.63*	7.82
Cu (%)	99.997	99.997	99.997	99.997	99.997	99.997	99.997	99.997	99.997	99.997	99.997
As	7.96	6.08	6.10	5.44	6.65	4.87*	7.49	5.84	6.38	9.22**	5.50
Sb	6.17**	2.20	3.44	3.51	3.94	0.98*	2.20	3.45	3.86	3.10	3.18
Bi	1.83**	0.20	0.42	0.83	1.16	0.08*	0.55	0.84	0.95	0.58	0.75
Te	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Se	0.34**	0.18	0.05	0.01	0.06	0.01*	0.05	0.01	0.03	0.04	0.03
Se+Te+Bi	2.18**	0.39	0.48	0.85	1.23	0.1*	0.61	0.86	0.99	0.63	0.79
S	2.98*	3.47	3.20	2.88	4.12	4.93**	3.88	4.14	3.61	4.24	3.12

* *Mínimo.*

** *Máximo*

Con los resultados obtenidos en la composición de los cátodos de cobre se realizó análisis estadístico y experimental para cada elemento encontrado en la composición del depósito.

Primero se muestran los datos donde se realizó superficie de respuesta y se finaliza con los análisis bivariados.

Respecto a los contenidos en los cátodos, estadísticamente se tuvo significancia para el modelo de eficiencia de corriente, así como contenido de Se y S en los cátodos de cobre. En el Anexo D se encuentra lo referente al contenido de Se y S en cátodos. Los valores correspondientes a la eficiencia de corriente se muestran en la Tabla 4.9. La mayor eficiencia

de corriente fue durante la prueba 6 con As de 7g/L y acidez de 209g/L. Estadísticamente se tuvo significancia.

Tabla 4.9 Análisis correspondiente a la eficiencia de corriente

Prueba	(%)
1	97.278
2	98.039
3	97.514
4	97.179
5	97.536
6	98.316**
7	96.981
8	97.278
9	96.936
10	97.355
11	96.714*
Promedio	97.344

* *Mínimo.*

** *Máximo*

El modelo que predice la eficiencia de corriente y se ajusta a los datos experimentales es el siguiente:

$$\begin{array}{l} \text{Eficiencia de corriente (\%)} = \\ - 97.446732 \\ - 0.432510 \text{ (Arsénico-4.251)} \\ - 0.191143 \text{ (Acidez-9.6976)} \\ + 0.056053 \text{ (Arsénico-4.251)(Acidez-9.6976)} \\ + 0.077913 \text{ (Arsénico-4.251)}^2 \\ - 0.175569 \text{ (Acidez-9.6976)}^2 \end{array}$$

En la Tabla 4.10 se muestra el análisis correspondiente a la eficiencia de corriente. Los valores en los diferentes parámetros corresponden al modelo utilizado y el valor menor a 0.05 en la prueba de t para arsénico y acidez indican la existencia de efecto significativo de estos parámetros en la eficiencia de corriente. El coeficiente de correlación lineal (R^2) de 0.94 muestra una muy buena bondad de ajuste del modelo con los datos experimentales.

Tabla 4.10 Análisis estadístico correspondiente a eficiencia de corriente

Parámetros	Estimado	R^2	Prob>[t]
Intercepto	97.446732		<0.0001*
Arsénico	-0.432510		0.0008*
Acidez	-0.191143		0.0252*
(Arsénico).(Acidez)	0.056053	0.94	0.5428
(Arsénico).(Arsénico)	0.077913		0.3258
(Acidez).(Acidez)	-0.175569		0.0610

* *Significativo*

En la Tabla 4.11 se observa los valores experimentales y los valores obtenidos con el modelo propuesto, como se puede observar, el modelo ajusta bien a los datos experimentales.

Tabla 4.11 Comprobación del modelo para eficiencia de corriente (%)

Prueba	Experimental	Modelo
1	97.278	97.856
2	98.039	98.021
3	97.514	97.442
4	97.179	97.491
5	97.536	97.442
6	98.316**	98.174**
7	96.981	97.332
8	97.278	97.442
9	96.936	96.936
10	97.355	97.998
11	96.714*	96.781*

* *Mínimo.*

** *Máximo*

En la Figura 4.13 aparece la superficie de respuesta generada con el modelo, donde se observa el efecto significativo del arsénico y acidez sobre la eficiencia de corriente, con valor entre 7 y 10.5g/L de arsénico y 188-209g/L de acidez se tiene el mayor porcentaje en eficiencia de corriente.

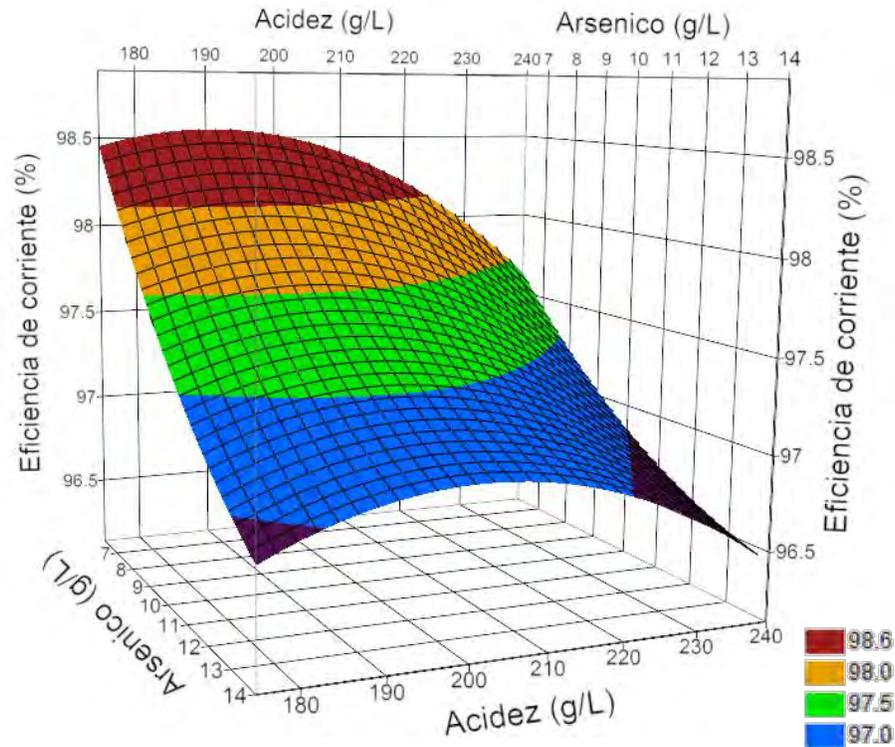


Figura 4.13 Superficie de respuesta correspondiente a eficiencia de corriente.

Para los contenidos Ag, As, Sb, Bi, Se+Te+Bi en cátodo, con un análisis bivariado de los datos experimentales se recomiendan niveles de arsénico y acidez.

Los valores correspondientes al contenido de Ag se muestran en la Tabla 4.8 referente al análisis elemental del depósito. El menor contenido de esta impureza lo encontramos con As de 8.03g/L y acidez de 230g/L.

En la Figura 4.14 aparece el análisis bivariado del contenido de Ag en cátodos debido al nivel de acidez en el electrolito, donde se observa que para obtener los menores niveles de impureza se debe manejar acidez ≥ 209 g/L y concentraciones de arsénico 8.03-10.5g/L.

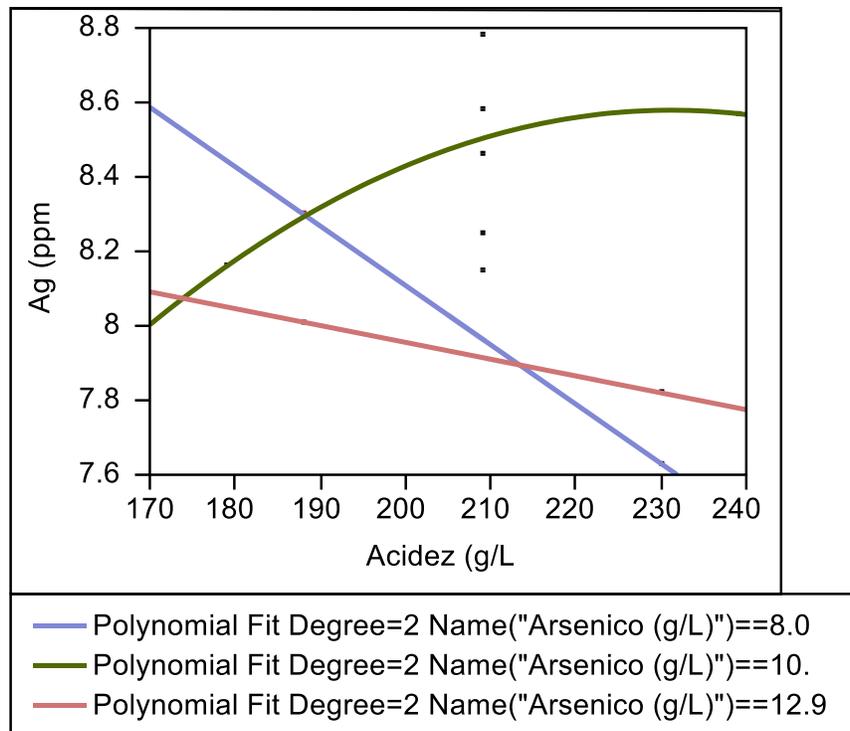


Figura 4.14 Análisis bivariado del contenido de Ag en cátodos debido al nivel de acidez en el electrolito

Los valores correspondientes al contenido de As se muestran en la Tabla 4.8 referente al análisis elemental del depósito. El menor contenido de esta impureza lo encontramos con As de 7g/L y acidez de 209g/L.

En la Figura 4.15 aparece el análisis bivariado del contenido de As en cátodos debido al nivel de acidez en el electrolito, donde se observa que para obtener los menores niveles de impureza se debe manejar un valor de acidez cercano a 209g/L y concentraciones de arsénico 7-10.5g/L.

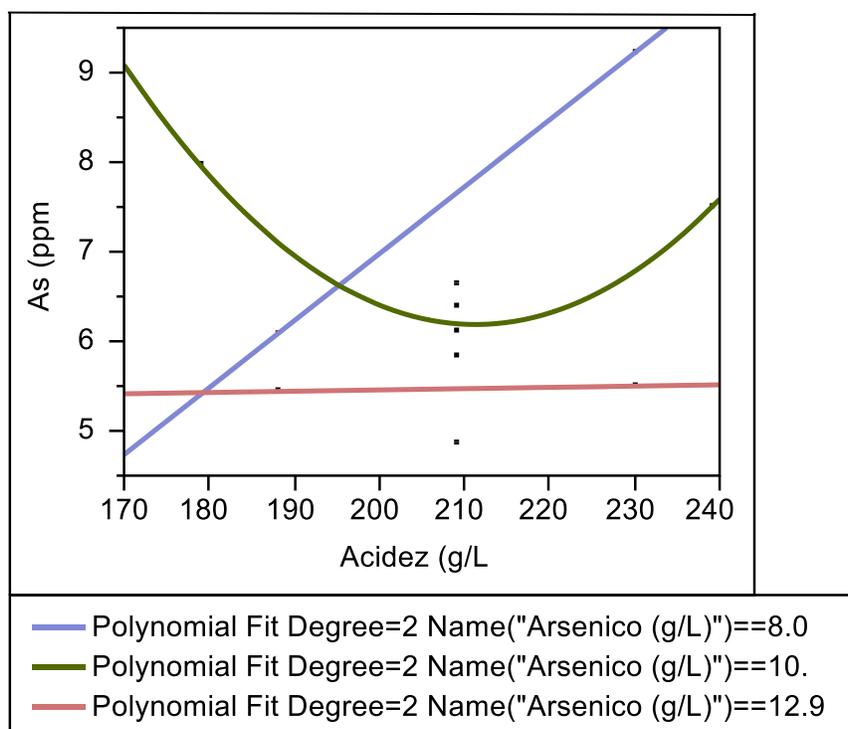


Figura 4.15 Análisis bivariado del contenido de As en cátodos debido al nivel de acidez en el electrolito

En la Tabla 4.8 se muestran los valores correspondientes al contenido de Sb en los cátodos producidos en cada prueba. El menor contenido de esta impureza lo encontramos con niveles de As de 7g/L y niveles de acidez de 209g/L.

En la Figura 4.16 aparece el análisis bivariado del contenido de Sb en cátodos debido al nivel de arsénico en el electrolito, donde se observa que para obtener los menores niveles de impureza se debe manejar la acidez entre 188 y 209g/L y concentraciones de arsénico entre 7 y 10.5g/L.

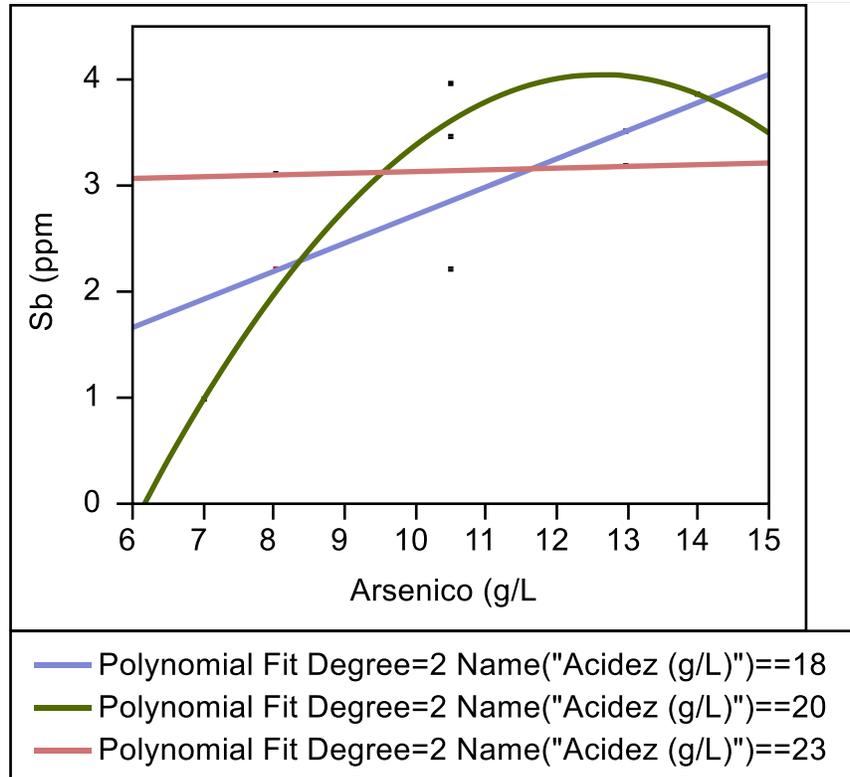


Figura 4.16 Análisis bivariado del contenido de Sb en cátodos debido al nivel de arsénico en el electrolito

Los valores correspondientes al contenido de Bi se muestran en la Tabla 4.8 referente al análisis elemental del depósito. El menor contenido de esta impureza lo encontramos con As de 7/L y acidez de 209g/L.

En la Figura 4.17 aparece el análisis bivariado del contenido de Bi en cátodos debido al nivel de arsénico en el electrolito, donde se observa que para obtener los menores niveles de impureza se debe manejar acidez 188-209g/L y concentraciones de arsénico 7-10.5g/L.

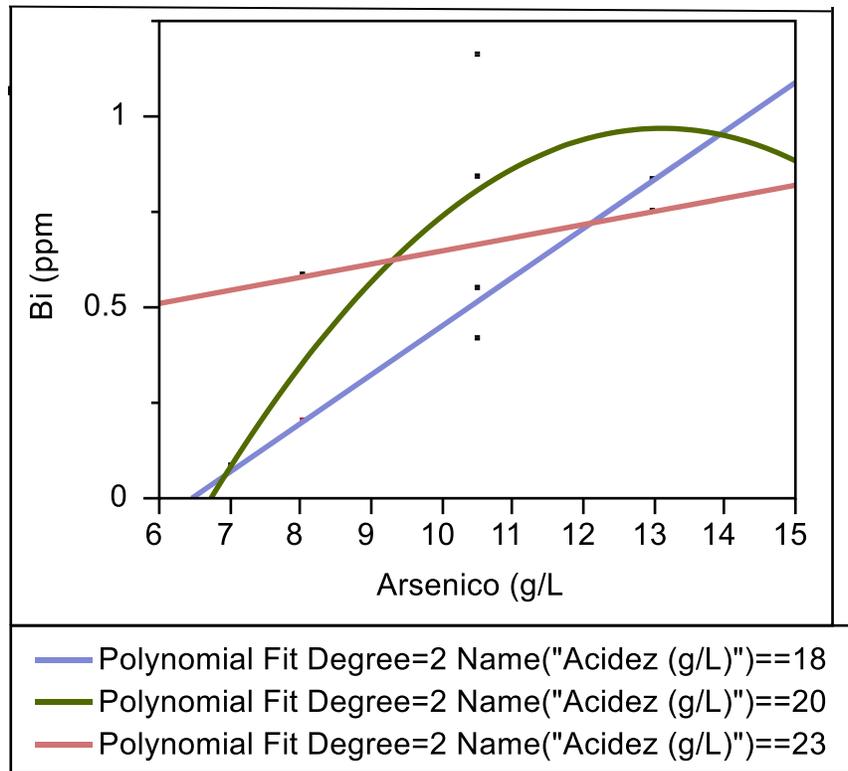


Figura 4.17 Análisis bivariado del contenido de Bi en cátodos debido al nivel de arsénico en el electrolito

Los valores correspondientes al contenido de la relación Se+Te+Bi se muestran en la Tabla 4.8 referente al análisis elemental del depósito. El menor contenido de esta relación de impurezas lo encontramos con As de 7g/L y acidez de 209g/L.

En la Figura 4.18 aparece el análisis bivariado del contenido de la relación Se+Te+Bi en cátodos debido al nivel de arsénico en el electrolito, donde se observa que para obtener los menores niveles de impurezas se debe manejar un valor de acidez 188-209g/L y concentraciones de arsénico 7-10.5g/L.

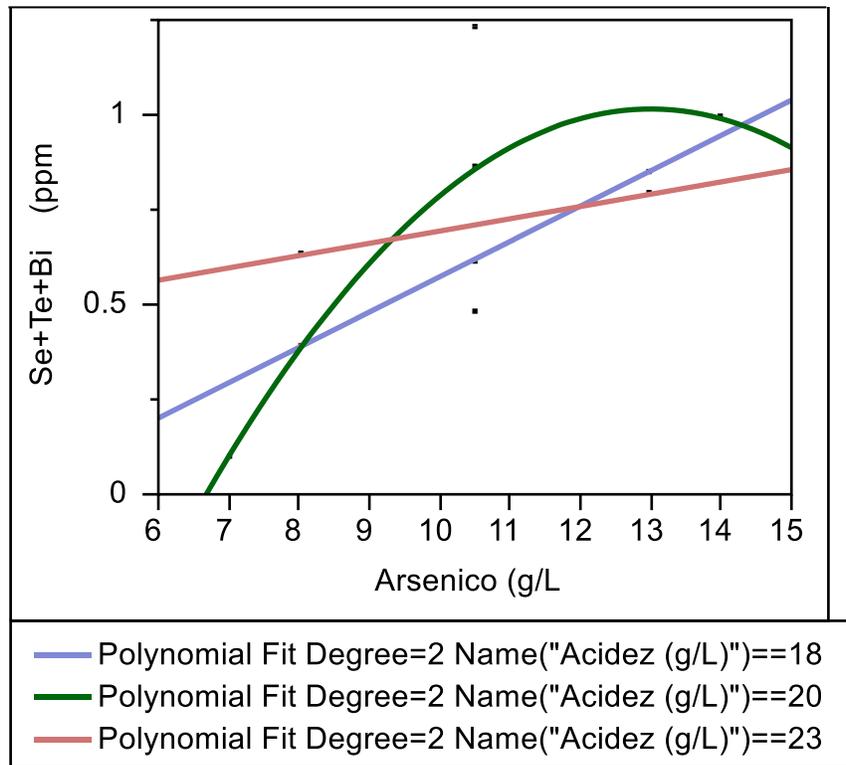


Figura 4.18 Análisis bivariado del contenido de la relación Se+Te+Bi en cátodos debido al nivel de arsénico en el electrolito

Las conclusiones de los análisis realizados a los cátodos de cobre se describen a continuación.

Estadísticamente, el arsénico y acidez muestran efectos significativos en eficiencia de corriente; el arsénico muestra efecto significativo en el contenido de S en los cátodos de cobre y la acidez muestra efecto significativo en el contenido de Se en los cátodos.

La acidez es determinante en la calidad de los cátodos, de acuerdo al análisis estadístico y experimental.

Experimentalmente, un valor de acidez en el rango 188 a 209 g/L y [As] de 7 a 10.5 g/L permiten tener menores contenidos de impurezas. También con estos niveles se obtuvo el valor máximo en eficiencia de corriente.

4.4 Resumen general

Antes de las conclusiones generales, se presenta un resumen de toda la información analizada para lodos y cátodos en la Tabla 4.12. En la sección cátodo aparecen los niveles recomendados de arsénico y acidez en electrolito para obtener las menores cantidades de impurezas en cátodos y mayor porcentaje de eficiencia de corriente. Para los lodos anódicos se recomiendan niveles para obtener las más altas concentraciones de impurezas, mayor generación de lodo anódico, mayor tamaño de partícula (F90) y densidad relativa. Se puede observar que los valores recomendados muestran en forma general rangos de niveles de As entre 7 y 10.5g/L y acidez entre 188 y 209g/L.

En el Anexo H se muestran físicamente cátodos obtenidos durante diferentes niveles de As y acidez en el electrolito. Donde podemos observar que en las condiciones recomendadas se tiene una mejor calidad de manera visual del depósito de cobre.

Los altos contenidos de As en los cátodos nos indican contaminación por posible electrolito ocluido en los depósitos. La contaminación de Sb y Bi presentada en las pruebas 1 y 5 posiblemente se deba a contaminación por electrolito en el depósito durante la electrorefinación (Moats y col. 2012).

Está reportado que contenidos de Pb en ánodo cercanos a 1200ppm se utilizan con la finalidad de controlar el Bi en el electrolito (Chen T.T y col. 2005). En nuestro caso con 744 ppm de Pb en los ánodos, el contenido de Bi en el cobre catódico se atribuye al control que realiza el As de las impurezas como Sb y Bi en el electrolito.

Los bajos contenidos de Te y Se indican una baja contaminación por partículas o lodo ocluido (Moats y col. 2012).

Otra posible causa de los altos niveles de As, Sb, Bi y S es la falta de un correcto lavado de los depósitos al término de cada prueba para evitar la contaminación por electrolito no necesariamente ocluido durante el proceso de electrorefinación de cobre.

Los datos experimentales indican la posibilidad de contaminación de los cátodos por lodo ocluido, esto se debe a que existe una relación de menor contenido de impurezas en los cátodos y menor concentración de impurezas en los lodos anódicos generados bajo las mismas condiciones de [As] 7g/L y acidez de 209g/L en electrolito.

Las dos vías de contaminación de los cátodos pudieron ocurrir durante la experimentación.

Tabla 4.12 Resumen de resultados y niveles recomendados (g/L)

Respuesta		Estadísticamente significativo			Nivel recomendado	
		As	Acidez	R ²	As	Acidez
<i>Lodos</i>						
Ag	(Kg/Ton)	-	-		≤10.5	188-209
Cu	(%)	-	-		7-10.5	188-209
As	(%)	-	-		≥10.5	≤209
Sb	(%)	✓	-	0.74	≥10.5	≤209
Bi	(%)	-	-		≥10.5	≤209
Te	(%)	✓	✓	0.80	≥10.5	≥209
Se	(%)	-	-		8.03-10.5	209
Pb	(%)	-	-		7-10.5	≥209
Densidad Relativa		-	-		≤10.5	≥209
Tamaño de Partícula	(F90,µm)	-	-		10.5	≥209
Lodo generado	(Kg/Ton)	-	✓	0.65	7-10.5	188-209
<i>Cátodos</i>						
Eficiencia de Cte.	(%)	✓	✓	0.94	7	209
Ag	(ppm)	-	-		7-10.5	209
As	(ppm)	-	-		≤10.5	≤209
Sb	(ppm)	-	-		7-10.5	188-209
Bi	(ppm)	-	-		7-10.5	188-209
Se	(ppm)	-	✓	0.80	10.5	188-209
Se+Te+Bi	(ppm)	-	-		7-10.5	188-209
S	(ppm)	✓	-	0.76	>10.5	188-209

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

- 1) Se obtiene cobre catódico grado G1 y G2 a nivel laboratorio utilizando electrolito industrial y densidad de corriente de 240 A/m² con eficiencia de corriente promedio de 97.37%.
- 2) Concentraciones de As de 7 a 10.5g/L y acidez de 188 a 209g/L son los niveles recomendados para obtener menores impurezas en cátodos, lodos con favorable densidad, tamaño de partícula y concentración de impurezas.
- 3) La descomposición térmica no fue concluyente en este estudio.
- 4) Los difractogramas realizados a los lodos revelan las especies PbSO₄ y Cu₂O como predominantes, mostrando en cada difractograma picos principales correspondientes a las fichas de anglesita PDF01-089-7356 y cuprita PDF00-005-0667.
- 5) Las microscopías efectuadas a los lodos muestran que las especies Ag₂(Te,Se), AgCuSe, PbSO₄, Pb₅(AsO₄)₃(OH,Cl) y Cu-Ag-AsO₄-SO₄ se encuentran presentes en la mayoría de las muestras analizadas.

5.2 Recomendaciones

Para trabajo futuro en experimentación a nivel laboratorio de electrorefinación de cobre se hacen las siguientes recomendaciones:

- 1) Realizar pruebas con diferente tiempo de electrorefinación, de ser posible, realizar dos ciclos de depósito catódico.

- 2) Filtrar electrolito utilizado antes de recircularlo en el sistema.
- 3) Realizar una caracterización más completa de cobre catódico incluyendo microscopia electrónica de barrido.
- 4) Mejorar las dimensiones entre placas, con la finalidad de evitar un mal depósito en la parte inferior de las placas catódicas.
- 5) Realizar corrida en planta piloto utilizando los niveles de arsénico y acidez recomendados a nivel experimental.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

1. American Society of Testing Materials. (<http://www.astm.org>).
2. BALACHANDRAN P. K. et al. 2003. Electrolyte impurity control at Chinchpada Refinery of Sterlite Industries (India) Limited. ECO-TEC ,Technical paper 167, p. 01-12.
3. BEAUCHEMIN S. et al. 2008. Behaviour of antimony and bismuth in copper electrorefining circuits. Canadian Metallurgical Quarterly, Vol.47, No. 1 p. 09-26.
4. BISWAS A.K.1980. Extractive Metallurgy of Copper. 2nd. Edition. Pergamon Press.
5. Cámara Minera de México (<http://www.camimex.org.mx>).
6. CHEN T.T. et al. 2005. Mineralogical characterization of a copper anode and the anode slimes from the La Caridad Copper Refiner of Mexicana de Cobre. Metall. Mater. Trans. B. Vol. 36B p.229-240.
7. DAVENPORT W. G. et al. 2002. Extractive Metallurgy of Copper. 4th. Edition. Pergamon Press p.295-323.
8. FREE M.L. 2000. The effect of anode impurities on copper electrorefining. SME p.01-08.
9. Instituto Nacional de Estadística y Geografía (<http://www.inegi.org.mx>).
10. International Union of Pure and Applied Chemistry. (<http://www.iupac.org>).
11. LAZIC Z.R. Desing of experiments in chemical engineering.2004. Wiley-VCH p.324-342.

12. MOATS M. S. et al. A Review of the behavior and deportment of lead, bismuth, antimony and arsenic in copper electrorefining. 2012. T.T. Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials Characterization. TMS p.7.
13. MOATS M. S. Electrochemical caracterizacion of anode passivation mechanisms in copper electrorefining. 1998. University of Arizona p.37.
14. Mexicana de Cobre. Reporte interno. 2012.
15. MUBAROK Z. et al. 2005. Dendritic Cathode Growth during Copper Electrorefining in the Presence of Solid Particles. Proceedings of European Metallurgical Conference, Dresden.
16. NOGUCHI F. et al. 1990. Behavior of anode impurities in copper electrorefining - effect of bismuth and oxygen in anode. Metall. Rev. MMIJ 7 p.93-107.
17. SCHUIZE R. 1972. Process for preventing supersaturation of electrolytes with arsenic, antimony and bismuth. U.S. Patent No 3,696,012.
18. The World Copper Factbook 2014. International Copper Study Group. 2014.
19. WANG X. et al. 2003. Removal of impurities from copper electrolyte with adsorbent containing antimony. Hydrometallurgy Vol. 69 p. 39-44.
20. WANG X. et al. 2006. Identification of arsenato antimonates in copper anode slimes. Hydrometallurgy Vol. 84 p. 211-217.
21. WANG X. et al. 2011a. Homogeneous precipitation of As, Sb and Bi impurities in copper electrolyte during electrorefining. Hydrometallurgy Vol. 105 p. 355-358.
22. WANG X. et al. 2011b. The role of arsenic in the homogeneous precipitation of As, Sb and Bi impurities in copper electrolyte. Hydrometallurgy Vol. 108 p. 199-204.
23. WENZL Christine 2007. Anode Casting- Physical Anode Quality. EMC p.01-16.
24. WENZL Christine et al. 2007. Review of Anode Casting - Part I: Chemical Anode Quality. World of Metallurgy -ERZMETALL 60 p.77-83.

25. ZHOU W. et al. 2011. Reduction and deposition of arsenic in copper electrolyte. Trans. Nonferrous Met. Soc. China Vol 21 p.2772-2777.

ANEXOS

A Modificación de As en el electrolito

Se muestra el procedimiento para modificar la concentración de As de 6 a 8g/L en 50mL el electrolito. En la Figura A.1 se muestra el método general.

1) Pesar 0.5281gr de As_2O_3 y 0.159gr de NaOH para mantener la relación molar 2:1.5 As-Na. Verter en un matraz volumétrico de 50mL.

$\text{As}_2\text{O}_3 = 197.84\text{gr/mol}$ $\text{As} = 149.84\text{gr}$ $\text{NaOH} = 40 \text{ gr/mol}$ $\text{Na} = 22.99\text{gr}$

Para incrementar [As] en 8gr/1000mL

10.562gr (As_2O_3) = 0.053 mol (As_2O_3)

3.18 gr (NaOH) = 0.0795 mol (NaOH)

$\text{As}_2\text{O}_3 + 1.5 \text{ NaOH}$ Relación molar 2: 1.5 As-Na

Para incrementar [As] en 8gr/50mL

0.5281gr (As_2O_3)

0.159 gr (NaOH)

2) Agregar 5mL de H_2O desionizada al matraz y colocarlo en una plancha para elevar la temperatura hasta 50°C.

3) Mezclar el As_2O_3 con el agua, mover continuamente para lograr una mejor disolución. Después agregar NaOH en el matraz volumétrico.

4) Agregar lentamente electrolito al matraz del punto anterior y aforar a 50 mL.

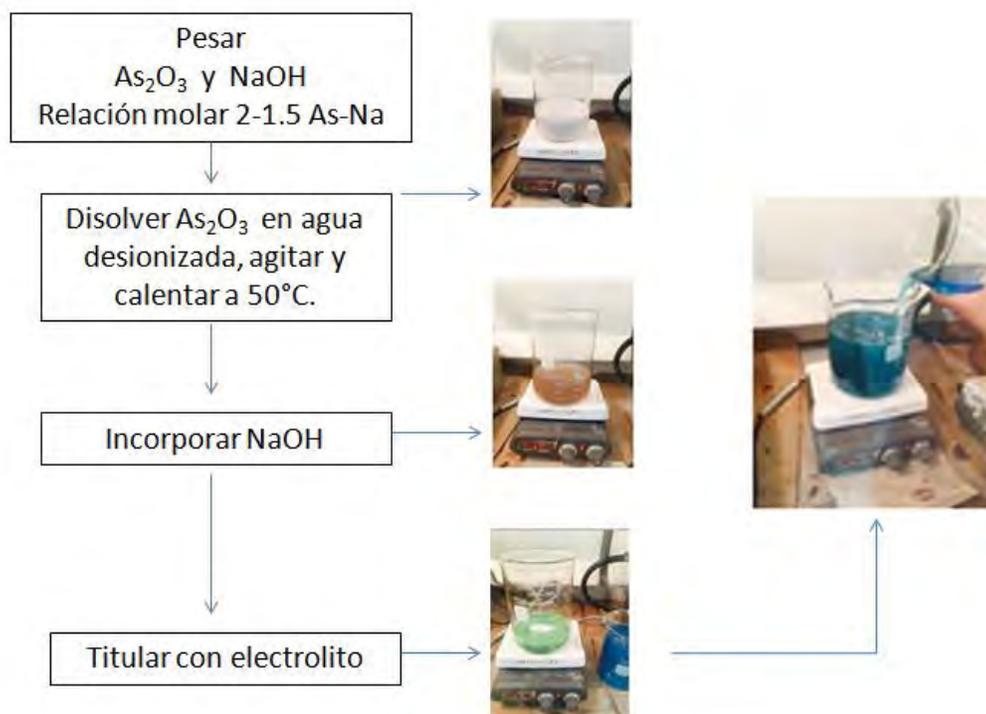


Figura A.1 Método para aumentar la concentración de As en el electrolito

B Modificación de H₂SO₄ en el electrolito

Se muestra el procedimiento para determinar la acidez g/L en el electrolito.

- 1) Tomar 5mL de muestra y depositarla en un matraz volumétrico de 100mL y aforar con agua desionizada.
- 2) Depositar en un matraz Erlenmeyer de 250mL.
- 3) Calentar hasta 60-65°C.
- 4) Agregue 5 gotas de anaranjado de metilo.
- 5) Titule con solución valorada de hidróxido de sodio 1N y anote el gasto de hidróxido de sodio.
- 6) Calcule el valor de acidez total, g/L H₂SO₄ = Gasto x Factor.

$$Acidez = \frac{meq H_2SO_4 (V_m) N_{NaOH}}{mL muestra} * f. d.$$

meqH₂SO₄ = moles equivalentes de H₂SO₄

V_m = Volumen gastado de titulante.

N_{NaOH} = Normalidad del hidróxido de sodio.

f. d. = factor de dilución.

mL muestra = volumen de la muestra.

C Lectura de As en el electrolito

La lectura de As en la solución se realizó con el equipo espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer modelo AAnalyst 400 del laboratorio de Metrología de la UNISON.

La curva de curva de calibración se preparó de la siguiente manera:

Se tomó 0.50mL de solución estándar de As, se agregó 1mL de H₂SO₄ concentrado y se aforó en matraz de 100mL con agua desionizada para obtener el estándar de 5ppm de As.

Se tomó 1mL de solución estándar de As, se agregó 1mL de H₂SO₄ concentrado y se aforó en matraz de 100mL con agua desionizada para obtener el estándar de 10ppm de As.

Se tomó 2mL de solución estándar de As, se agregó 1mL de H₂SO₄ concentrado y se aforó en matraz de 100mL con agua desionizada para obtener el estándar de 20ppm de As.

Se tomó 5mL de solución estándar de As, se agregó 1mL de H₂SO₄ concentrado y se aforó en matraz de 100mL con agua desionizada para obtener el estándar de 50ppm de As.

Se tomó 30mL de cada dilución en un frasco de plástico para su posterior lectura.

Cada muestra se preparó de la siguiente manera:

Se tomó 5mL de solución para lectura y se aforó en matraz de 100mL con agua desionizada.

Se tomó 2mL de dilución anterior, se agregó 1mL de H₂SO₄ concentrado y se aforó en matraz de 100mL con agua desionizada.

Se tomó 30mL de cada dilución en un frasco de plástico para su posterior lectura.

La muestra del blanco se preparó de la siguiente manera:

Se tomó 1mL de H₂SO₄ concentrado y se aforó en matraz de 100mL con agua desionizada.

Se tomó 30mL de la dilución en un frasco de plástico para su posterior lectura.

Para la lectura se preparó el equipo con lámpara de As y su flama correspondiente. Se usó el background para evitar interferencias. Calentamiento de equipo de 20 min. aproximadamente.

La siguiente fórmula se utilizó para realizar el cálculo para la concentración de As.

$$\text{Concentración As (ppm)} = \left\{ \left(\text{Lectura obtenida} * \left(\frac{100}{5} \right) \right) * \left(\frac{100}{2} \right) \right\}$$

D Análisis estadístico correspondiente a lodo generado y cátodos

Los valores correspondientes al contenido de Te se muestran en la Tabla 5 referente al análisis químico de lodos. El mayor contenido de esta impureza lo encontramos con As de 12.97g/L y acidez de 230g/L en la prueba 11. Estadísticamente se tuvo significancia. El modelo que predice la concentración de Te en lodo y se ajusta a los datos experimentales es el siguiente:

$$\begin{array}{r} \text{Te en lodo (\%)} = \\ + \\ + \\ + \\ - \\ - \end{array} \left| \begin{array}{l} 2.595013 \\ 0.607931 \text{ (Arsénico-4.251)} \\ 0.587425 \text{ (Acidez-9.6976)} \\ 0.068339 \text{ (Arsénico-4.251)(Acidez-9.6976)} \\ -0.289800 \text{ (Arsénico-4.251)}^2 \\ -0.407648 \text{ (Acidez-9.6976)}^2 \end{array} \right.$$

En la Tabla D.1 se muestra el análisis correspondiente a Te en lodo. Los valores en los diferentes parámetros corresponden al modelo utilizado y el valor menor a 0.05 en la prueba de t para arsénico y acidez indica la existencia de efecto significativo ambos parámetros en la concentración de Te en lodo. El coeficiente de correlación lineal (R^2) de 0.80 muestra bondad de ajuste del modelo con los datos experimentales.

Tabla D.1 Análisis estadístico correspondiente a Te en lodo

Parámetros	Estimado	R ²	Prob>[t]
Intercepto	2.595013		0.0005*
Arsénico	0.607931		0.0290*
Acidez	0.587425		0.0349*
(Arsénico).(Acidez)	0.068339	0.80	0.8233
(Arsénico).(Arsénico)	-0.289800		0.2783
(Acidez).(Acidez)	-0.407648		0.1590

* *Significativo*

En la Tabla D.2 se observa los valores experimentales y los valores obtenidos con el modelo propuesto.

Tabla D.2 Comprobación de modelo correspondiente a Te en lodo

Prueba	Experimental	Modelo
1	0.79	1.243
2	0.73*	0.843*
3	2.04	2.609
4	2.42	2.836
5	2.55	2.609
6	1.48	1.898
7	2.62	2.845
8	3.23	2.609
9	2.35	3.594**
10	1.53	2.761
11	3.49**	3.161

* *Mínimo.*

** *Máximo*

En la Figura D.1 aparece la superficie de respuesta generada con el modelo, donde se observa el efecto significativo del arsénico y acidez sobre concentración de Te en lodos, con valores $\geq 10.5\text{g/L}$ de As y $\geq 209\text{ g/L}$ de acidez se tiene la mayor concentración de Te.

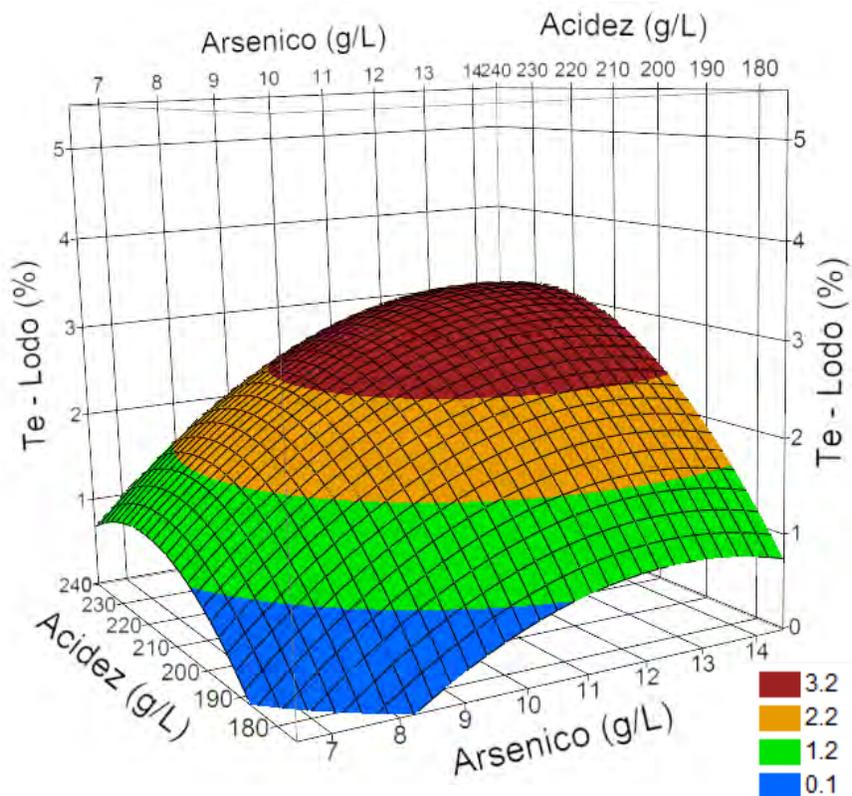


Figura D.1 Superficie de respuesta correspondiente a Te en lodos

Continuando con los lodos anódicos, estadísticamente se tuvo significancia para el modelo de lodo generado por cantidad de cobre depositado. Las cantidades producidas se muestran en la Tabla D.3.

Tabla D.3 Cantidad de lodos generados en cada prueba

Prueba	(g)	(Kg/Ton)
1	10.865**	7.722**
2	7.798	5.499
3	9.295	6.590
4	9.169	6.523
5	6.920	4.905
6	7.879	5.541
7	6.244	4.451
8	6.608	4.697
9	7.158	5.105
10	6.037*	4.287*
11	7.482	5.349
Promedio	7.617	5.407

* *Mínimo.*

** *Máximo*

El modelo que predice la producción de lodo y se ajusta a los datos experimentales es el siguiente:

Lodo generado/ Cu depositado (Kg/Ton)=		5.415993
	+	0.182935 (Arsénico-4.251)
	-	0.907401 (Acidez-9.6976)
	+	0.009726 (Arsénico-4.251)(Acidez-9.6976)
	-	0.107037 (Arsénico-4.251) ²
	+	0.282940 (Acidez-9.6976) ²

En la Tabla D.4 se muestra el análisis correspondiente a la producción de lodo. Los valores en los diferentes parámetros corresponden al modelo utilizado y el valor menor a 0.05 en la prueba de t para acidez indican la existencia de efecto significativo de este parámetro en la producción de lodo. El coeficiente de correlación lineal (R^2) de 0.65 muestra bondad de ajuste del modelo con los datos experimentales. Es importante recordar que se están evaluando dos factores en el modelo, concentración de As y acidez, por lo tanto es correcto tomar un valor cercano a 0.70 como indicativo de bondad de ajuste con los datos experimentales.

En la Tabla D.5 se observa los valores experimentales y los valores obtenidos con el modelo propuesto, como se puede observar, el modelo ajusta muy bien a los datos experimentales.

En la Figura D.2 aparece la superficie de respuesta generada con el modelo, donde se observa el efecto significativo de la acidez sobre la producción de lodos, con valores entre 188-209g/L de acidez se tiene la mayor producción de lodos.

Tabla D.4 Análisis estadístico correspondiente a la cantidad de lodos generados

Parámetros	Estimado	R ²	Prob>[t]
Intercepto	5.415993		0.0001*
Arsénico	0.182935		0.5804
Acidez	-0.907401		0.0385*
(Arsénico).(Acidez)	0.009726	0.65	0.9835
(Arsénico).(Arsénico)	-0.107037		0.7830
(Acidez).(Acidez)	0.282940		0.4909

* *Significativo*

Tabla D.5 Comprobación del modelo para cantidad de lodos generados(Kg/Ton)

Prueba	Experimental	Modelo
1	7.722**	6.460**
2	5.499	6.280
3	6.590	5.395
4	6.523	6.107
5	4.905	5.395
6	5.541	5.146
7	4.451	3.913*
8	4.697	5.395
9	5.105	5.683
10	4.287*	3.945
11	5.349	4.877

* *Mínimo.*

** *Máximo*

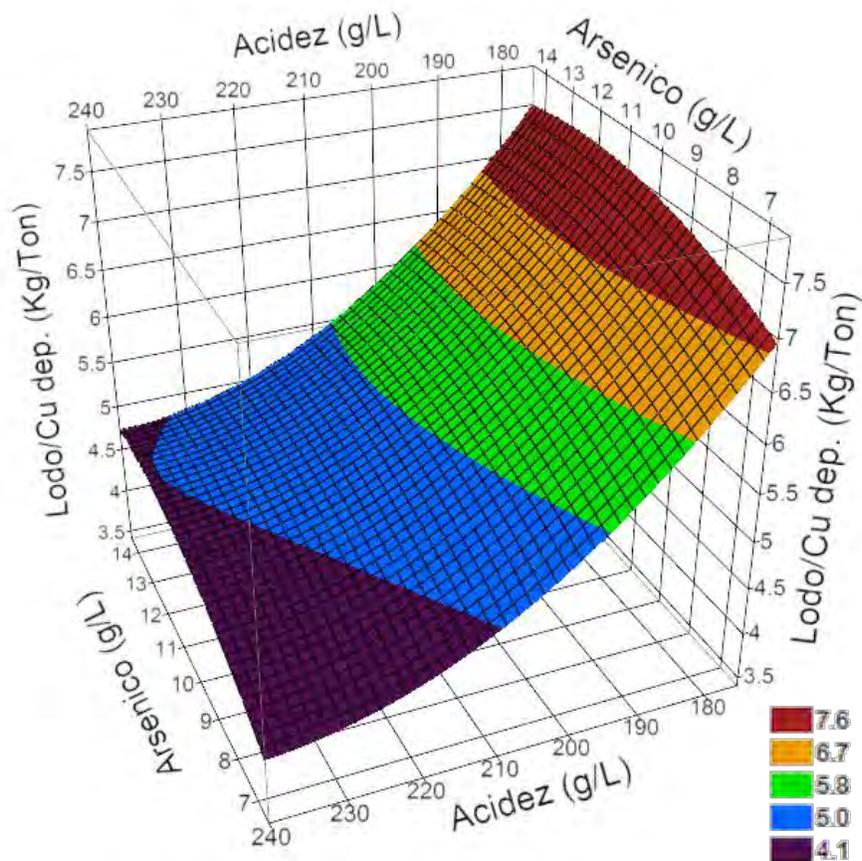


Figura D.2 Superficie de respuesta correspondiente a cantidad de lodos generados

Los valores correspondientes a la concentración de Selenio se muestran en la Tabla 4.8. La mayor concentración fue durante la prueba 1 con niveles de As 10.5g/L y acidez de 179g/L. Estadísticamente se tuvo significancia.

El modelo que predice la concentración de Se en el cátodo de cobre y se ajusta a los datos experimentales es el siguiente:

$$\begin{aligned}
 \text{Se en cátodo de cobre(ppm)} = & \left| \begin{array}{l} 0.041280 \\ -0.019873 \text{ (Arsénico-4.251)} \\ -0.070910 \text{ (Acidez-9.6976)} \\ + 0.040952 \text{ (Arsénico-4.251)(Acidez-9.6976)} \\ -0.020084 \text{ (Arsénico-4.251)}^2 \\ + 0.069341 \text{ (Acidez-9.6976)}^2 \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

En la Tabla D.6 se muestra el análisis estadístico correspondiente al contenido de Se. Los valores en los diferentes parámetros corresponden al modelo utilizado y el valor menor a 0.05 en la prueba de t para acidez indica la existencia de efecto significativo de este parámetro en la concentración de Se en el cátodo de cobre. El coeficiente de correlación lineal (R^2) de 0.80 muestra una buena bondad de ajuste del modelo con los datos experimentales.

Tabla D.6 Análisis estadístico correspondiente a Se en cátodo de cobre

Parámetros	Estimado	R^2	Prob>[t]
Intercepto	0.041280		0.3154
Arsénico	-0.019873		0.4207
Acidez	-0.070910		0.0279*
(Arsénico).(Acidez)	0.040952	0.80	0.2674
(Arsénico).(Arsénico)	-0.020084		0.4896
(Acidez).(Acidez)	0.069341		0.0553

* *Significativo*

En la Figura D.3 aparece la superficie de respuesta generada con el modelo, donde se observa el efecto significativo de la acidez sobre la concentración de Se en cátodo, con arsénico cercano a 10.5g/L y acidez 188-209g/L se tiene la menor concentración de Se en el cátodo.

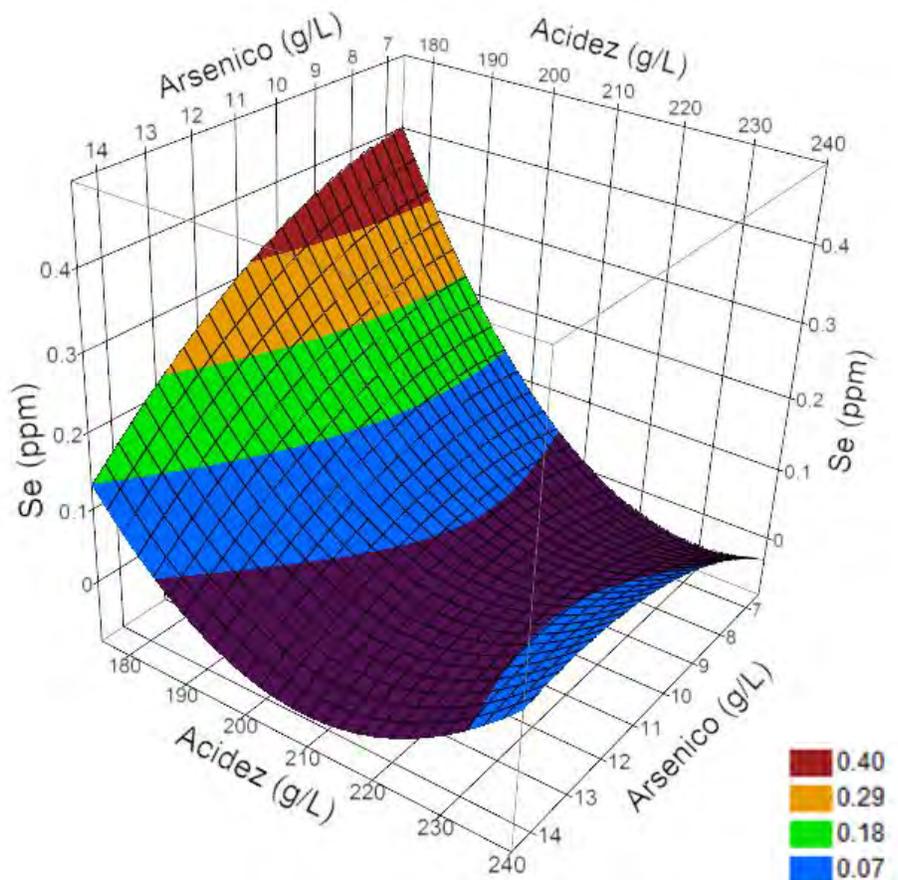


Figura D.3 Superficie de respuesta correspondiente a concentración de Se en cátodo de cobre.

Los valores correspondientes a la concentración de S se muestran en la Tabla 4.8. La mayor concentración fue durante la prueba 6 con niveles de As 7g/L y acidez de 209g/L. Estadísticamente se tuvo significancia.

El modelo que predice la concentración de S en el cátodo de cobre y se ajusta a los datos experimentales es el siguiente:

$$\begin{array}{r|l}
 \text{S en cátodo de cobre(ppm)} = & 3.809635 \\
 - & -0.443519 \text{ (Arsénico-4.251)} \\
 + & 0.305103 \text{ (Acidez-9.6976)} \\
 - & -0.135655 \text{ (Arsénico-4.251)(Acidez-9.6976)} \\
 + & 0.119025 \text{ (Arsénico-4.251)}^2 \\
 - & -0.306902 \text{ (Acidez-9.6976)}^2
 \end{array}$$

En la Tabla D.7 se muestra el análisis estadístico correspondiente al contenido de S. Los valores en los diferentes parámetros corresponden al modelo utilizado y el valor menor a 0.05 en la prueba de t para arsénico indica la existencia de efecto significativo de este parámetro en la concentración de S en el cátodo de cobre. El coeficiente de correlación lineal (R^2) de 0.76 muestra una buena bondad de ajuste del modelo con los datos experimentales.

Tabla D.7 Análisis estadístico correspondiente a S en cátodo de cobre

Parámetros	Estimado	R^2	Prob>[t]
Intercepto	3.809635		<0.0001*
Arsénico	-0.443519		0.0349*
Acidez	0.305103		0.1106
(Arsénico).(Acidez)	-0.135655	0.76	0.5706
(Arsénico).(Arsénico)	0.119025		0.5453
(Acidez).(Acidez)	-0.306902		0.1668

* *Significativo*

En la Figura D.4 aparece la superficie de respuesta generada con el modelo, donde se observa el efecto significativo del arsénico sobre la concentración de S en cátodo, con arsénico cercano a $>10.5\text{g/L}$ y acidez $188\text{-}209\text{g/L}$ se tiene la menor concentración de S en el cátodo.

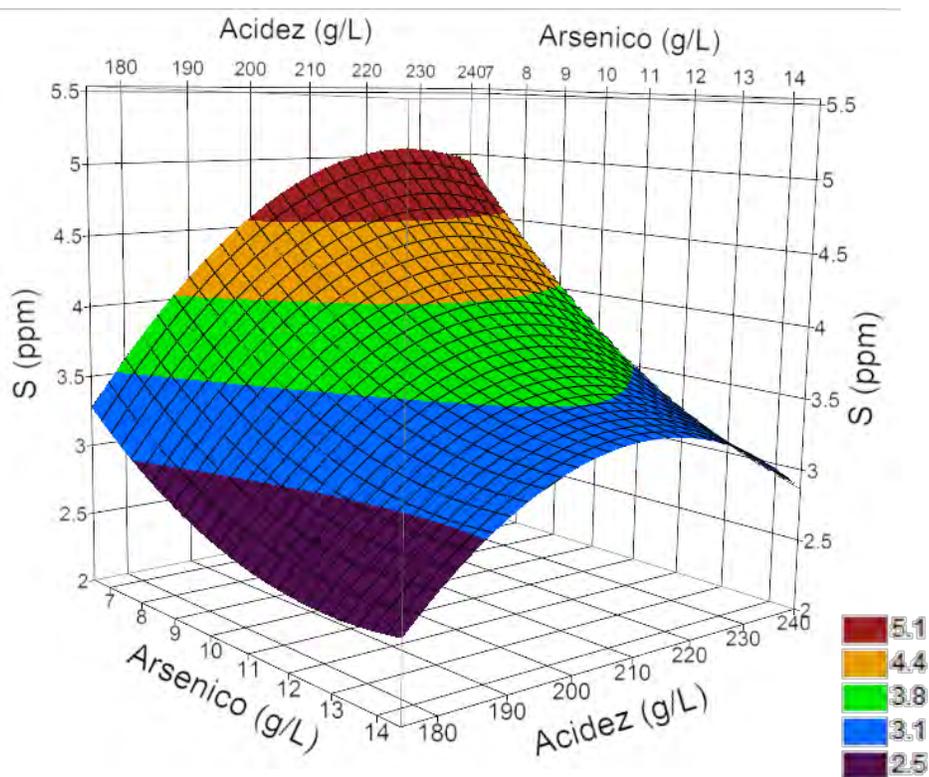


Figura D.4 Superficie de respuesta correspondiente a concentración de S en cátodo de cobre

E Resultados del análisis termogravimétrico

Los resultados del análisis termogravimétrico se discuten a continuación de acuerdo al diseño de experimentos en tres bloques: experimentos centrales, ortogonales y axiales.

El bloque de experimentos centrales corresponde a las muestras 3, 5 y 8. El promedio en pérdida de peso de las muestras al finalizar cada prueba a los 1150°C fue de 69.14%, en la Figura E.1 se muestran las curvas de pérdida de peso respecto a la temperatura, se observa un patrón similar en las curvas con variación en los porcentajes de pérdida debido a la composición específica de cada muestra. En la Figura E.2 aparecen las curvas de la derivada del peso respecto a la temperatura, donde la muestra 3 tiene algunas diferencias en los picos característicos respecto a las curvas de las muestras 5 y 8. Aunque estas muestras se generaron bajo las mismas condiciones, los lodos generados siempre serán muy similares, pero no idénticos.

El bloque de experimentos ortogonales corresponde a las muestras 1, 6, 7 y 9. El promedio en pérdida de peso de las muestras al finalizar cada prueba a los 1150°C fue de 68.52%, en la Figura E.3 se muestran las curvas de pérdida de peso respecto a la temperatura, se observa un patrón similar en las curvas. En la Figura E.4 aparecen las curvas de la derivada del peso respecto a la temperatura, donde las pruebas 1 y 7 son muy similares y tienen en común el nivel de arsénico utilizado durante la generación de las muestras.

El bloque de experimentos axiales corresponde a las muestras 2, 4, 10 y 11. El promedio en pérdida de peso de las muestras al finalizar cada prueba a los 1150°C fue de 65.38%, en la Figura E.5 se muestran las curvas de pérdida de peso respecto a la temperatura, se observa un patrón muy similar en las curvas. En la Figura E.6 aparecen las curvas de la derivada del peso respecto a la temperatura para cada experimento. Se observa mayor similitud entre las curvas.

Para el total de las 11 pruebas se obtiene un promedio de pérdida de peso 67.21 % y las curvas de descomposición térmica muestran un patrón similar que hasta el momento no permite identificar claramente los arsenatos antimonatos basados únicamente en la descomposición térmica.

En general se observó un comportamiento similar en todas las muestras. Después de la pérdida de humedad y agua químicamente ligada hasta aproximadamente 210°C, se obtiene un pico específico cerca de los 950°C que corresponde al patrón de la descomposición térmica de un ácido de arsenato antimonato que es precursor en la formación de arsenato antimonatos, la producción de arsenato antimonatos evita la generación de lodo flotante. Sin embargo, también se encontró un pico característico de lodo flotante cerca de los 800°C. No se encontró el pico que identifica los arsenato antimonatos a menos de 800°C, lo cual no permite confirmar su presencia por medio del análisis realizado (Wang X.W. y col 2011).

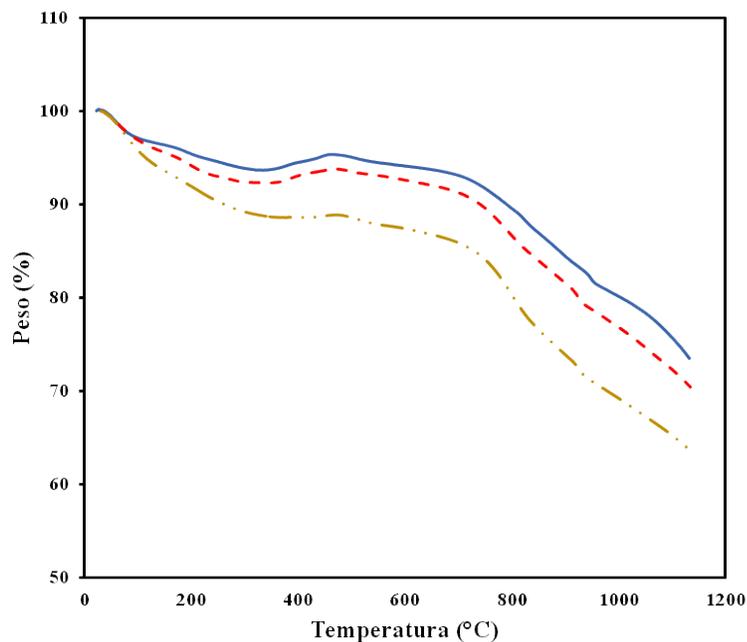


Figura E.1 Análisis termogravimétrico de lodos anódicos experimentales del bloque central de experimentos

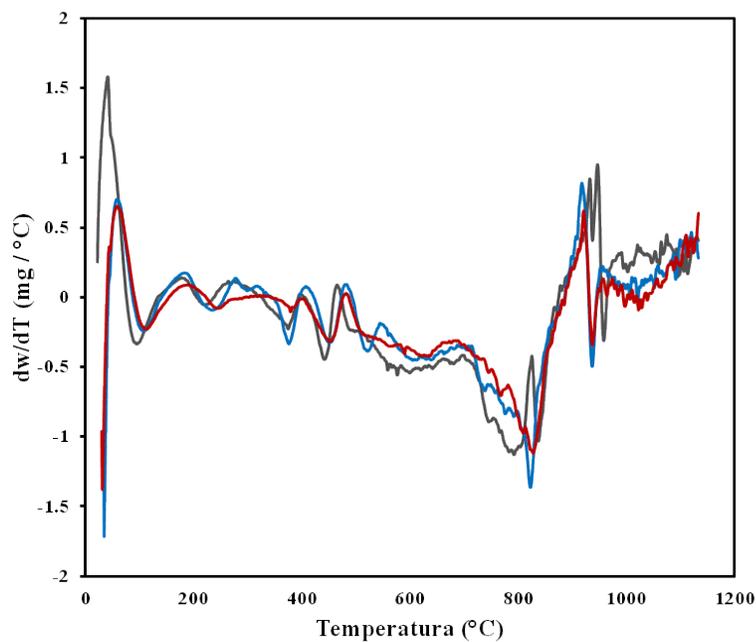


Figura E.2 Derivada del peso respecto a la temperatura generada del análisis termogravimétrico de lodos anódicos experimentales del bloque central de experimentos

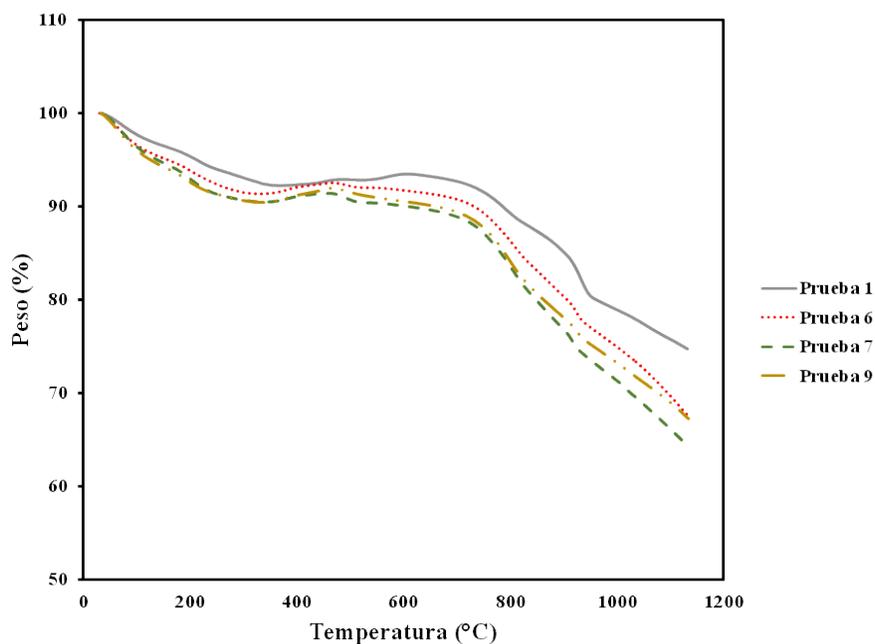


Figura E.3 Análisis termogravimétrico de lodos anódicos experimentales del bloque ortogonal de experimentos

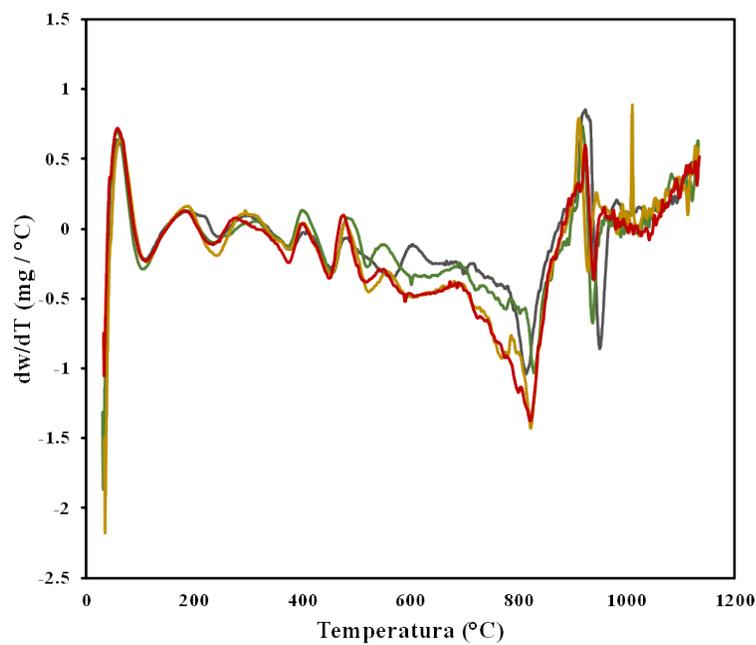


Figura E.4 Derivada del peso respecto a la temperatura generada del análisis termogravimétrico de lodos anódicos experimentales del bloque ortogonal de experimentos

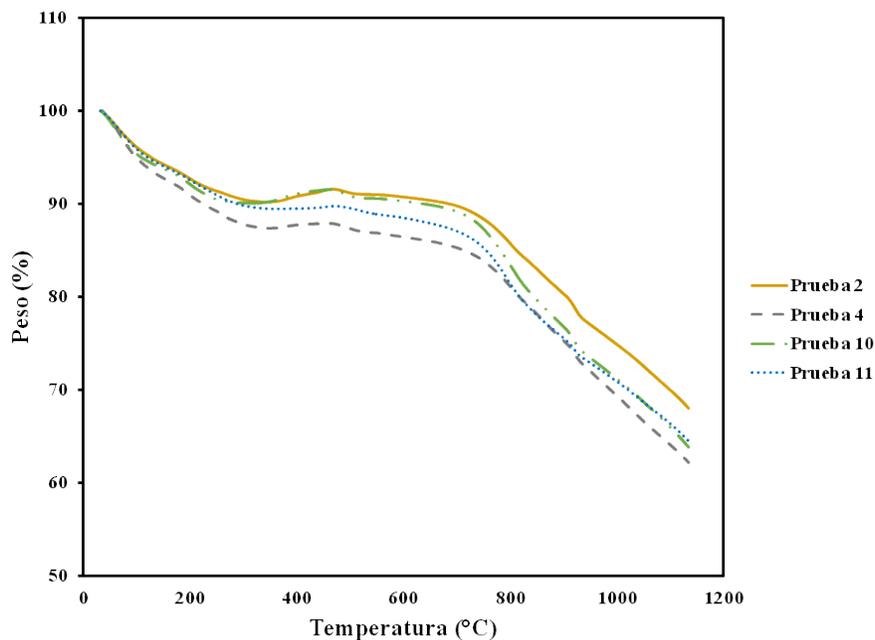


Figura E.5 Análisis termogravimétrico de lodos anódicos experimentales del bloque axial de experimentos

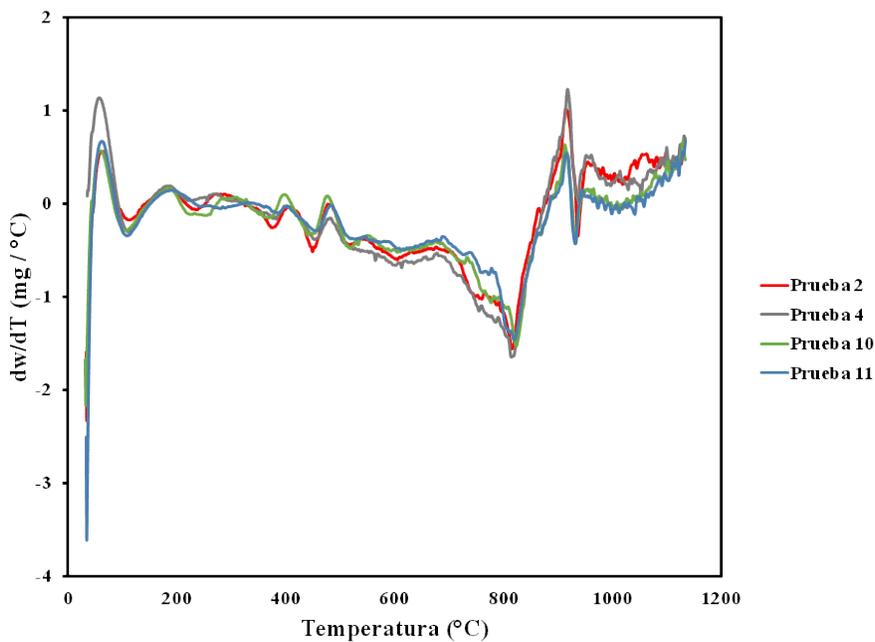


Figura E.6 Derivada del peso respecto a la temperatura generada del análisis termogravimétrico de lodos anódicos experimentales del bloque axial de experimentos

F Resultados de análisis de difracción de rayos X

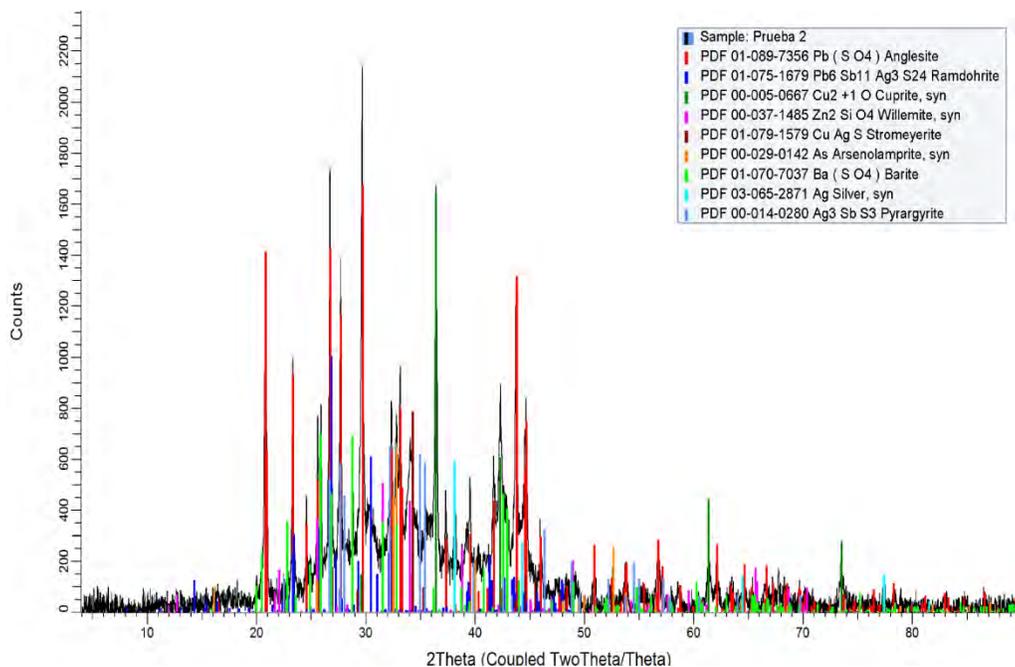


Figura F.1 Difractograma correspondiente a lodos generados en la prueba 2

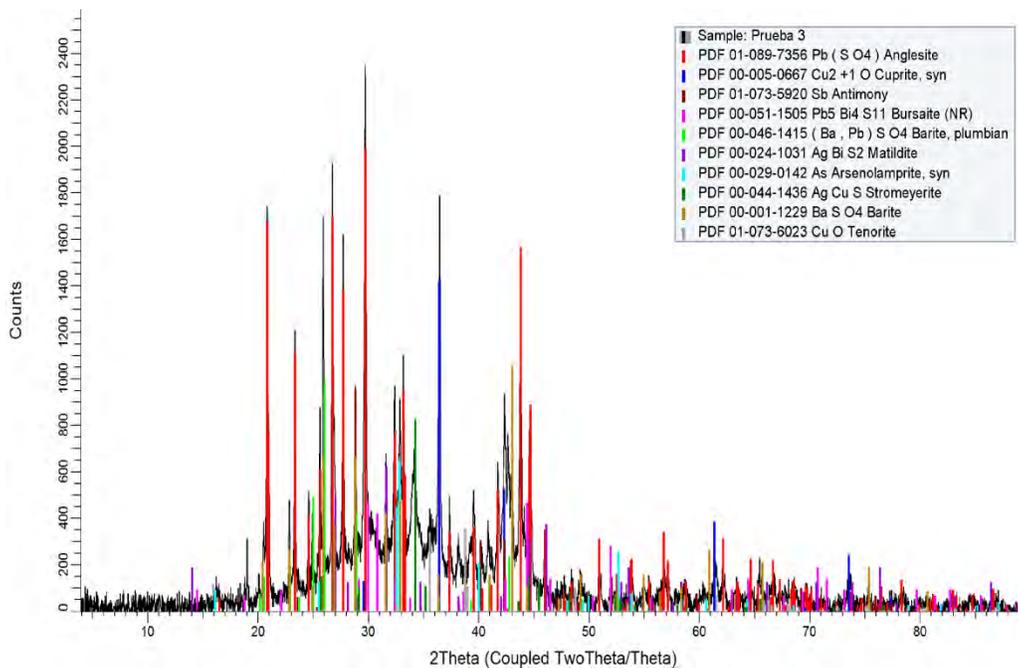


Figura F.2 Difractograma correspondiente a lodos generados en la prueba 3

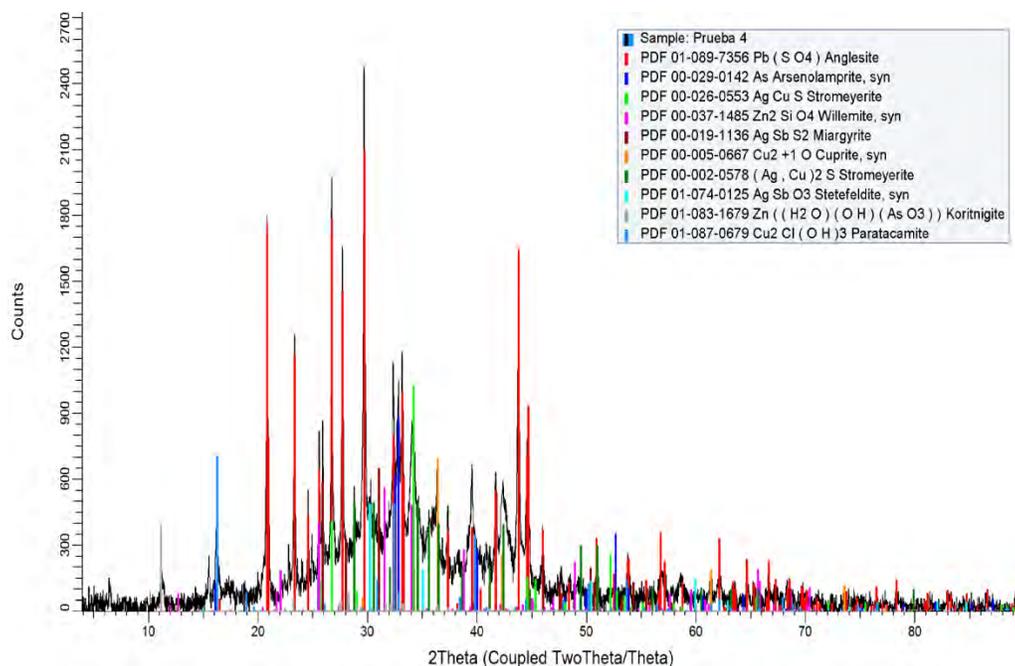


Figura F.3 Difractograma correspondiente a lodos generados en la prueba 4

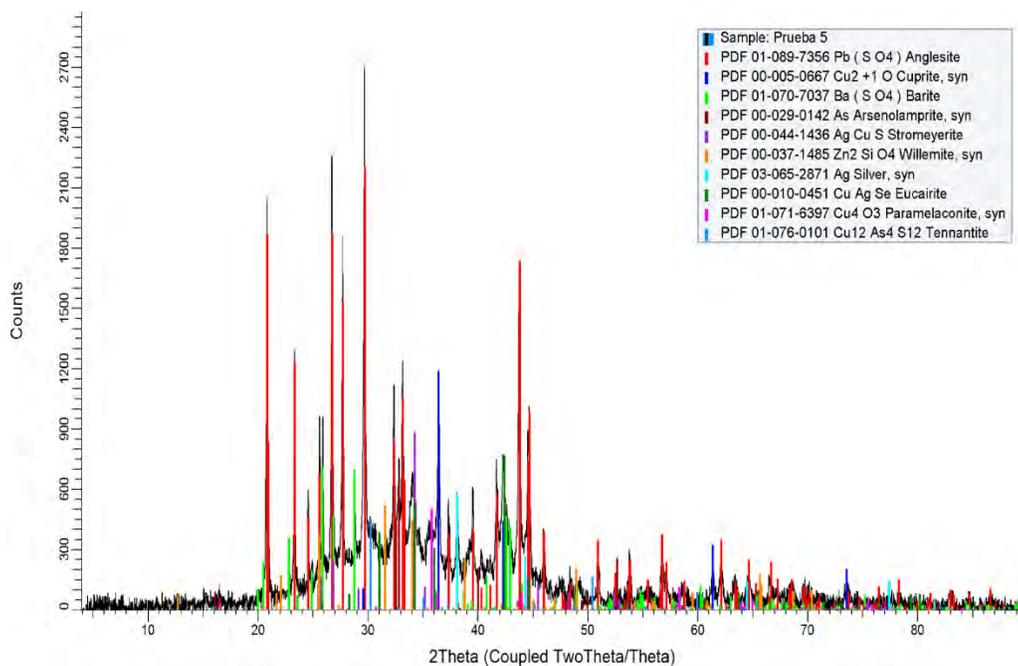


Figura F.4 Difractograma correspondiente a lodos generados en la prueba 5

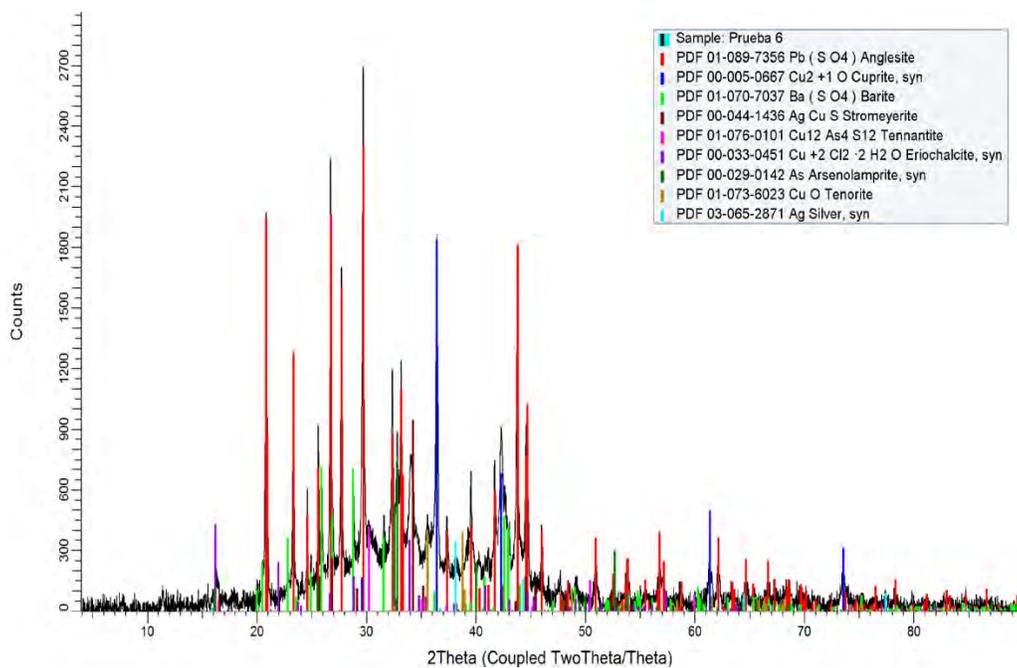


Figura F.5 Difractograma correspondiente a lodos generados en la prueba 6

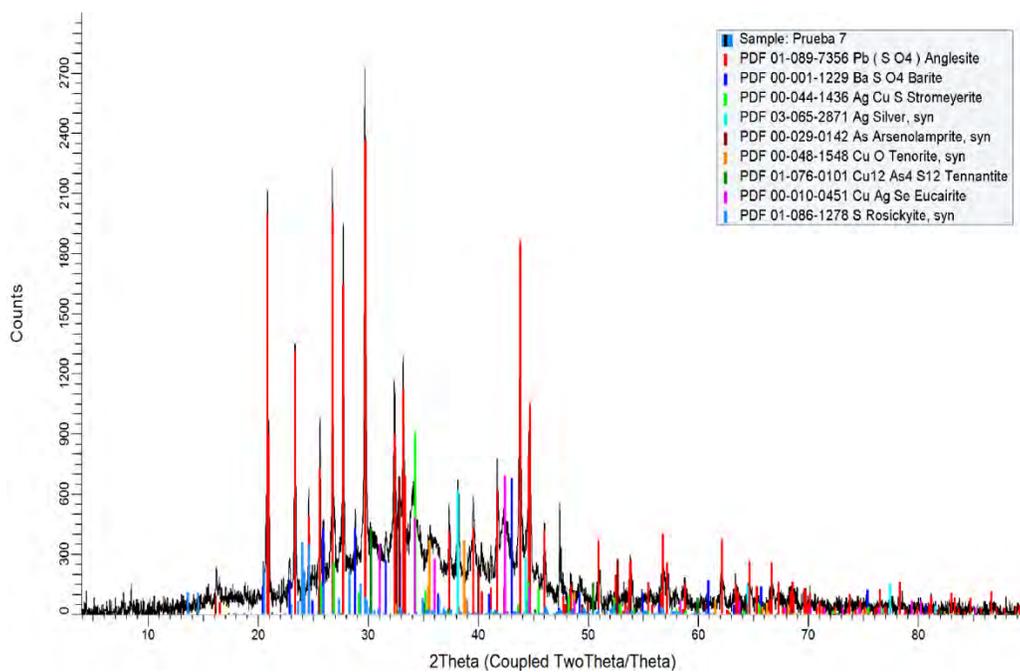


Figura F.6 Difractograma correspondiente a lodos generados en la prueba 7

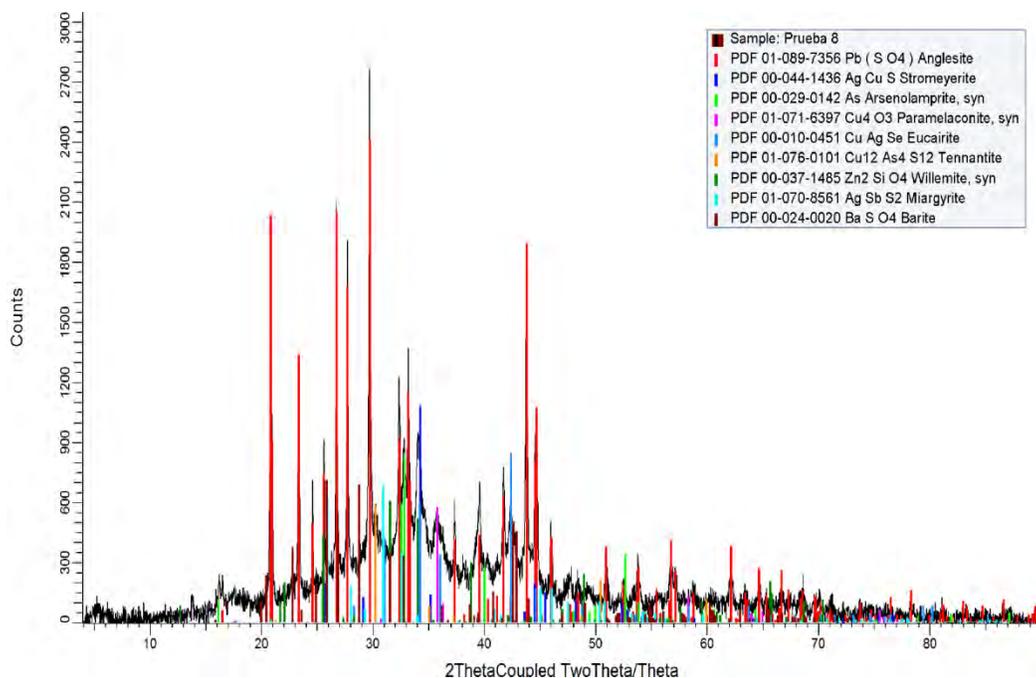


Figura F.7 Difractograma correspondiente a lodos generados en la prueba 8

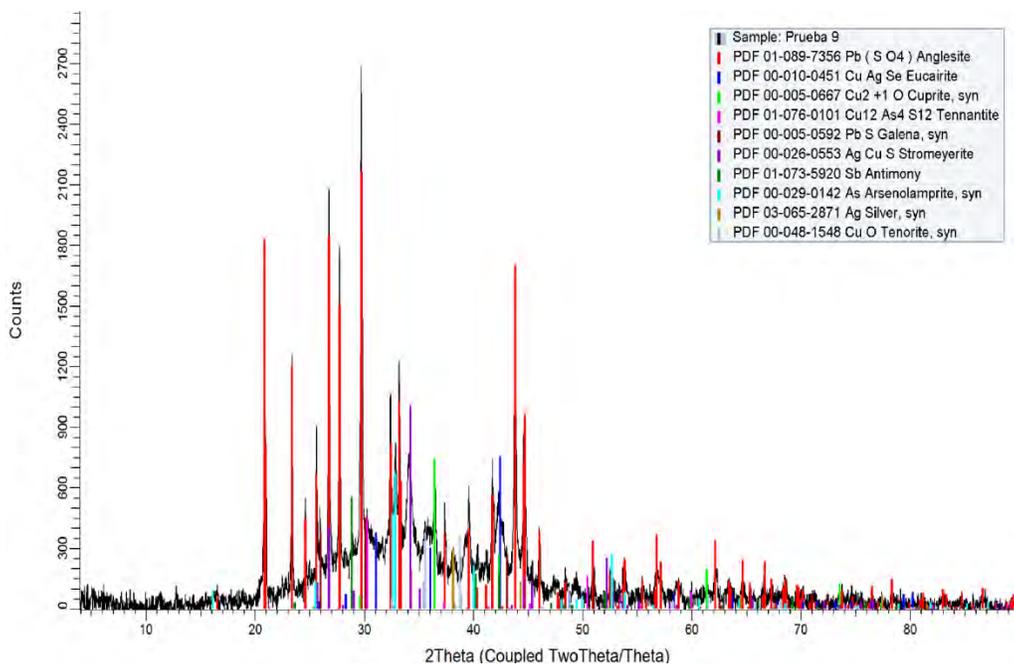


Figura F.8 Difractograma correspondiente a lodos generados en la prueba 9

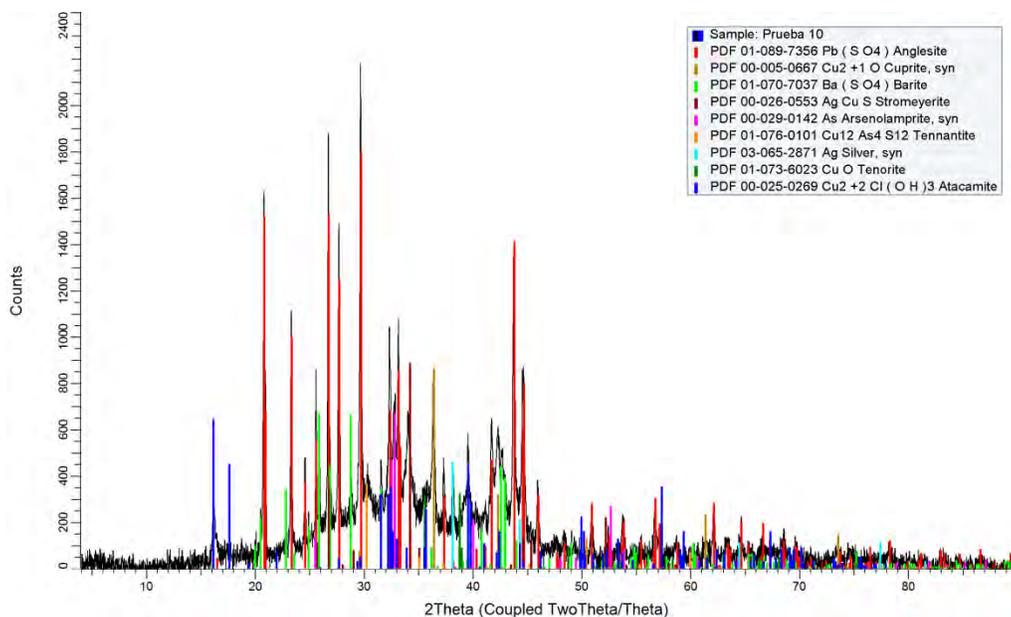


Figura F.9 Difractograma correspondiente a lodos generados en la prueba 10

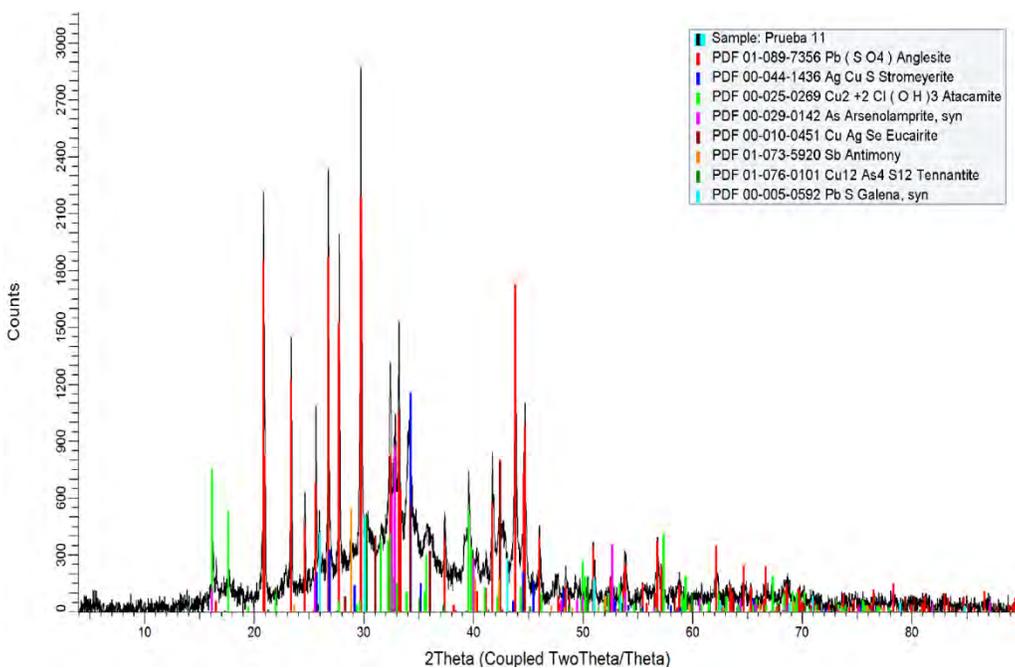


Figura F.10 Difractograma correspondiente a lodos generados en la prueba 11

G Resultados de microscopía electrónica de barrido.

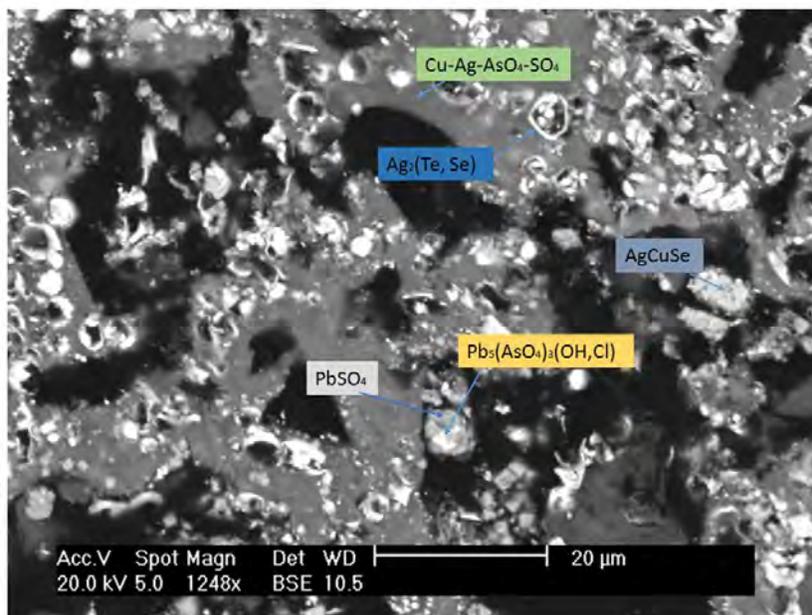


Figura G.1 Micrografía correspondiente a lodos generados en la prueba 2

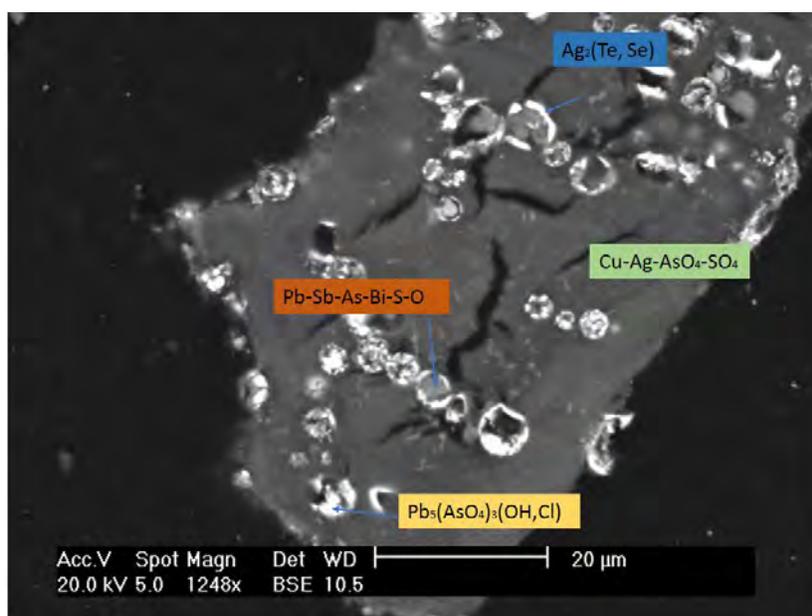


Figura G.2 Micrografía correspondiente a lodos generados en la prueba 3

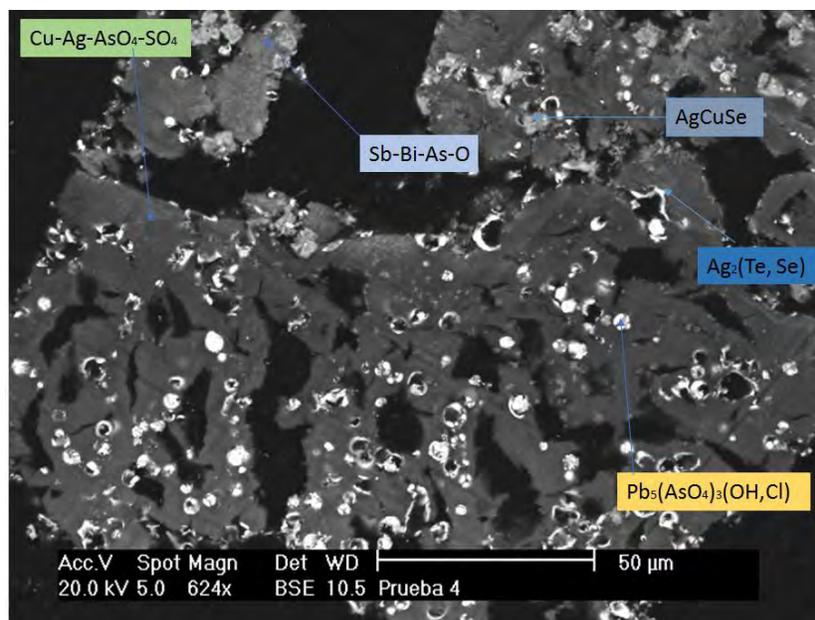


Figura G.3 Micrografía correspondiente a lodos generados en la prueba 4

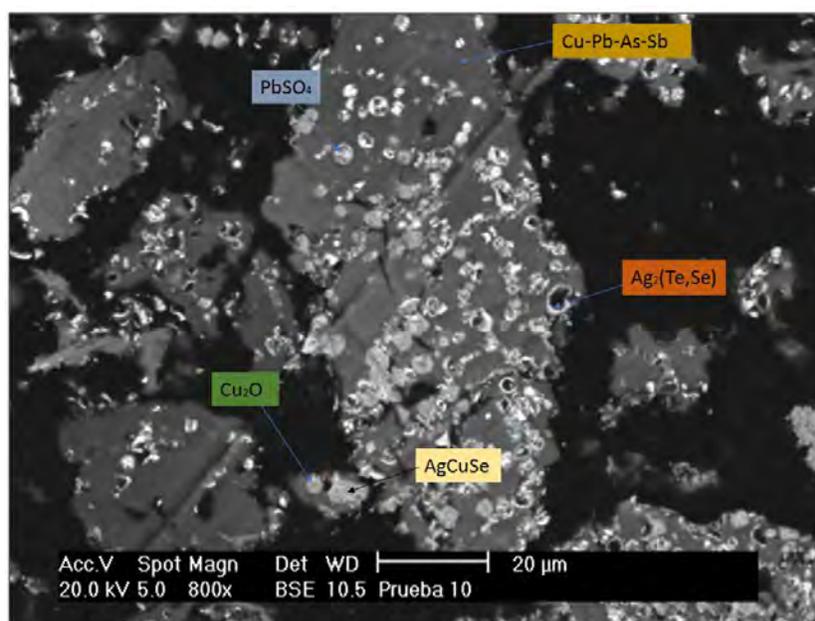


Figura G.4 Micrografía correspondiente a lodos generados en la prueba 5

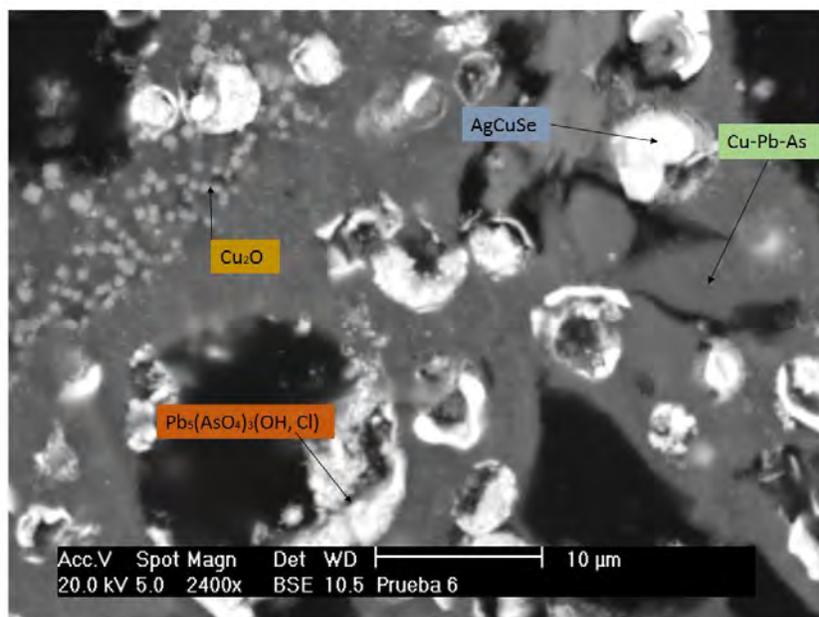


Figura G.5 Micrografía correspondiente a lodos generados en la prueba 6

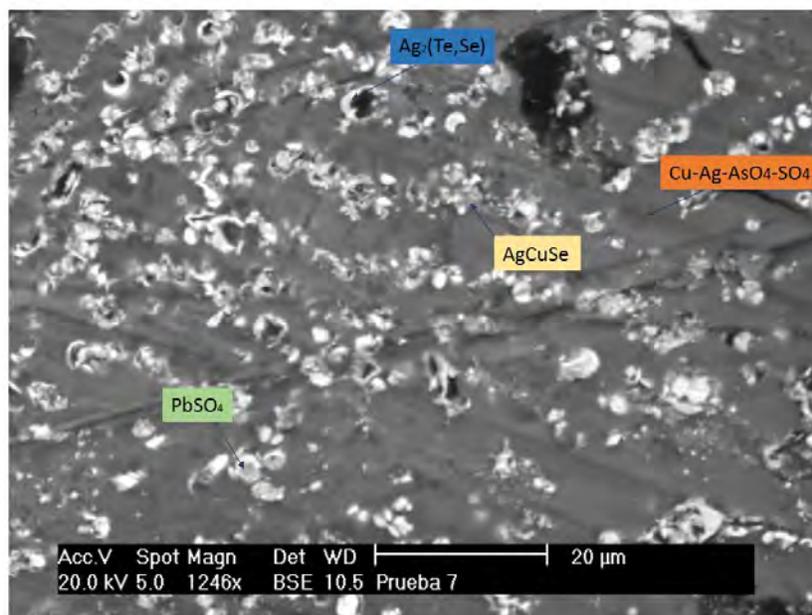


Figura G.6 Micrografía correspondiente a lodos generados en la prueba 7

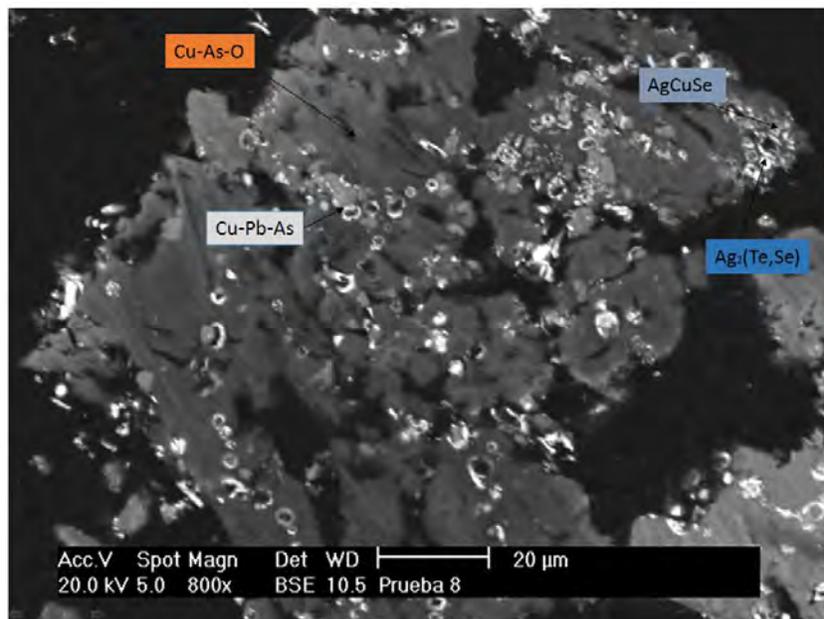


Figura G.7 Micrografía correspondiente a lodos generados en la prueba 8

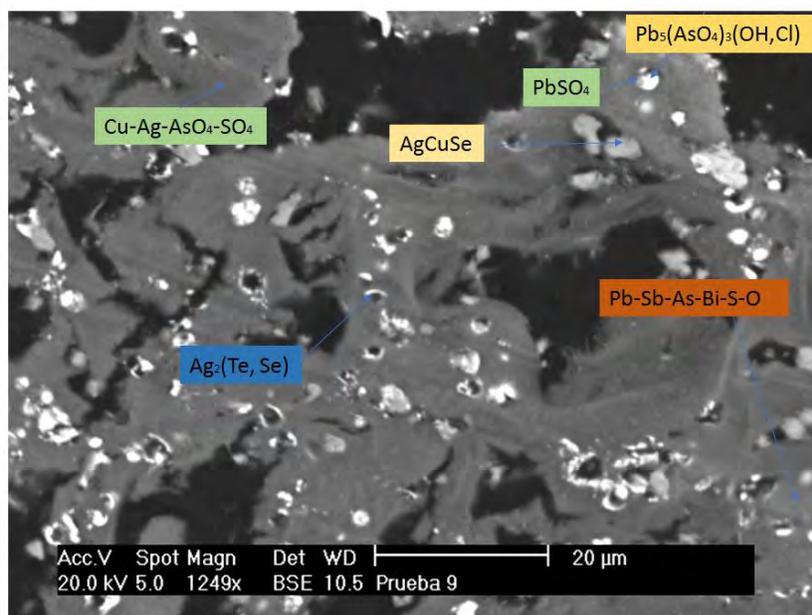


Figura G.8 Micrografía correspondiente a lodos generados en la prueba 9

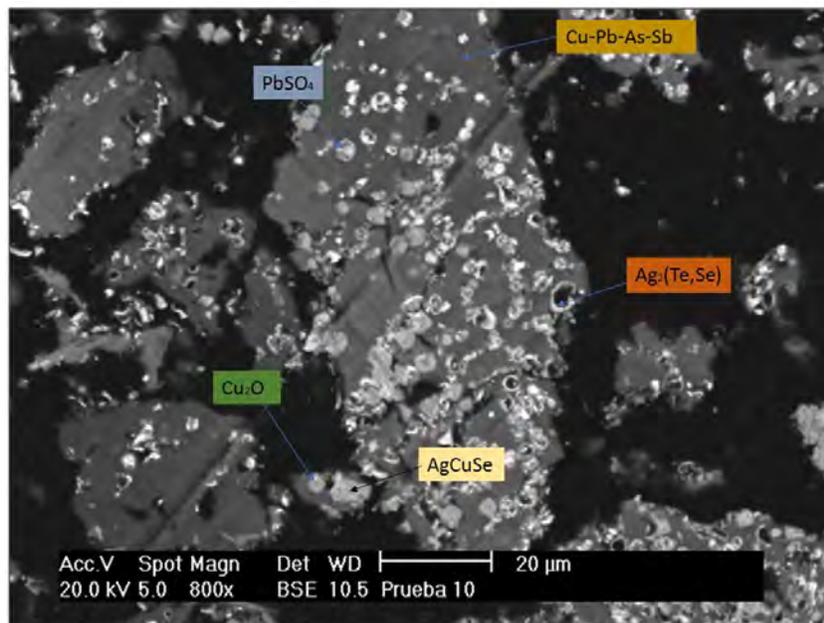


Figura G.9 Micrografía correspondiente a lodos generados en la prueba 10

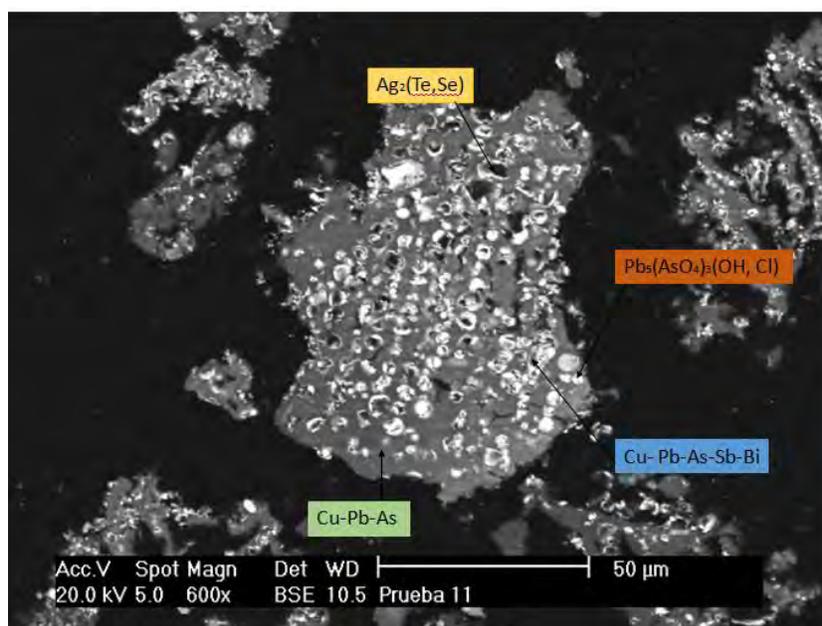


Figura G.10 Micrografía correspondiente a lodos generados en la prueba 11

H Figuras de cátodos de cobre

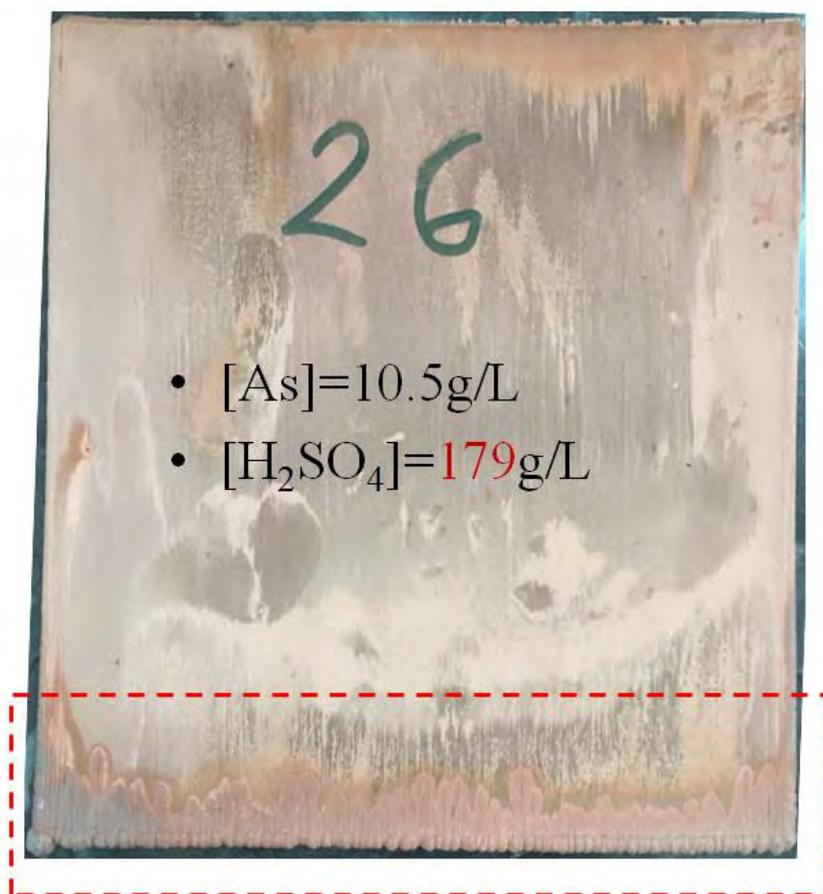


Figura H.1 Cátodo de cobre generado con niveles de 10.5g/L de As y 179g/L

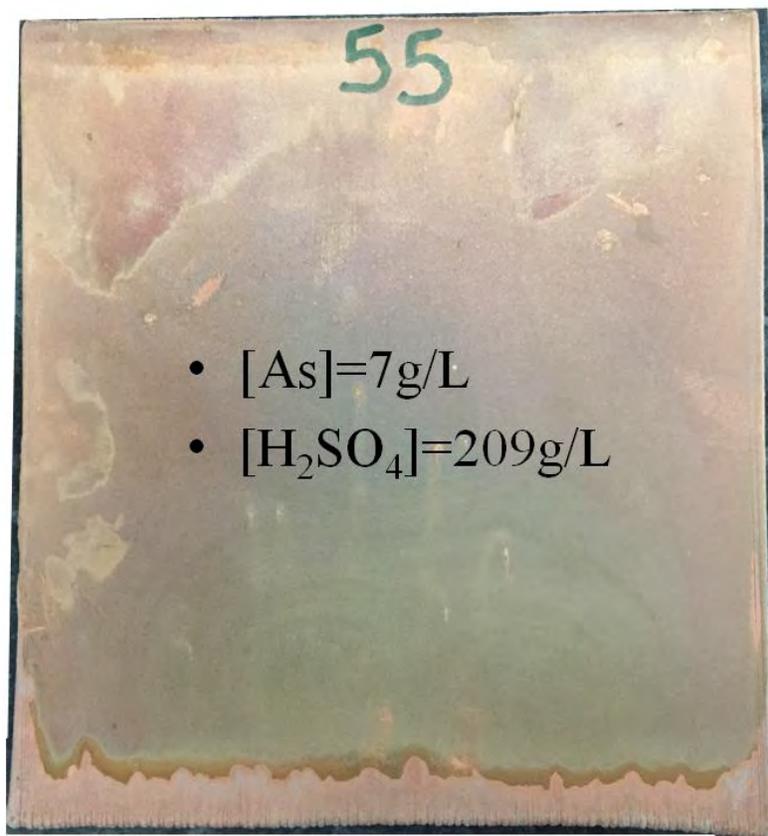


Figura H.2 Cátodo de cobre generado con niveles de 7g/L de As y 209g/L de acidez

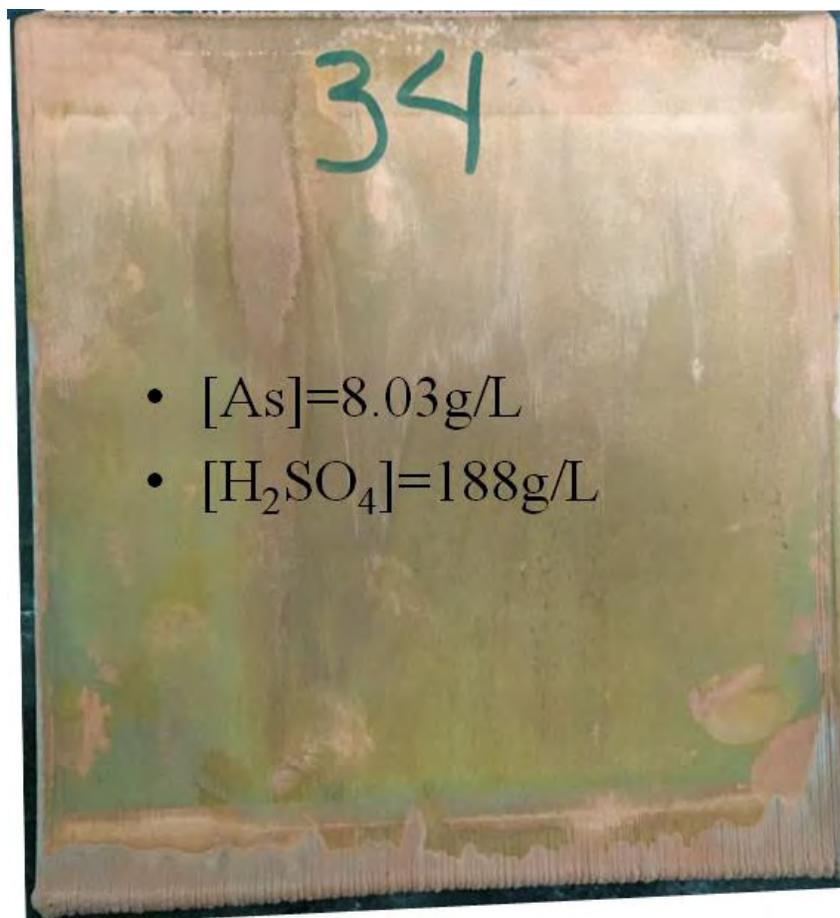


Figura H.3 Cátodo de cobre generado con niveles de 8.03g/L de As y 188g/L de acidez

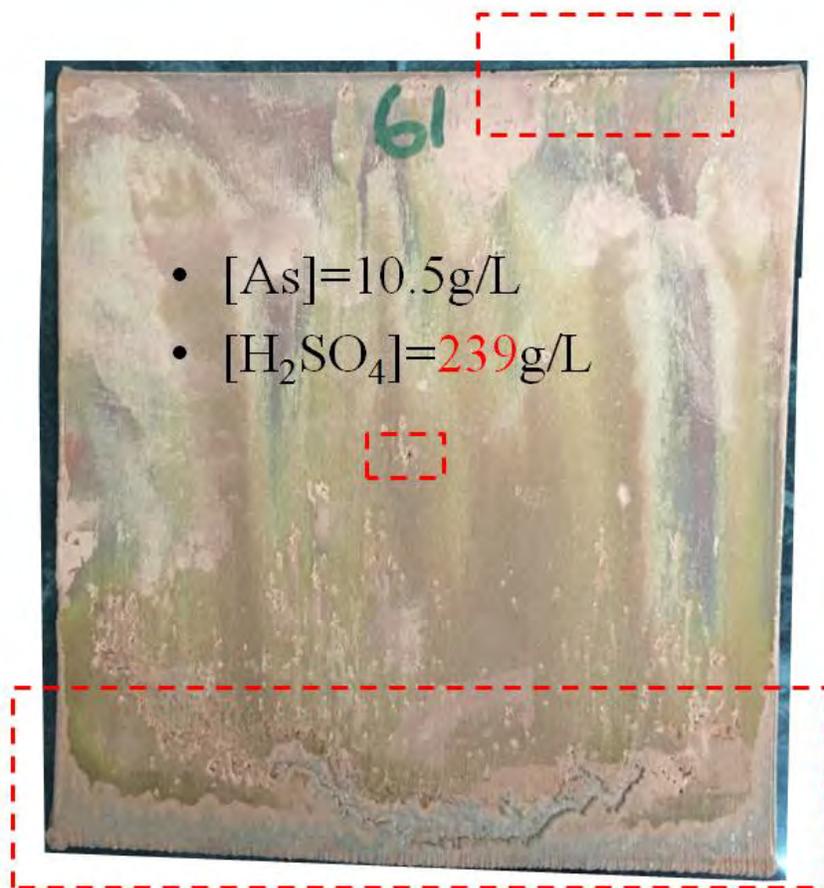


Figura H.4 Cátodo de cobre generado con niveles de 10.5g/L de As y 239g/L de acidez