

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA PROFESIONAL DE QUIMICA**



**INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR EL TITULO  
PROFESIONAL DE LICENCIADO EN QUIMICA**

**“PROCESOS DE REFINACION ELECTROLITICA  
PARA METALES DEL GRUPO 11”**

**PRESENTADO POR:**

**LUIS ANDRES CASTILLO MORI**

**LIMA – PERU**

**2006**

# Indice

INTRODUCCION	06
Objetivos	09
CAPITULO I: Principios Electroquímicos en el proceso de electrodeposición de Metales	10
1.1. Conceptos Fundamentales: Electrorefinación y electrodeposición	10
1.2. Cinética electródica	12
1.3. Mecanismo de transporte de masa	16
1.4. Densidad de corriente límite	18
1.5. Influencia de la migración en los valores de densidad de corriente limite	20
1.6. Aspectos del crecimiento cristalino en el proceso de electrodeposición	21
CAPITULO II: Procesos fisicoquímicos de electrodeposición	23
2.1. Aspectos termodinámicos	23
a) Escala normal de potenciales	23
b) Ley de Nernst para sistemas estacionarios	24
c) Diagramas de equilibrio potencial – pH	24
2.2. Mecanismo del camino de reacción para la electrodeposición	25
a) Deshidratación escalonada de un ion: Difusión superficial de los adiones	28
b) Determinación del mecanismo sobre superficies que cambian con el tiempo	33
c) Variación con el tiempo de la concentración media de adiones como respuesta a la conexión de una corriente constante	35

d) Del depósito a la cristalización	41
e) Dispositivos para construir redes cristalinas a partir de los adiones: dislocaciones en tornillo y crecimientos en espiral	41
f) Microescalones y macroescalones	45
g) Formación de caras cristalinas	46
2.3. Alteraciones del electrocrecimiento a partir de la difusión de los iones en disolución	48
2.4. Influencia de aditivos orgánicos en la formación de cristales	51
CAPITULO III: Refinación electrolítica de metales del grupo 11	52
3.1. Presentación	52
3.2. Potencial de celda aplicado	53
3.3. Tipos de celda y su funcionamiento	54
3.4. Refinación de la plata	57
a) Generalidades	57
b) Procesos electrolíticos sin disolución del oro	57
b.1) Partición electrolítica con ácido nítrico	57
b.2) Partición electrolítica con ácido sulfúrico	60
3.5. Refinación electrolítica del oro (Proceso Wohlwill)	62
a) Generalidades	62
b) El Proceso Wohlwill	62
c) Intensidad de corriente	67
d) Agitación	68
e) Temperatura	70
f) Composición del electrolito	70
g) Depuración del electrolito	72

h) Superposición de corriente	73
i) Calidad del oro producido	74
j) Consideraciones en el diseño de una celda	76
j.1) Equivalente Electroquímico	76
j.2) Intensidad de corriente por celda	76
j.3) Producción horaria	76
j.4) Peso de oro anódico disuelto	77
<b>3.6. Refinación del cobre</b>	<b>78</b>
a) Generalidades	78
b) Celda de electrorefinación	79
c) Materia prima para la electrorefinación	80
c.1) Anodos	80
c.2) Cátodos	81
c.3) Electrolito	82
c.4) Agentes de adición	84
d) Transporte de iones cobre en la electrorefinación	84
d.1) Transporte por migración	86
d.2) Transporte por difusión	86
d.3) Transporte por convección	86
d.4) Modelo de Nernst de la capa de difusión	87
e) Comportamiento del cobre en la electrorefinación	90
f) Corrosión anódica	93
g) Comportamiento de las impurezas en la electrodeposición	97
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>100</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS</b>	<b>101</b>

ANEXO 1: Control de Refinación Electrolítica de Ag	104
ANEXO 2: Cátodos de refinado electrolítico de Au	105

## Introducción

Sabemos que el Perú es uno de los países mas ricos en variedad de recursos minerales que existen en la naturaleza, por lo que, la intervención del hombre por extraer estas fuentes de riqueza ha originado un auge progresivo en la investigación científica y por ende al desarrollo de nuevas fuentes de trabajo. Con el pasar del tiempo, el hombre ha perfeccionado técnicas de aislamiento de especies metálicas con la finalidad de obtener materiales puros, homogéneos y de interés económico. Es por ello que se idearon técnicas de purificación o **refinación** de las especies mencionadas, una de estas técnicas que es tema esencial de este informe es la **electrorefinación o refinación electrolítica**.

La electrorefinación es un proceso por el cual las especies metálicas impuras son tratadas en un sistema de celdas electrolíticas (por medio del mecanismo de la electrólisis) para su purificación. El funcionamiento del sistema se debe a la aplicación de una corriente eléctrica continua de intensidad determinada (dependiendo de la especie metálica), que permite que el ánodo (metal impuro) se disuelva en el electrolito, y cuyos átomos metálicos presentes en la disolución, se desplacen hacia el cátodo (metal puro), lográndose cátodos de 99,97% de pureza mínima.

A sus inicios, los procesos de electrorefinación de metales se manejaban según criterios empíricos o semi-empíricos, con información basada en la experiencia técnica. La imposibilidad de establecer criterios más rigurosos de operación indujo a problemas en las propiedades físicas de los electrodos de recuperación (cátodos), tales como la formación de nódulos o estrías, o a una morfología inadecuada, todos estos factores dieron como resultado a un rechazo del producto terminado.

Es por esta razón que la elaboración de este informe responde a la demanda científica de la investigación de estos problemas desde un punto de vista microscópico y tomando en consideración los parámetros que forman parte en el sistema global, tales como la especie química a reducir, los electrodos, el medio electrolítico, potencial aplicado, densidad de corriente, etc.

Por otra parte, se ha comprobado que las propiedades microestructurales de los depósitos están fuertemente correlacionadas con propiedades mecánicas y eléctricas, el atrapamiento de impurezas es una acción indeseable que se presenta durante el proceso y que origina a su vez una desvalorización de los cátodos. La importancia del control de la

microestructura y morfología de los depósitos está dada por la relación que éstas tienen con los siguientes aspectos: Porosidad del depósito, aspecto (brillo), eficiencia de corriente (la formación de púas o dendritas ocasiona cortocircuitos en la celda), pureza del depósito (deposición de otros metales, contaminación del producto).

La pérdida económica involucrada en las fallas que puedan presentarse en cada uno de estos aspectos es una de las causas que motivan la investigación en este campo. Asimismo, la aplicación de la electroquímica así como la ciencia de la cristalización ha llevado al conocimiento de los subprocesos que en conjunto constituyen el proceso de electrorefinación.

El estudio cualitativo y cuantitativo de los procesos que conforman la electrorefinación así como la electrodeposición, es fundamental para lograr avances tanto en ciencia básica como en los procesos industriales.

El presente trabajo tiene como objetivos: explicar los fenómenos precedentes en el proceso de la electrorefinación de metales del grupo 11 o IB, las condiciones fisicoquímicas establecidas para alcanzar mayor eficiencia en el proceso, los efectos adversos que disminuyen su productividad (polarización, presencia de impurezas en el medio electrolítico, etc) así como su mitigación respectiva, este último es objeto de constantes investigaciones científicas apoyadas por las mismas empresas que realizan estos procesos.

El empleo de los metales del grupo 11 o IB ( Ag, Au, Cu ) en la electrorefinación obedece a la facilidad de estos últimos en ser purificados por este proceso. A su vez, estos metales son relativamente inertes y difíciles de corroer, existiendo en la corteza terrestre en estado elemental, y no se disuelven en ácidos no oxidantes y en ausencia de oxígeno. Son muy buenos **conductores de la electricidad**, siendo empleados respectivamente como cables eléctricos, contactos para equipos de precisión y otras aplicaciones dentro del campo de la electrónica.

Los procesos de electrorefinación, están regidos por reglas y ecuaciones que nos ayudan a determinar el comportamiento del proceso electrolítico, así como la formulación de mejoras para una mejor eficiencia en el proceso de reacción. Dichos procesos no se encuentran en estado de equilibrio, sino más bien están impulsados bajo el efecto de un potencial externo. Dicho potencial es el que rige la velocidad de transferencia electrónica

según la ecuación de Butler-Volmer. Asimismo, la velocidad de las reacciones electroquímicas equivale a la densidad de corriente, cuya magnitud adquiere un límite determinado que es el indicativo en que se puede realizar un proceso de electrólisis y posteriormente a una facilidad de transferencia de masa.

Finalmente, se debe señalar que la **electrorefinación** aunque tenga una similitud particular con la **electrodeposición** (todas las especies metálicas se depositan en el cátodo), su propiedad intrínseca está en la selectividad que tiene con las especies metálicas a aislar. En la electrodeposición se pueden obtener tantas especies iónicas metálicas en la solución electrolítica para fines ambientales, industriales y mineros, mientras que la electrorefinación solo se aplica para una especie mediante el uso de procedimientos más rígidos y detallados que afectan al sistema en su totalidad. A su vez en términos económicos, este proceso es el más empleado en purificación de metales debido a su selectividad en términos de producción. En otras palabras, la electrorefinación produce un metal puro en solo un paso, ahorrando tiempo y dinero.

El camino de reacción del ion hasta el cátodo involucra una serie de procesos fisicoquímicos, desde la distorsión de su geometría coordinada (gracias al efecto del campo eléctrico en la doble capa de difusión) hasta su adsorción en la superficie del electrodo y posterior reducción del ion a una especie metálica neutra, acomodándose en distintas regiones del retículo cristalino (escalones, recodos, huecos y agujeros) según sea energéticamente favorable.



## Objetivos

1. Mostrar un estudio cinético relacionando las variaciones en concentración de las especies a reducir con la aplicación de una corriente constante.
2. Describir el mecanismo de formación cristalina de las especies a reducir durante el electrodeposición de metales.
3. Mostrar los efectos de las impurezas así como los demás parámetros de medición electrolítica que intervienen en la eficiencia del proceso de electrorefinación de los metales del grupo 11.
4. Identificar las especies principales que intervienen en los procesos de electrorefinación, así como el tipo de electrodos que se emplearan.

# CAPITULO I: Principios electroquímicos en el proceso de electrodeposición de metales

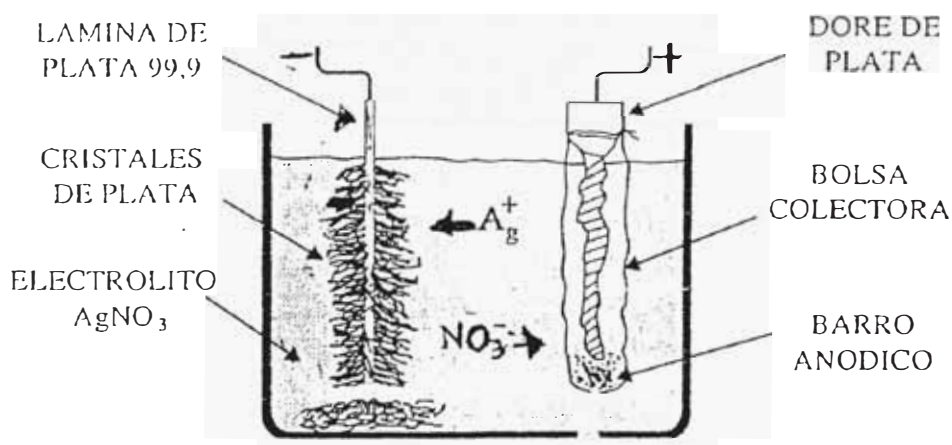
## 1.1. Conceptos fundamentales: Electrorefinación y electrodeposición [16]

En el campo de la electrometalurgia, la electrorefinación y la electrodeposición son procesos diferentes que emplean procedimientos similares.

La **electrorefinación** es en si el proceso de purificación a un grado superior, de especies metálicas no ferrosas cuya base principal es la oxidación, por electrólisis, de la especie a purificar que se encuentra en el ánodo y su posterior deposito en el cátodo.

La electrorefinación se lleva a cabo por medio del paso de corriente a través de una solución electrolítica establecida en una celda. El ánodo es el electrodo positivo (conductor de electricidad) dador de electrones, mientras que el cátodo llega a ser el electrodo negativo, receptor de electrones. La solución electrolítica tiende a ser el medio de transporte de los iones en solución que facilita a su vez el transporte de los electrones, gracias a la influencia de las sales minerales que están presentes en su composición.

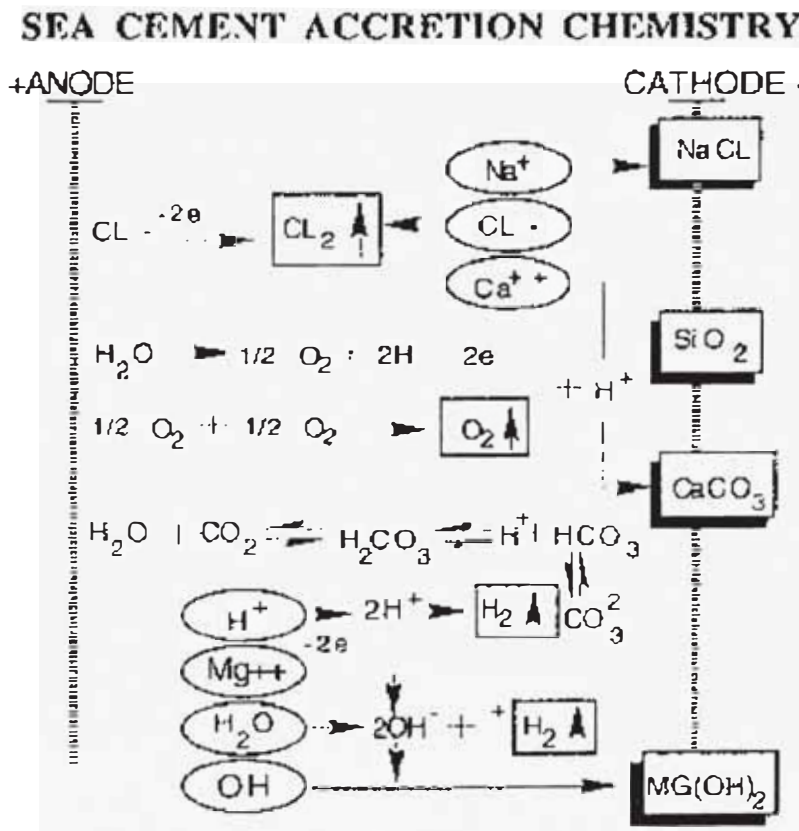
Ejemplo: La refinación electrolítica de la plata en solución de nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) para la obtención de láminas del mismo material, produce un 99,9% de pureza del mismo.



*Figura 1: Proceso de refinación electrolítica de la plata*

La **electrodeposición** llega a ser la obtención de especies metálicas, que se encuentran en disolución, por medio de la reducción electrolítica en el cátodo.

Ejemplo: El proceso de obtención del cemento de mar en el agua marina, dando como productos en el cátodo: cloruro de sodio (NaCl), dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), e hidróxido de magnesio (Mg(OH)<sub>2</sub>).



*Figura 2: Proceso de electrodeposición del "seament", en agua marina [20]*

En común, ambas técnicas emplean corriente eléctrica para separar los metales de las impurezas que los acompañan, no obstante la diversidad de parámetros que se aplican como el amperaje, el potencial de celda, las soluciones electrolíticas, el tipo de celda, así como los aditivos empleados y el producto final, hacen que estos procesos difieran significativamente.

## 1.2. Cinética electródica [12]

Como su nombre lo indica, trata la velocidad de transferencia de electrones (carga) producto del intercambio de electrones entre el electrodo y las partículas situadas en el lado de la interfase formada por la disolución electrolítica y asociada al potencial de polarización, esta variable última está relacionada a las características del electrodo y su estructura. Las partículas que participan en la transferencia de electrones pueden ser moléculas neutras (agua, metanol, etc), un ion complejo (por ejemplo, el ion cuproamonio) o un ion simple (por ejemplo, ion cúprico).

De acuerdo con la ley de Nernst para sistemas estacionarios, la expresión general está denotada por:

$$E_e = E_{O/R}^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_O}{C_R}\right) \quad (01)$$

Al potencial de equilibrio, la velocidad global de la reacción es cero (Equilibrio dinámico), por lo que la densidad de corriente generada tiende a ser:

$$-j_{red} = j_{ox} = j_0 = 0 \quad \text{Densidad de corriente global}$$



O = Especies que se oxidan

R = Especies que se reducen

$\overleftarrow{j}$  = Densidad de corriente de reducción

$\overrightarrow{j}$  = Densidad de corriente de oxidación

En cambio, si establecemos un potencial dinámico externo, de modo que tienda a romper el equilibrio entre las especies oxidantes y reductoras en el sistema, se generaran transferencias electrónicas que originan un aumento o reducción de las especies que se oxidan o reducen.

Asimismo se crean densidades de corriente, cuyo valor dependerá del potencial aplicado al sistema.

$$\text{Si } E_{aplicado} > E_e \Rightarrow \frac{C_O}{C_R} \uparrow \quad (03)$$

Se genera un incremento de especies que se oxidan.

De este modo, el equilibrio de la ecuación redox tiende a romperse, y dependiendo de la magnitud del potencial aplicado, la reacción tiende a dirigirse a uno de los extremos de la ecuación. De acuerdo con la expresión (02a), la reacción tiende a desplazarse a la izquierda.



Debido a las consecuencias de aplicación de un potencial externo, la densidad de corriente total llega a ser la suma de las densidades de corriente anódica y catódica con una magnitud mayor que cero.

$$j = (\overline{j} + \overline{j}) > 0$$

(04)

Para calcular el valor neto de la densidad de corriente para una reacción química, consideramos inicialmente la velocidad de la reacción global:

$$r \text{ (mol/t)} = k_1 C_O - k_2 C_R$$

(05)

La masa “m” del producto formado por medio de electrólisis se encuentra en función del coeficiente electroquímico “z”, la corriente “i” y el tiempo “t”

$$m = z \cdot i \cdot t$$

(06)

Descomponiendo z en función del peso molecular “M”, cte de Faraday “F”, y el número de electrones de transferencia “n” se obtiene:

$$m = \frac{M}{nF} \cdot i \cdot t$$

(07)

Despejando  $m/M = n$  (número de moles) y t se obtiene:

$$\frac{n}{t} = \frac{i}{nF} = r \text{ (mol/t)}$$

(08)

Sabiendo que la densidad de corriente es proporcional a la intensidad de la misma:

$$j = \frac{i}{\text{Area}} \quad (09)$$

Se puede deducir la expresión de la densidad de corriente neta en una reacción química:

$$j = \bar{j}_a + \bar{j}_c = nF( \bar{k}C_O - \bar{k}C_R ) \quad (10)$$

Por otro lado, las constantes de velocidad de reacción electroquímica varían con el potencial aplicado (E) siguiendo una ley exponencial

$$\bar{k} = \bar{k}_0 e^{\frac{\alpha_A n F \eta}{RT}} \quad (11)$$

Donde  $\eta$  = sobrepotencial (E-E<sub>0</sub>)

$\alpha_A = 1 - \alpha_C$  = Coeficiente de transferencia anódica

n = numero de electrones

F = Cte de Faraday

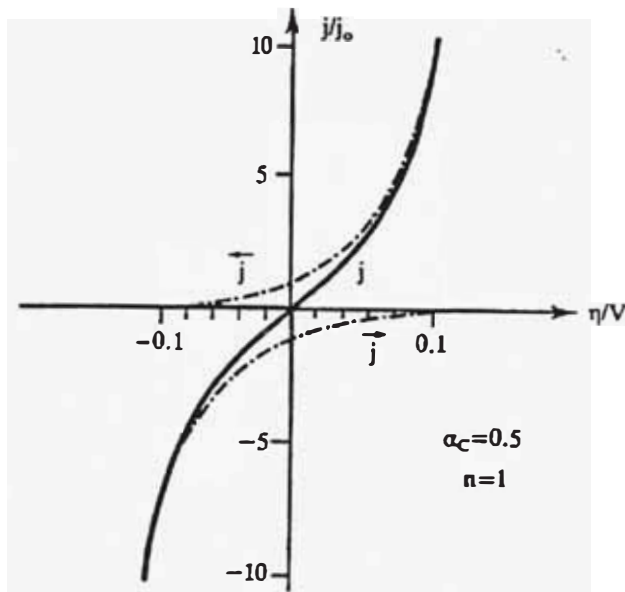
T = Temperatura

Donde  $\alpha$  llega a ser el coeficiente de transferencia (valores entre 0 y 1 )

Asimismo reemplazando la ecuación (11) en (12) se obtiene:

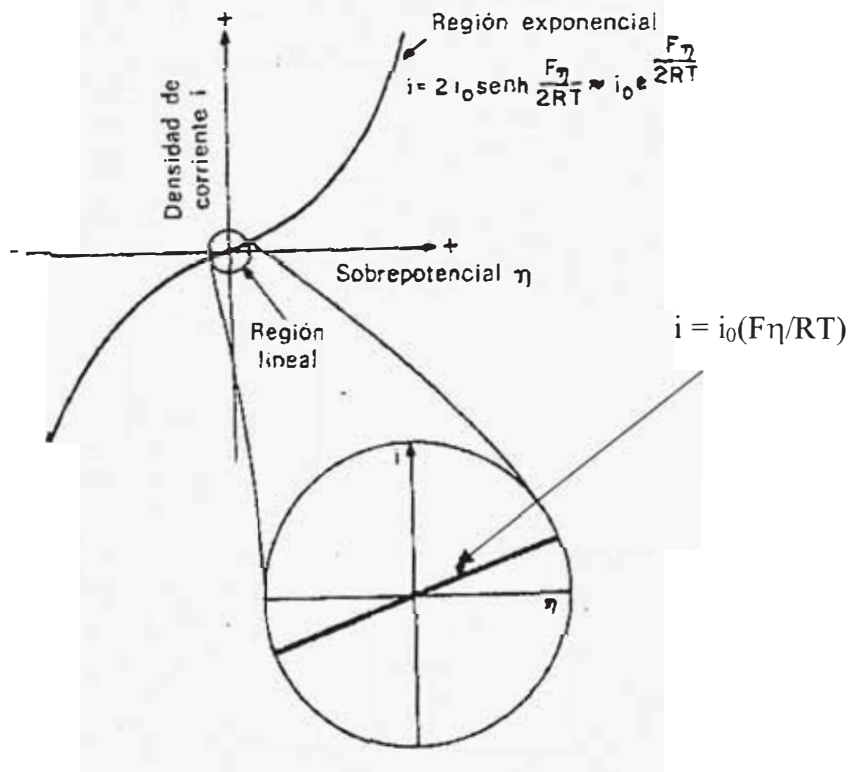
$$j = j_0 \left( e^{\frac{\alpha_A n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_C n F \eta}{RT}} \right) \quad (12)$$

Que llega a ser la expresión general de la ecuación de Butler Volmer (ecuación general de la electródica). La figura representa la ecuación en función de  $j/j_0$  vs  $\eta/V$ . Si consideramos para la ecuación:  $\alpha_A = \alpha_C = 1/2$ , podemos simplificar el desarrollo de la curva para hacer una comprensión mas rápida de su comportamiento. De ese modo, la curva así obtenida se parece mucho a la representación de una función del tipo seno hiperbólico.



**Figura 3:** Gráfica  $j/j_0$  vs  $\eta/V$  como función del sobrepotencial, según la ecuación de Butler Volmer

La función seno hiperbólico tiene a su vez dos casos límite importantes. En la región estrecha de los sobrepotenciales o sobretensiones pequeños, la relación entre  $j/j_0$  y  $\eta/V$  es lineal, mientras que para sobretensiones lo suficientemente altas, positivas o negativas, la curva de  $j/j_0$  en función de  $\eta/V$  se vuelve exponencial.



**Figura 4:** Gráfica  $j/j_0$  vs  $\eta/V$ , indicando las relaciones lineal y potencial de la ecuación a diferentes magnitudes de sobrepotencial.

Por consiguiente, la magnitud de la fuerza motriz o sobrepotencial  $\eta$  es una medida del grado en que se ha separado el sistema del estado de equilibrio. En consecuencia, la aproximación de campo bajo (valor pequeño de  $\eta$ ) comporta que la interfase se encuentre en una situación cercana al equilibrio, y la correspondiente al campo alto (valor grande de  $\eta$ ) supone que la interfase se ha alejado mucho del equilibrio.

Sin embargo la polarización ( $\eta$ ) incluida en la ecuación de Butler-Volmer corresponde a la polarización por activación ( $\eta_a$ ). Por lo general a densidades de corriente más altas aparece un nuevo sobrepotencial, este es el sobrepotencial de concentración ( $\eta_c$ ), el cual tiene que ver con el fenómeno de densidad de corriente límite que se verá mas adelante.

### 1.3. Mecanismos de transporte de masa<sub>[10]</sub>

Tanto en los procesos de electrorefinación como electrodeposición, las especies electroactivas requieren de un transporte específico, que va del seno de la disolución hacia la superficie del electrodo. Debido a ello es imprescindible el estudio de los mecanismos de transporte. Se sabe que existes tres formas básicas, no excluyente, para que la especie se transporte, estos son: Difusión, migración y convección.

**Transporte por difusión:** Es el mecanismo de transporte de masa que tiene lugar como consecuencia de la diferencia de concentración de analito entre dos regiones de la disolución. Por ejemplo tomando el caso de la diferencia de concentración que aparece entre el seno de la disolución, de concentración  $c$ , y la capa superficial (interfase), de concentración  $c_0$  en el equilibrio, cuando el analito en cuestión se va oxidando en la superficie del ánodo o reduciéndose en la superficie del cátodo, se genera un gradiente de concentración de analito entre ambas regiones que es proporcional a la velocidad de transferencia de masa desde el seno de la disolución hacia la capa superficial:

$$\frac{dc}{dt} = k(c - c_0) \quad (13)$$

A medida que se aplican potenciales más elevados al electrodo,  $c_0$  se hace más pequeño y, según esta expresión, la velocidad de difusión es mayor, llegando un momento en el que  $c_0$  se hace despreciable frente a  $c$ , entonces la velocidad de difusión se mantiene constante. Es decir, si  $c_0$  tiende a cero:



$$\frac{dc}{dt} = kc \quad (14)$$

En estas condiciones se dice que la polarización es completa y que el electrodo funciona como idealmente polarizado.

La ecuación de la densidad de corriente por difusión pura “ $(J_d)_i$ ” es:

$$(J_D)_i = -D \frac{dc_i}{dx} \quad (15)$$

**Transporte por migración:** Es el mecanismo de transferencia de masa que se debe a la acción de un campo electrostático sobre especies cargadas eléctricamente. Este es el proceso más frecuente de transporte de iones en el seno de una disolución en una celda. La atracción o repulsión electrostática entre los iones y un electrodo se hace menor a medida que aumenta la concentración total de electrolito en la disolución, llegando a ser prácticamente nula cuando la fracción de analito respecto de electrolito es pequeña, del orden de 1/100.

Dado que la migración es una forma de transporte de materia indeseable, en el análisis electrolítico (complica el tratamiento matemático), se busca que la  $i_m$  sea lo más pequeña posible. Esto se consigue añadiendo un exceso de un **electrolito soporte** (unas 100 veces tal como se mencionó con anterioridad), constituido por especies iónicas no electroactivas. En estas condiciones, el número de transporte de la especie electroactiva es pequeño. Este electrolito soporte, además, contribuye a la disminución de la resistencia de la celda electroquímica, aumentando la conductividad.

Considerando  $i$  como la intensidad de corriente total,  $n$  el número de electrones que interviene en la reacción de electrolisis del ion,  $Z$  es la carga del ion y  $t$  es su número de transporte, la intensidad de corriente por migración iónica es:

$$i_m = \pm \left( \frac{n}{Z} \right) ti \quad (16)$$

Asimismo, la expresión de la densidad de corriente producida por la migración de las especies iónicas “ $(J_m)_i$ ” es:

$$(J_M)_i = \frac{I_m}{z_i F} \quad (17)$$

**Transporte por convección:** Este último, es el mecanismo de transferencia de masa hacia los electrodos debido a una acción mecánica. Dicha acción mecánica puede consistir en una agitación de la disolución en la que se encuentran los iones (*convección forzada*) o puede deberse a una diferencia de temperatura o de densidad entre distintos puntos del seno de la disolución (*convección natural*). Por otro lado la convección es importante porque el flujo de volumen producido (a causa de la agitación) en el sistema, afecta el valor del espesor de la capa de Nernst, disminuyéndola y, por ende favorece a aumentar la densidad de corriente, razón por el cual en la mayoría de los procesos de electrodeposición se emplea como medio la agitación del electrodo o del electrolito.

La expresión de la densidad de corriente por convección “ $(J_c)_i$ ” en función del flujo del volumen  $f_i$  y la concentración electrolítica  $C_i$  es:

$$(J_c)_i = C_i f_i \quad (18)$$

#### 1.4. Densidad de corriente límite <sup>[01]</sup>

Para todas las especies que participan en un proceso redox, la aplicación de un potencial externo implica a su vez a la formación de densidades de corriente que son variables a medida que el campo eléctrico aumenta. Dichas densidades están involucradas a la producción de especies diferentes a través de todo el proceso electrolítico, por lo que existe un valor de densidad de corriente máximo en donde se puede realizar el proceso de electrólisis, a este valor se le conoce como *densidad de corriente límite*.

La formulación de esta expresión se inicia cuando el transporte iónico no es capaz de cumplir adecuadamente su misión y se produce un cambio en las concentraciones en la interfase de los aceptores y dadores de electrones, respecto a los valores que tienen en el seno de la disolución, se producirá una variación con la distancia desde la interfase hasta el seno de la disolución. Sin embargo lo que importa en cuanto a la reacción de transferencia de carga, es el gradiente de concentración en la interfase, ya que este gradiente desencadena el flujo de difusión,  $j_D$ . Incluso cuando exista convección con un flujo laminar

de electrolito, el transporte en la capa (supuestamente) estancada adyacente al electrodo, se produce por difusión y el gradiente de concentración en la capa rige el flujo  $j$ . De esta forma utilizando la ley de Fick de difusión se tiene:

$$\frac{i}{nF} = j_D = -D \left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=0} \quad (15)$$

En términos del concepto de la capa de difusión, esta condición se convierte en:

$$\frac{i}{nF} = j_D = -D \left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = -D \frac{c^0 - c_{x=0}}{\delta} \quad (16)$$

Es obvio que la gradiente de concentración, posee un valor máximo para  $c_{x=0} = 0$ . Introduciendo este límite en la ecuación anterior, se obtiene:

$$\lim_{c_{x=0} \rightarrow 0} \left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = \lim_{c_{x=0} \rightarrow 0} \frac{c^0 - c_{x=0}}{\delta} = \frac{c^0}{\delta} \quad (17)$$

Esta gradiente de concentración máxima o densidad de corriente límite, representado por  $J_L$ , se expresa por:

$$J_L = \frac{-DnFC_R}{\delta} \quad (18)$$

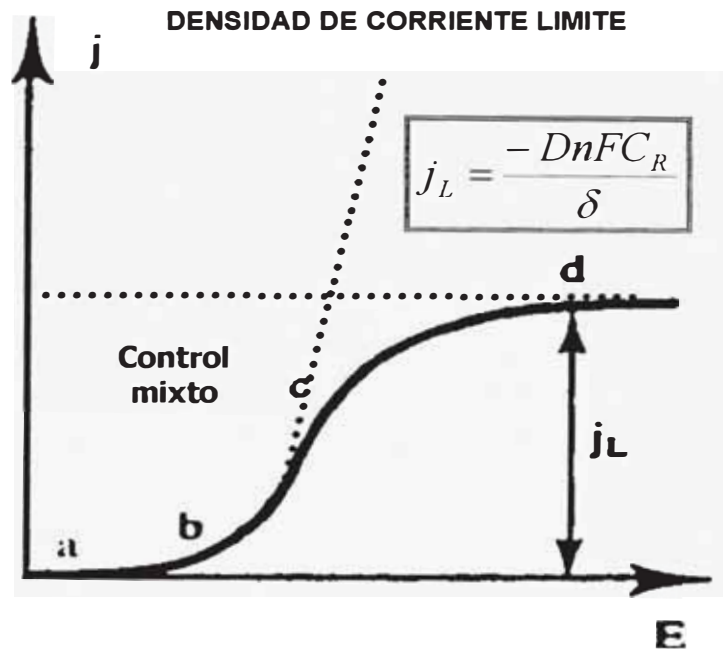
Donde:

$D$  = Constante de difusión de Fick

$n$  = Nro de electrones que intervienen en el proceso redox

$F$  = Cte de Faraday

$C_R$  = Concentración de la especie que se oxida en el seno de la solución



**Figura 5:** Gráfica E vs J para la determinación de la densidad de corriente límite  $j_L$ .

Para una determinada reacción de electronización, esta es la máxima densidad de corriente que puede alcanzarse. La reacción no se producirá más deprisa de lo que corresponde a  $j_L$ , ya que el proceso de transporte en el seno del electrolito es incapaz de suministrar el aceptor de electrones a la interfase a mayor velocidad.

### 1.5. Influencia de la migración en los valores de densidad de corriente límite <sup>[01]</sup>

A menos que exista un gran exceso de iones indiferentes, que asuman el cometido de transportar la corriente, los aceptores y dadores de electrones no solo se desplazan por difusión y convección, sino que también se mueven bajo la influencia de un campo eléctrico (según se explicó en la sección 1.3). En realidad, éste es el caso que generalmente se presenta a menos que se haya disminuido la fracción de la corriente en la disolución que necesitan transportar los reactivos por la adición de un exceso de iones de otra clase, que no sufran reacción electródica, por ejemplo de un electrolito inerte.

El material que viene por migración viene dado por  $t_A(i/\eta F)$ , en que  $t_A$  es el índice de transporte o fracción de la densidad de corriente transportada por la especie aceptora de electrones A, que sufre la transferencia de carga. El flujo de difusión se expresa mediante la ley de Fick. Por lo tanto:

$$\frac{i}{nF} = \frac{t_A i}{nF} - D \frac{c^0 - c_{x=0}}{\delta} \quad (19)$$

o bien, considerando la gradiente de concentración para un valor máximo ( $c_{x=0}$ ) y despejando términos se obtiene:

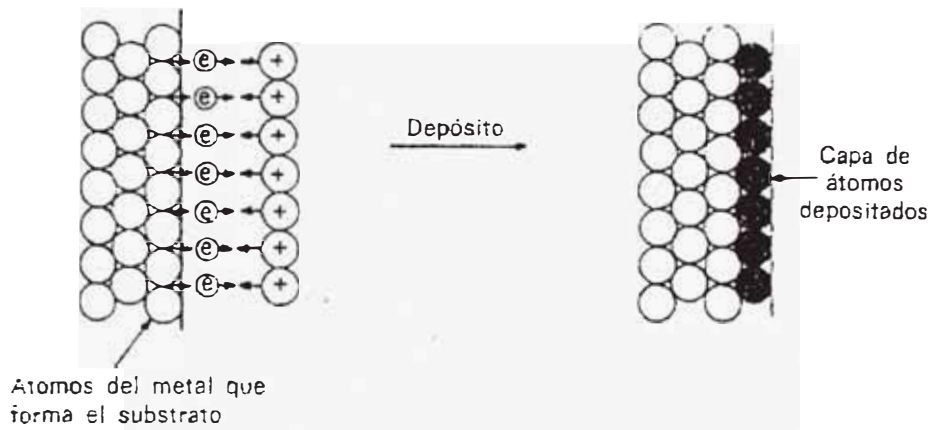
$$i_L = \frac{DnFc^0}{(1-t_A)\delta} \quad (20)$$

El valor del número de transporte incluida en la ecuación de densidad de corriente límite hace que para un catión con un valor elevado de “t” influya en el aumento del valor de la corriente, el cual es conveniente para los procesos de electrodeposición por lo que significa, (de acuerdo a la ley de Faraday) que se obtendrá mayor cantidad de masa como producto. Este resultado es muy interesante, porque cuando se necesita montar un dispositivo para obtener sustancias o producir energía, se ha de hacer máxima la transferencia de carga y evitar las limitaciones establecidas por el transporte en el seno de la disolución en el electrolito. Por tanto, en tales sistemas, la especie aceptora de electrones debe ser la que transporte la mayor cantidad posible de corriente; cuanto mayor sea el índice de transporte,  $t_A$ , mayor es su densidad de corriente límite. Cuando  $i_L$  aumenta, decrece la polarización por concentración ( $\eta_c$ ) y, por lo tanto se logra un desperdicio mínimo de la corriente para combatir las limitaciones debidas al transporte. Esto solo sucede cuando la migración ayuda al transporte hacia el electrodo.

### **1.6. Aspectos del crecimiento cristalino en el proceso de electrodeposición [01]**

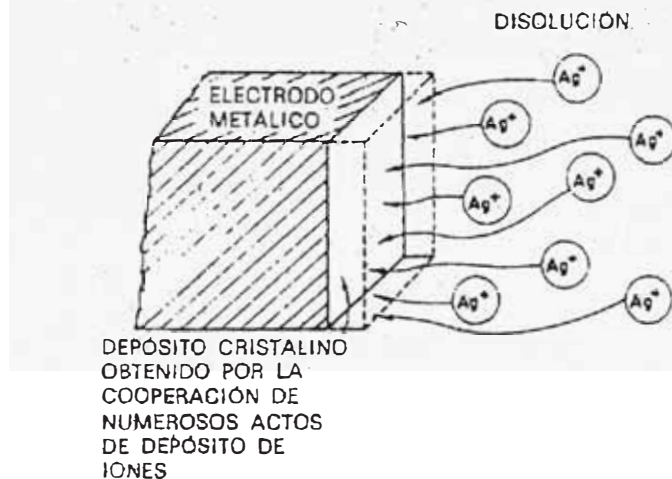
La alteración por electrocristalización (que es base fundamental para la electrodeposición de los metales) tiene como principal efecto en el crecimiento electrolítico de los metales sobre otros metales, asimismo los procesos de deposición electrolítica entabla dos aspectos:

- 1.- El proceso de depósito: Que significa el camino que emprende un ion de la disolución cuando se desplaza e incorpora a las redes cristalinas de los metales que constituyen el electrodo (figura 6).



**Figura 6:** Camino seguido por los iones que sufren la electrodeposición e incorporación a la red para formar una nueva capa de átomos

2.- El proceso de cristalización: O también llamado proceso de crecimiento de un cristal que es el nombre dado al proceso conjunto por el que los actos individuales del depósito de iones se enlazan para hacer crecer los cristales primitivos u originar un nuevo cristal (figura 7).



**Figura 7:** Formación de un depósito cristalino que supone el de varias capas de átomos de una forma idéntica a la representada en la figura 4.

# Capitulo II: Procesos fisicoquímicos de la electrodeposición

## 2.1. Aspectos termodinámicos [21]

Los aspectos termodinámicos de los procesos electrometalúrgicos están basados en la termodinámica electroquímica que estudia los procesos de electrodo en equilibrio y cuyas conclusiones más importantes, relacionadas con los procesos de electrorefinación de metales, se resumen en:

### a) Escala normal de potenciales

Para construir la escala normal de potenciales de electrodos, se tomó por convención el electrodo normal de hidrógeno como referencia. Se midió entonces, en condiciones experimentales estándar ( $[ ]_{\text{iones}} = 1\text{M}$ ,  $T = 298\text{ K}$ ,  $P = 1\text{ atm}$ ) el potencial de electrodo  $E^\circ$ , de todos los electrodos metálicos y no metálicos (figura 8).

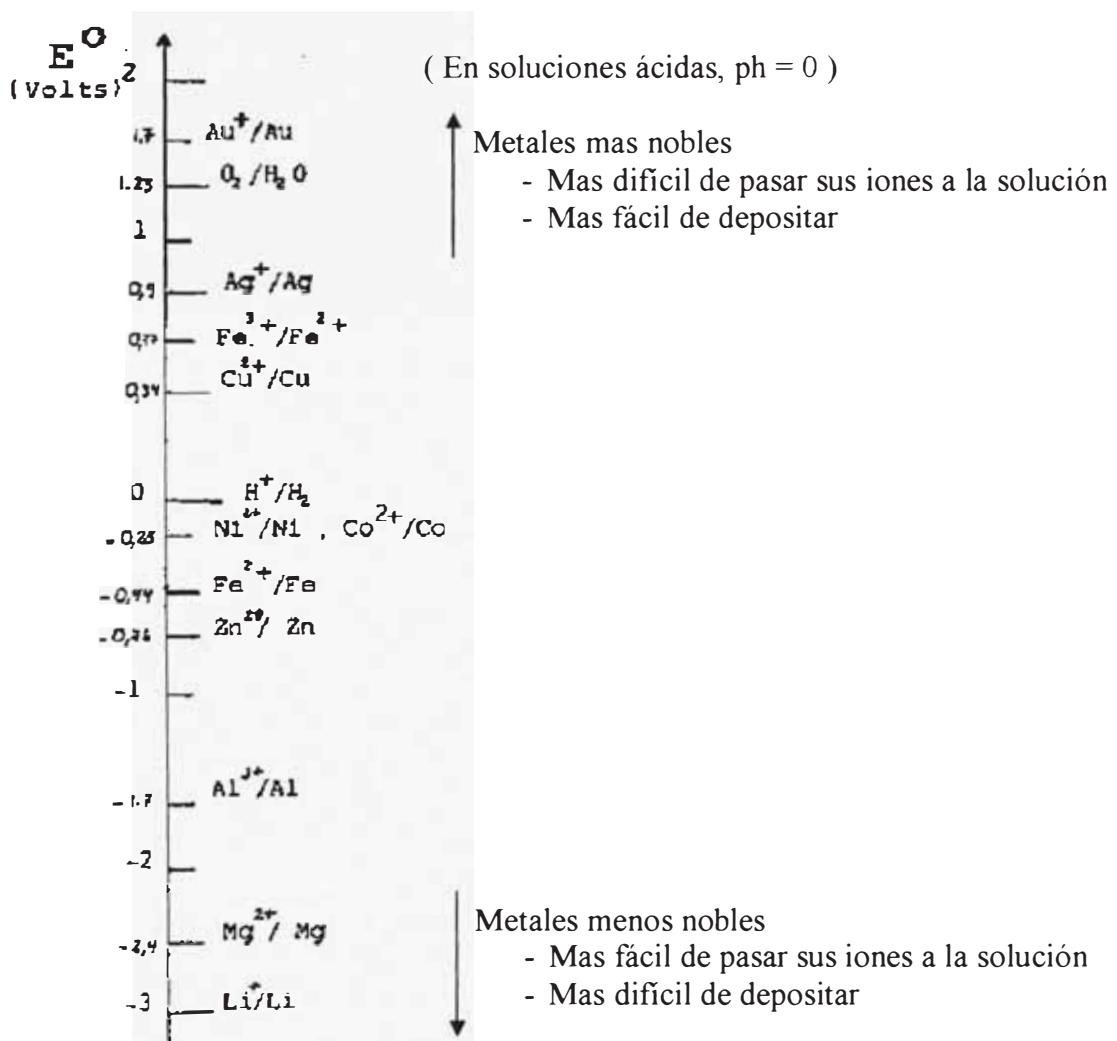


Figura 8: Escala normal de potenciales.

## b) Ley de Nernst para sistemas en equilibrio (ecuación 01)

$$E_e = E_{O/R}^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_O}{C_R}\right) \quad (01)$$

$E_e$  : Potencial de la reacción electroquímica (V)

$R$  : Constante de los gases ( 1.987 cal/mol.K )

$T$  : Temperatura ( K )

$n$  : Número de electrones que participan en la reacción

$F$  : Constante de Faraday ( 23060 cal/volt.equival. o 96500 Coulomb )

$[C_O]$  : Concentración de la especie que se oxida

$[C_R]$  : Concentración de la especie que se reduce

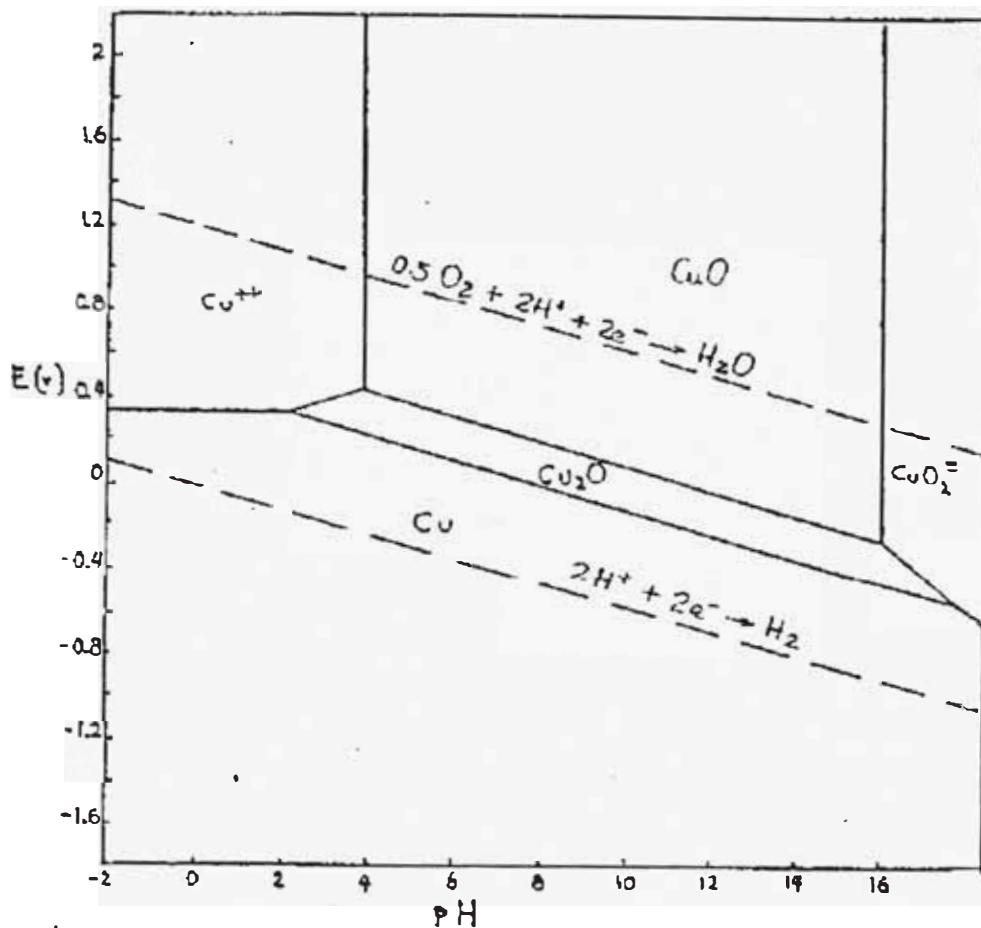
$E_{O/R}^0$  : Potencial estándar de la reacción electroquímica (V)

## c) Diagramas de equilibrios potencial - pH

O también conocido como diagramas de Pourbaix, que es la forma más conveniente de representar la termodinámica de sistemas acuosos en forma gráfica. Estos diagramas son ampliamente utilizados por los hidrometalurgistas, por cuanto permiten visualizar posibilidades de reacciones sin tener que recurrir al cálculo termodinámico para los fenómenos que ocurren en medio acuoso.

Una importante restricción en la aplicación práctica de los diagramas termodinámicos, es que predicen tendencias a que ocurran fenómenos, pero no la velocidad con que éstos puedan ocurrir. En la práctica las velocidades de reacción pueden variar desde valores tan altos que son controlados por limitaciones en la transferencia de masa, a valores tan bajos que se requieren períodos geológicos para observar en forma directa el fenómeno. La cinética extremadamente lenta en algunas reacciones conduce a que algunas fases sólidas existan en condiciones fuera de su rango de estabilidad termodinámica o que fases sólidas no se formen en condiciones termodinámicas favorables y lo hagan otras en su lugar (fases metaestables) (ejemplo: precipitación de hidróxido de hierro). En este caso, es a veces útil utilizar diagramas Eh - pH modificados que consideren las fases metaestables.





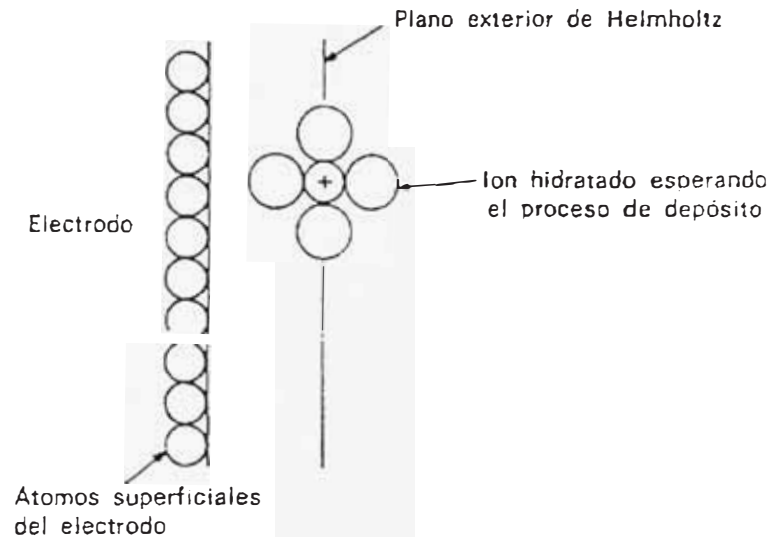
**Figura 9:** Diagrama Eh - pH del sistema Cu - H<sub>2</sub>O  
( T = 25°C, [ ]<sub>Cu</sub> = 1, P = 1 atm )

## 2.2. Mecanismo del proceso de electrodeposición metálica.

El primer paso en el proceso electrolítico es en el momento en que un ion cruza la interfase electrificada, es decir la reacción de transferencia de carga.

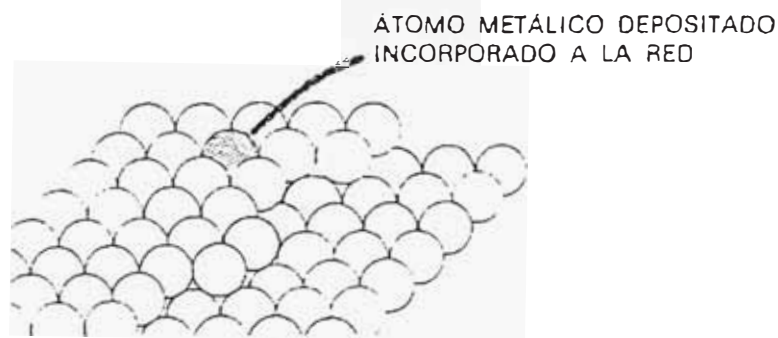
Tomando como ejemplo el caso de un ion Ag<sup>+</sup> en un medio electrolítico con presencia de un electrodo de plata, los procesos involucrados durante el fenómeno de electrodeposición son los siguientes:

- El ion hidratado está esperando en el OHP (Outer Helmholtz Plane) o plano exterior de Helmholtz. En la dirección del electrodo de plata metálica se encuentra la red tridimensional, formada por iones plata, que permanecen unidos entre sí por acción del gas electrónico. Por así decir los iones plata de la red cristalina requieren cada uno un electrón del gas electrónico o nube electrónica. Por lo que en este sentido se podría decir que estos iones de la red son como átomos metálicos que se encuentran deshidratados, mientras que los iones metálicos de la disolución se encuentran no solamente cargados sino también indudablemente hidratados.



**Figura 10:** Representación de un ion hidratado en el OHP esperando su depósito e incorporación al retículo cristalino

- Antes de que el ion plata de la disolución pueda pasar a formar parte de la red metálica (figura 11), ha de recibir un electrón y debe perder su capa de agua de hidratación. En resumen el mecanismo de deposición de un ion hacia la red cristalina está constituido por su electronización y deshidratación.



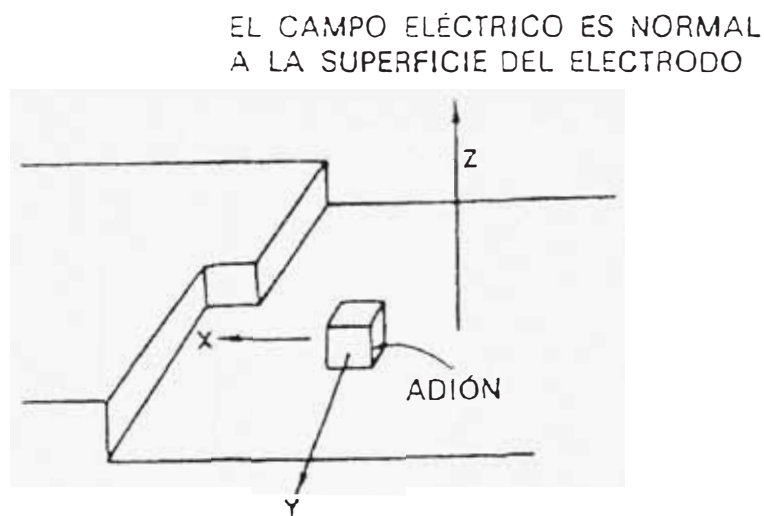
**Figura 11:** Paso final del proceso en que el átomo que se deposita queda incorporado a la red cristalina

- Se efectúa la electronización del ion metálico, que es básicamente la misma que la electronización de un protón. En este caso el protón se encuentra rodeado por varias moléculas de agua. Se produce el efecto túnel del metal al ion en el momento que el complejo ion metálico-agua sufre constantes deformaciones. Por lo tanto, la distorsión de la capa de hidratación es una condición previa para que se produzca el paso del electrón hasta un nivel energético aceptor pasando en ello a una etapa de neutralización electrónica.

- Después de su momentánea neutralización (el ion metálico pasa a ser un átomo), se fija sobre la superficie del metal. En esa posición cede de nuevo el electrón como contribución a la formación del gas electrónico libre. Se ha formado un átomo metálico neutro, puesto que puede reclamar un electrón del gas electrónico, es decir, de que hay un electrón en cierto modo asociado con él. Por lo que significa que el ion electronizado se ha librado simultáneamente de todas las moléculas de agua.

Ahora, una de las dudas principales, radica en el comportamiento de la especie iónica en el medio electrolítico antes de la deposición. Por lo que el investigador podría deducir ante este fenómeno que los iones que participan en el proceso de deposición:

- Actúa como átomos metálicos de carga cero cuando estos iones se transforman en partículas que se forman sobre la superficie del metal
- Son adiones es decir iones adsorbidos parcialmente cargados que se encuentran localizados en ciertas regiones de la superficie. Este concepto nace a consecuencia del camino probable que debe seguir un ion durante el depósito (ver figura 12).



*Figura 12: Representación de un adion en la superficie del electrodo. Como el campo eléctrico normal a la superficie del electrodo no afecta el adion superficial, este último se difunde al azar para alcanzar el escalón.*

La manera de verificar estos fenómenos es en obtener en gran parte los cálculos comparativos del calor de activación para la electronización de algunos iones metálicos. Se obtienen en gran parte cálculos comparativos de calor de activación para la electrolización de estos iones al admitir que se convierten por un lado en átomos superficiales libres de carga y, por otro lado, en adiones superficiales parcialmente cargados. Los cálculos que

suponen la formación directa de átomos superficiales libres de carga, proporcionan valores de calor de activación, que son tan elevados respecto a los experimentales que se ha de considerar el que se generen.

De aquí en adelante detallaremos cada paso establecido en el mecanismo del proceso de deposición electrolítica, explicando también las variables que interactúan en el medio y que son responsables de la performance del proceso.

#### **a) Deshidratación escalonada de un ion: Difusión superficial de los adiones <sub>[01]</sub>**

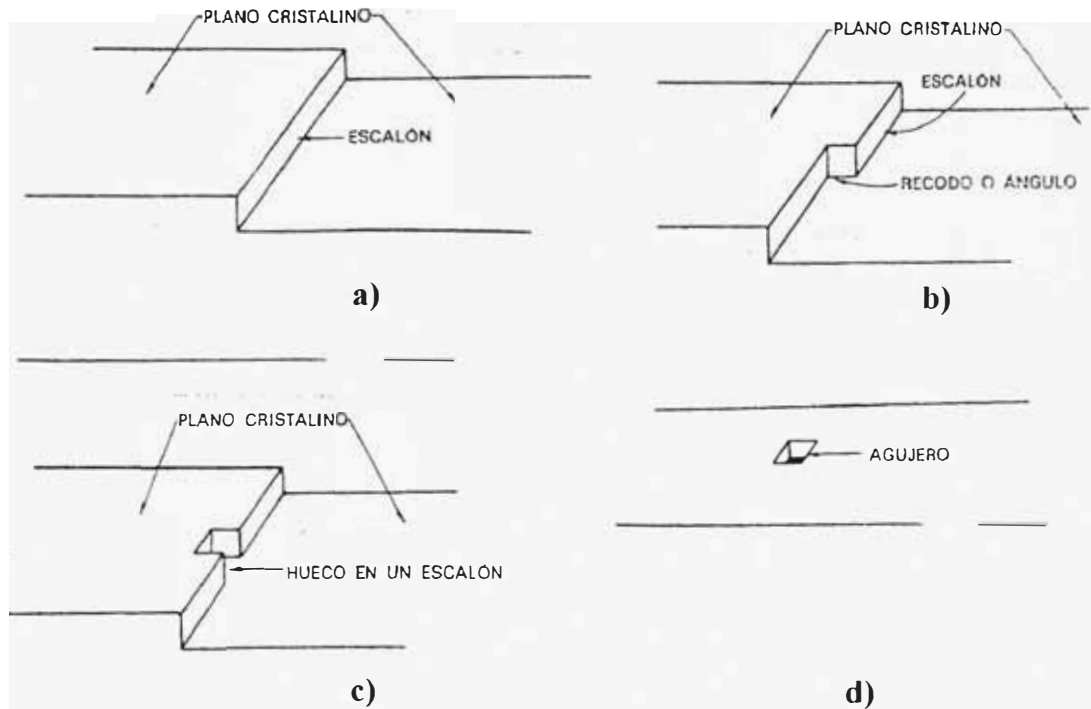
Cuando un adión tiende a agregarse en la superficie de un electrodo, esta asimilación o adición sufre un proceso determinante y decisivo para lograr una perfecta electrodeposición o refinación. Desde un punto de vista microscópico, este fenómeno depende principalmente de la estructura del electrodo así como el número de moléculas de H<sub>2</sub>O que conforma el ion metálico hidratado.

Analizando la estructura superficial del electrodo se puede apreciar que posee una rica variedad de puntos diferentes para que un ion pueda cruzar la interfase solución-electrodo y pueda depositarse.

En principio se puede considerar que el electrodo es un monocristal. Esto quiere decir que la superficie del electrodo se caracteriza como un cristal con una red ininterrumpida de átomos que se extiende a lo largo de toda su masa. No es necesario suponer que la superficie del cristal sea una estructura perfectamente plana. Los planos pueden presentar desviaciones estructurales tales como:

- i. Escalones en su superficie
- ii. Recodos
- iii. Huecos en el borde
- iv. Agujeros

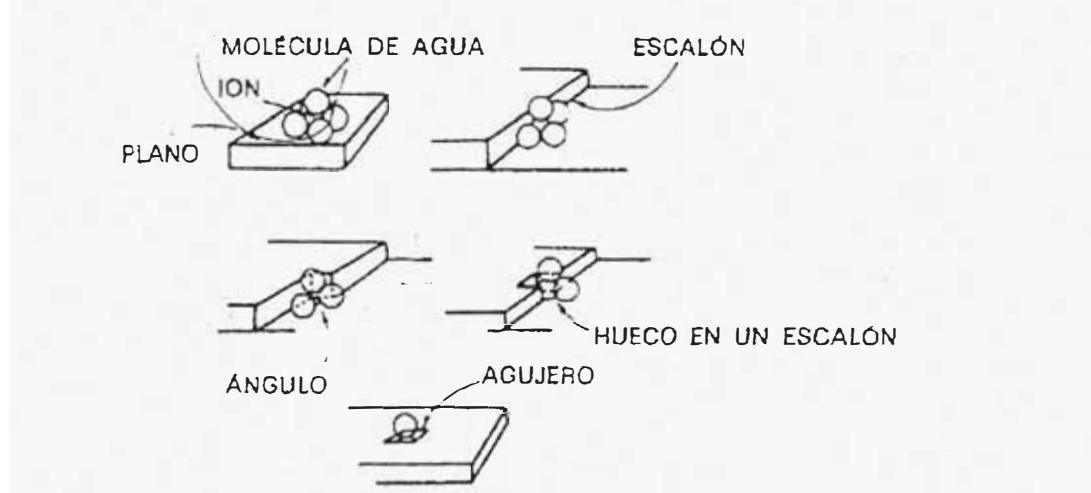
Dichas estructuras se pueden apreciar en la figura 13:



**Figura 13:** Diferentes desviaciones superficiales de una red cristalina, posibles para el proceso de electrodeposición: a) Escalón, b) Recodo o ángulo, c) Hueco en un escalón, d) Agujero en el plano de una red

Y estos a su vez pueden servir como espacios libres para la electrodeposición (figura 10).

La situación de un ion hidratado en cada una de las diferentes regiones del sustrato obedece a la capacidad de localización de sus moléculas de agua. El número máximo de moléculas de agua de hidratación con que puede estar asociado un adion es el que corresponde a la situación en el que el adion se encuentre situado sobre el plano, número que progresivamente decrece cuando el ion hidratado se sitúa en un escalón, recodo, hueco en un escalón y agujero (Figura 14).



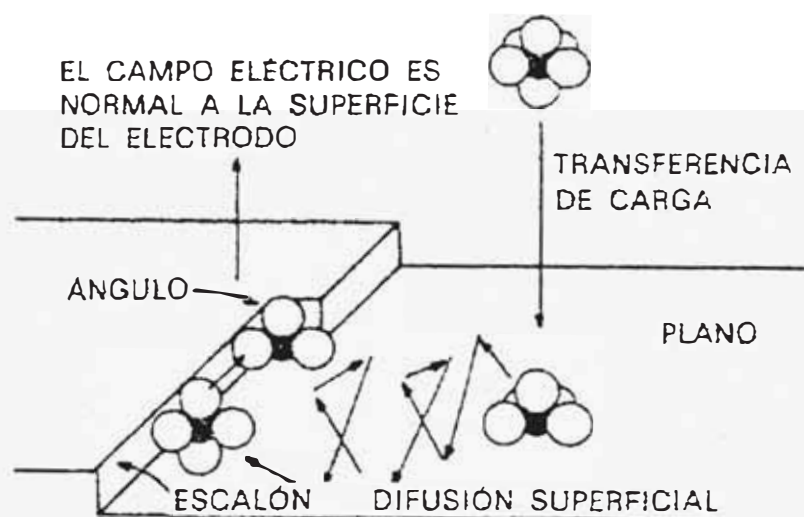
**Figura 14:** Representación de la deshidratación progresiva de un ion hidratado cuando su localización cambia desde la superficie a un escalón, a un ángulo o recodo, a un hueco y finalmente a un agujero.

Para que ocurra sistemáticamente este fenómeno puede haber dos posibilidades:

- a) La primera es que el ion se desplaza en la interfase correspondiente a la disolución, en el OHP, hasta que se enfrenta directamente a un agujero localizado en el plano. En este momento y de una sola vez sin requerir etapas, el ion queda electronizado, pierde su capa de hidratación y penetra en la red cristalina, por lo que se trataría de una reacción de depósito de un solo paso.
- b) La segunda es la que involucra varias etapas, en donde el ion en vez de alcanzar un agujero, alcanza un plano (figura 13). Hay dos factores que favorecen este tipo de salto en comparación con un salto directo hacia el agujero, estos son:
  - El número de puntos reticulares que se encuentran sobre el plano (para la adherencia de un ion metálico) es mucho mayor que las demás localizaciones tales como escalones, agujeros y recodos.
  - En el proceso de llegada al plano, se requiere de una distorsión mínima del complejo ion-agua y, por tanto, el cambio mínimo de energía correspondiente a esta causa. Este fenómeno es esencial porque está relacionado con la teoría básica de transferencia de carga.

Después de alcanzar el plano, el ion se ha convertido en un adión superficial poseedor de cierta carga (que por supuesto es menor que la carga iónica total  $ze_0$ ), y también algunas moléculas de agua de hidratación asociada con el mismo.

Antes de incorporarse a la red metálica, el adión debe moverse sobre la superficie de un escalón, donde pierde una molécula de agua más, y después se desplaza a lo largo del escalón hasta un ángulo (donde pierde otra molécula de agua). Continúan realizándose procesos semejantes. Se pierden moléculas de agua de hidratación que las sustituyen átomos metálicos coordinados, hasta que finalmente la serie de acciones terminan cuando este ion, con carga “cero”, queda incorporado a la red. Ha terminado el proceso de depósito.



**Figura 15:** Fases consecutivas que participan en la incorporación y posterior deshidratación de un ion a un ángulo en un escalón.

Algo que se debe tomar en cuenta es que antes de que se pueda producir el paso del electrón por efecto túnel hasta el ion, los enlaces ion-capas de moléculas de agua han de presentarse en forma activada, siendo el estiramiento y la distorsión, asociados con la activación. Por lo que la transferencia de un ion hasta un punto situado en el plano del electrodo, requiere de cambios mínimos de energía necesaria para la activación. Puesto que la transferencia de un ion hasta un punto situado en un plano requiere los cambios mínimos de hidratación, tal tipo de transferencia es la que posee mínima energía de activación y, por tanto, procede con máxima velocidad en comparación con las velocidades de transferencia de electrones en las demás localizaciones (tabla 1).

**Tabla 1:** Calores de activación calculados para el potencial de carga cero para los iones  $Ag^+$  y  $Cu^{2+}$ . Transferencia directa desde el plano de Helmholtz ( $kcal \cdot mol^{-1}$ )

Ion solvatado	Hasta un sitio en el plano	Hasta un punto en un escalón	Hasta un ángulo en un escalón	Hasta una vacante en un escalón	Hasta un agujero
$Ag^+$	10	21	35	>35	>>35
$Cu^{2+}$	130	180	>180	>180	>>180

De acuerdo con la tabla 1, dichos valores de calor de activación son aplicados para iones solvatados con  $H_2O$  como el  $Ag$  y  $Cu$ .

Asimismo, el movimiento del adión en la superficie no depende del campo eléctrico, ya que este es normal a la superficie del electrodo (ver figura 15), por lo que los



movimientos en dos dimensiones se producen en forma de difusión superficial, en donde el adión se desplaza por el plano en zigzag a través de la superficie plana.

En resumen, la electrodeposición es una reacción de múltiples pasos de transferencia de carga, seguido de difusión superficial hasta escalones, transferencia desde puntos del plano hasta puntos del escalón, seguido de difusión a lo largo del escalón hasta un ángulo y, finalmente de la incorporación al retículo del metal (figura 15). [09]

Pero que podemos decir respectivamente sobre el oro. Según los estudios e investigaciones realizados que se mencionarán más adelante, la deposición del Au en el cátodo se realiza a partir de su complejo tetracoordinado:  $\text{AuCl}_4^-$ .

La figura 16 muestra un diagrama esquemático del probable mecanismo de deposición de un metal (oro por ejemplo), a partir de una solución de uno de sus complejos. [07]

En (1), el ion de metal se encuentra coordinado con sus ligandos en el medio

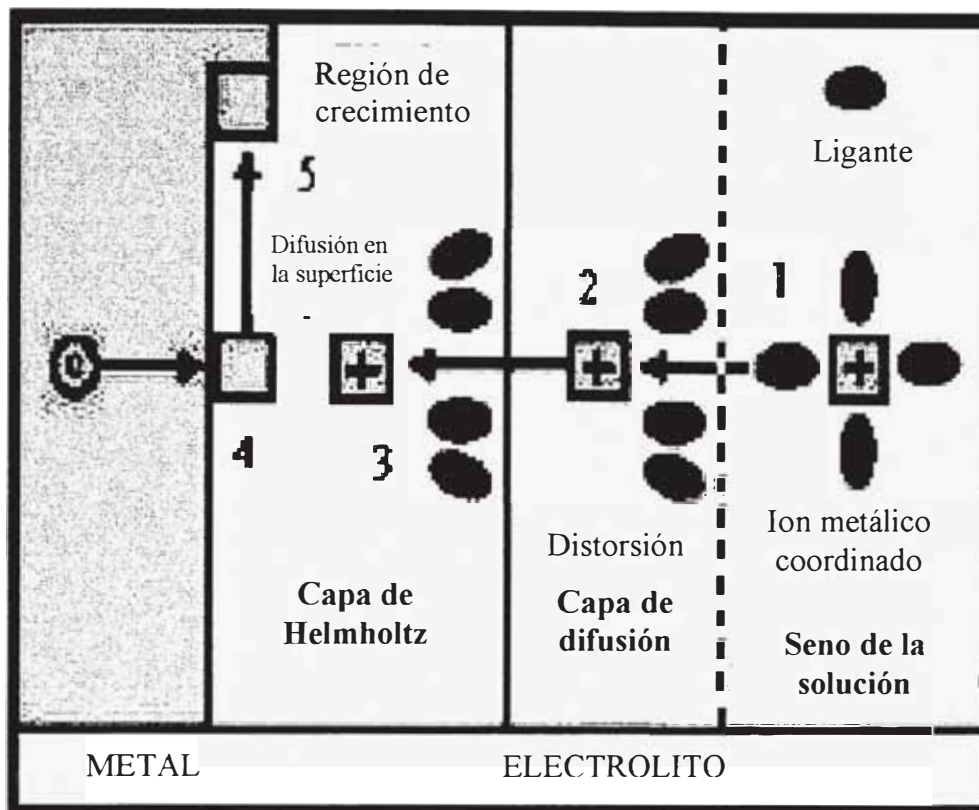
En (2), el campo ligante del complejo es distorsionado cuando este entra a la doble capa de difusión esto se debe al efecto de polarización del campo eléctrico producido por el cátodo.

En (3), se rompe los ligandos del complejo metálico, esto se produce en la capa de Helmholtz.

En (4), el ion del metal es atraído a la superficie del electrodo, formando un adion, tal como se explicó anteriormente.

En (5) el adion se neutraliza y pasa a convertirse en átomo, dicho átomo metálico se difunde en la superficie del electrodo hasta un sitio de crecimiento energético más favorable.

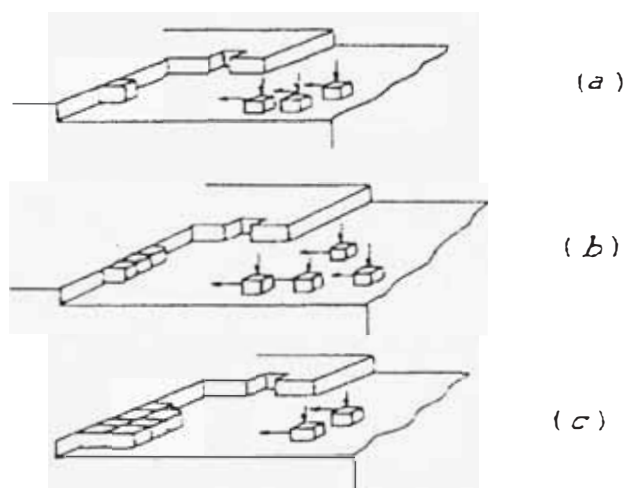




*Figura 16: Diagrama esquemático del mecanismo de proceso de electrodeposición de un metal en solución a partir de sus complejos. [07]*

#### b) Determinación del mecanismo sobre superficies que cambian con el tiempo [01]

Como el proceso de electrodeposición está conformado por etapas consecutivas que son determinantes para la obtención de especies metálicas tanto de estructura uniforme así como su homogeneidad en pureza (para el caso de la refinación). Asimismo ante todos los pasos mencionados en la sección anterior que son: transferencia del ion a través de la interfase electrificada, difusión superficial de los adiones hasta los escalones, difusión a lo largo de los escalones hasta los ángulos, etc (figura 13). La variante principal que controla estos fenómenos llega a ser la **velocidad de electrodeposición**. La manera en que se pueda analizar este fenómeno es por medio de la medición de las densidades de corriente y del potencial en un momento cualquiera para un sistema de tres electrodos. No es preciso emplear un sistema en estado estacionario (dos electrodos), porque en ese caso se consideraría al electrodo como un electrocatalizador invariable con el tiempo.



*Figura 17: Pasos consecutivos en que participan varios iones que muestran el avance de un escalón durante la formación del retículo.*

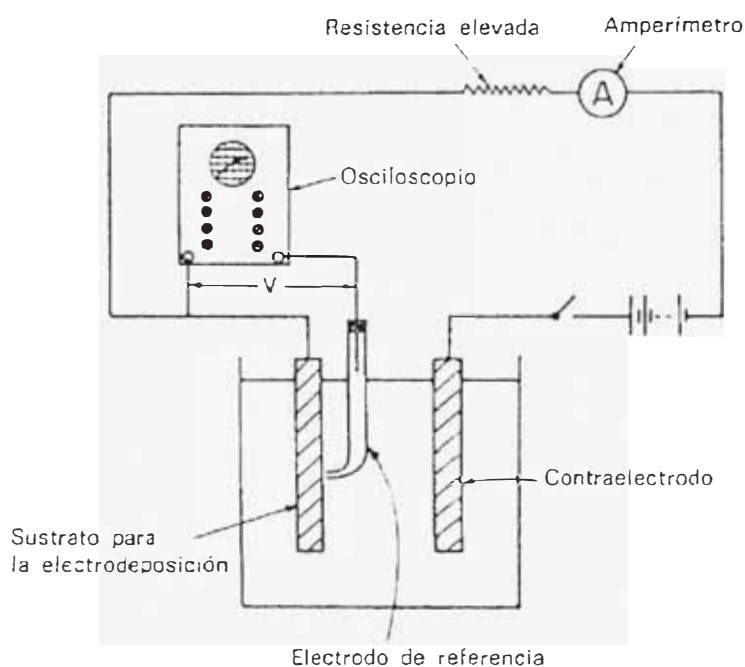
Es por eso que en el sistema de tres electrodos se considera a uno de ellos como el sustrato para la electrodeposición, ya que en estos casos, el sustrato está creciendo; su superficie avanza y cambia con el tiempo. Por lo tanto la medida de la densidad de corriente y del potencial en un momento cualquiera se realiza sobre una superficie electródica que es diferente de la superficie en que se efectúan las medidas en un instante anterior, por lo que los datos experimentales son sospechosos si la superficie del electrodo no permanece constante durante las mediciones.

Para evitar la dificultad de una superficie electrónica mudable. La clave del éxito radica en usar estados de transición, esto quiere decir en mantener la interfase del sistema en un estado independiente del tiempo (estado de equilibrio o estacionario), y después aplicarle algún estímulo de corriente o potencial programado o planificado. El tipo de estímulo o de perturbación que se puede escoger para aplicarlo a la interfase no tiene otros límites que la imaginación y el disponer de los instrumentos adecuados.

La reacción de deposición del electrodo se ha de sorprender al vuelo. La medida se ha de realizar tan rápidamente, que la superficie de los electrodos no haya cambiado durante las medidas.

La técnica mas sencilla de los estados transitorios es en la de utilizar una intensidad constante (impulso o escalón de corriente) que se conecta bruscamente en un momento tomado arbitrariamente como  $t = 0$ . Se intercala el electrodo a un sistema electroquímico o pila y todo el sistema resultante se conecta, a su vez, en serie con una elevada resistencia a una fuente de corriente externa. Puesto que la resistencia de la interfase es pequeña, es decir de pocos ohms, en comparación con la elevada resistencia conectada en serie, que es de algunos megohms, la corriente que circula a

través de la interfase queda virtualmente inalterada ante los cambios que, con el tiempo, se produzcan en la resistencia de la interfase, cuando se establece la sobretensión, es decir, la intensidad de la corriente es constante a lo largo del tiempo.



*Figura 18: Pila electroquímica conformado por un sistema de 3 electrodos, con su correspondiente equipo auxiliar utilizado para observar los fenómenos del estado transitorio.*

Por lo tanto, se pueden realizar medidas de la variación del potencial con el tiempo y ordenar las cosas de forma que el número total de iones que se depositen sobre el electrodo durante las medidas sea tan pequeño (por ejemplo el 10% de la monocapa) que la superficie del electrodo sólo se modifique en una medida despreciable. Así al servirse de los estados transitorios permite delimitar un pequeño intervalo de permanencia de una situación que está cambiando rápidamente en la superficie de un electrodo.

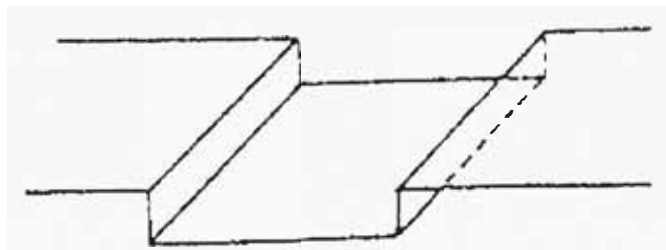
**c) Variación con el tiempo de la concentración media de adiones como respuesta a la conexión de una corriente constante [01]**

Durante el proceso de electrodeposición, durante el transcurso del tiempo, el sistema electrolítico tiende a sufrir variaciones considerables tanto en el electrodo como en la solución electrolítica, por lo que a través del paso del tiempo, la concentración de los iones libres en disolución tienden a decrecer considerablemente.

El problema por tanto consiste en desarrollar un tratamiento cuantitativo para el tiempo de subida del potencial en un estado transitorio de corriente a intensidad constante.

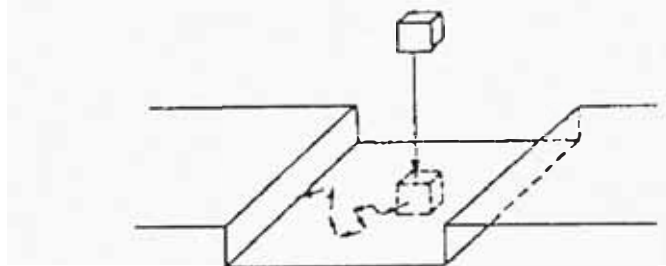
Para simplificar ese tratamiento, supondremos que la reacción del depósito consta de dos pasos: la transferencia de un ion a través de una superficie electrizada para formar un adión sobre un plano -el paso de transferencia de carga- seguido de la difusión superficial de los adiones hasta los escalones. La transferencia subsiguiente a la de los adiones hasta los escalones. No se consideran en el tratamiento cuantitativo, la transferencia subsiguiente a la de los adiones, desde los puntos del plano a los de los escalones, la difusión a lo largo de un escalón hasta los ángulos, etc, porque los cálculos que se han realizado indican que estos procesos subsiguientes son mas fáciles desde un punto de vista energético que el proceso de transferencia de carga y la difusión superficial.

Consideremos una región de la superficie del electrodo que tenga el plano superficial limitado por dos escalones paralelos (figura 19). Suponiendo que al principio, todo está en equilibrio, de forma que no se produce ningún deposito neto ni disolución neta. Los fenómenos electroquímicos que ocurren en la región establecida pueden ser de dos formas:



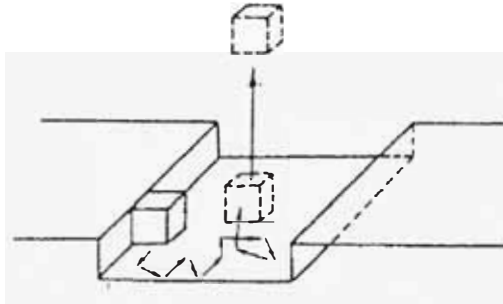
*Figura 19: Plano superior limitado por dos escalones*

a) Ocurre el paso de los iones de la disolución a través de la interfase, poniéndose en contacto con la superficie como adiones que después alcanzan los escalones a consecuencia de una difusión al azar (figura 20). No se considerará el movimiento subsiguiente hasta los ángulos.



*Figura 20: Transferencia de carga de un ion a la superficie, seguido por un proceso de desplazamiento al azar hasta el escalón. Depósito.*

b) La otra parte del cuadro consiste en que los adiones abandonan el escalón para emprender una difusión al azar en el plano, pasan desde éste a través de la interfase electrificada y llegan a la disolución en forma de iones hidratados (figura 21).

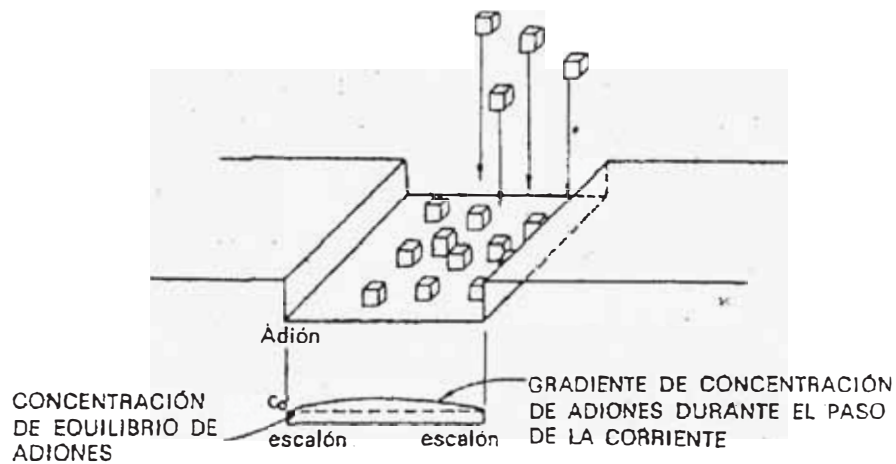


*Figura 21: Adión que abandona su posición en un escalón, se desplaza al azar sobre su superficie, y sufre la transferencia de carga a la disolución.*

Superponiendo las dos mitades señaladas anteriormente, de la representación del equilibrio, se obtiene una imagen de la interfase, con cargas que fluyen en ambos sentidos hasta la superficie del electrodo o desde ella, con los adiones moviéndose en zigzag por ella.

Ahora, en el equilibrio, la concentración de adiones  $C_0$ , debe ser la misma en todos los puntos de la superficie. Si la concentración no fuera la misma en toda la superficie, se establecería un gradiente de concentración que originaría una difusión que ocasionaría que las concentraciones llegaran a ser iguales a  $C_0$ .

Consideremos ahora que en un momento, que se toma como  $t = 0$ , se aplica una densidad de corriente neta de depósito. Los iones que cruzan la doble capa y que principalmente llegan a los planos situados entre los escalones, producen un aumento de la concentración de adiones en todos los puntos del plano, que alcanza valores mayores que los que corresponden a la concentración de adiones de equilibrio. Sin embargo, en los escalones donde se produce un intercambio fácil de adiones entre puntos del plano y puntos de los escalones, se mantiene la concentración de equilibrio de los adiones. Por tanto, se establece un gradiente de concentración que fuerza a los adiones a difundirse sobre la superficie hasta los escalones (figura 22).



**Figura 22:** Depósito de adiones superficiales en condiciones que no son de equilibrio, que conduce a la formación de un gradiente de concentración desde un punto entre los escalones hasta un escalón.

De esta forma se ha perturbado la situación de equilibrio. Se puede obtener una visión clara de esta perturbación analizando qué les ocurre a los adiones en una región pequeña situada sobre el plano. Considerando únicamente la difusión a lo largo de un eje de las  $x$  normal a los escalones de crecimiento, se ha descrito cuatro procesos que afectan a la concentración de equilibrio de adiones.  $C_0$ :

- (1) Los adiones se difunden hasta esta región.
- (2) Los adiones la abandonan por difusión.
- (3) Se forman los adiones por la reacción de electronización.
- (4) Los adiones saltan hasta la disolución en la reacción de deselectionización.

El cambio de la concentración de los adiones con el tiempo,  $dc/dt$  depende de la velocidad de estos cuatro procesos.

En lugar de abordar todas estas complicaciones, se escogerá un tratamiento más sencillo. Se hará caso omiso de todas las variaciones locales de las corrientes individuales de electronización y deselectionización en el plano y de la variación de la concentración de los adiones con la distancia al escalón de crecimiento. Se supondrá que durante la formación del potencial existe una densidad de corriente media  $i$ , sobre el plano igual a la densidad de corriente constante  $i$ , que se ha conectado y que la concentración media de adiones en el momento  $t$  es  $C_t$ . En un estado transitorio de electronización (catódico), los adiones se ceden a la superficie y, por lo tanto, el valor de  $C_t$  será mayor que el valor de equilibrio  $C_0$ . De esta forma, la perturbación en la concentración de adiones debida a la corriente es  $C_t - C_0$ . Esta perturbación es la causante de que los iones se muevan, se difundan por la superficie, desde los puntos en que llegan al plano hasta los puntos aceptores en los escalones situados en la superficie

del monocristal.

Se puede suponer que para pequeñas perturbaciones, el flujo de difusión superficial,  $J_{SD}$  (el número de moles que cruza 1 cm de escalón de crecimiento por segundo), es proporcional a la perturbación  $t$  es decir, igual a  $k(C_t - C_0)$  en donde  $k$  es una constante de proporcionalidad. Según se aplique una corriente de depósito (electronización) o de disolución (deselectronización), se formarán adiones o éstos quedarán eliminados de la superficie. Sin embargo, se recordará considerar las corrientes de electronización como corrientes negativas y las de deselectronización como positivas. Si, por tanto, representamos la velocidad media a que se forman los adiones sobre el plano por  $-i/F$ , las corrientes positivas (disolución) hacen que  $-i/F$  sea negativa es decir, conduce a la eliminación de adiones y las corrientes negativas (depósito) hacen  $-i/F$  positiva, es decir, conducen a la formación de adiones.

Cuando la concentración de adiones aumenta con el tiempo, la diferencia entre  $-i/F$  (la velocidad media a que se suministran los adiones al plano) y  $k(C_t - C_0)$  (la velocidad a la que el plano cede los adiones a los escalones mediante difusión superficial) se invierte, es decir:

$$\frac{dC_t}{dt} = -\frac{i}{F} - J_{SD} \quad (21)$$

$$= -\frac{i}{F} - k(C_t - C_0) \quad (22)$$

Esta ecuación se puede integrar fácilmente si se reordena de la siguiente forma:

$$\frac{dC_t}{dt} = -\left(\frac{i}{F} - kC_0\right) - kC_t \quad (23)$$

$$\frac{dC_t}{dt} = -(kC_t + m) \quad (24)$$

siendo

$$m = \frac{i}{F} - kC_0 \quad (25)$$

Realizamos la siguiente relación:

$$\frac{-d(kC_t + m)}{dC_t} = -k \quad (26)$$



$$\frac{-d(kC_t + m)}{dC_t} \times \frac{dC_t}{dt} = -k(-kC_t - m) \quad (27)$$

$$\frac{d(kC_t + m)}{(kC_t + m)} = -kdt \quad (28)$$

Por lo tanto, integrando la expresión, daría lo siguiente:

$$kC_t + m = Ae^{-kt} \quad (29)$$

Donde A es una constante de integración. Para evaluar A se debe recordar que cuando  $t = 0$ , la concentración de adiones es  $C_0$ . Por consiguiente, para  $t = 0$ ,  $e^{-kt} = 1$  y

$$A = kC_0 + m \quad (30)$$

con lo que:

$$kC_t + m = (kC_0 + m)e^{-kt} \quad (31)$$

Sustituyendo m por la ecuación anterior, se obtiene

$$kC_t + \frac{i}{F} - kC_0 = \frac{i}{F} e^{-kt} \quad (32)$$

Simplificando la expresión da la ecuación global:

$$C_t - C_0 = -\frac{i}{kF} (1 - e^{-kt}) \quad (33)$$

que es la expresión para la concentración media de adiones  $C_t$ , en cualquier momento  $t$ . para un proceso de depósito  $i < 0$  es decir, cuando la corriente es negativa, entonces la  $C_t > C_0$ , indicando que la concentración media de adiones crece con el tiempo hasta alcanzar un estado estacionario que se puede alcanzar hasta  $t \rightarrow \infty$  (en la ecuación 33). Se observa que la velocidad de formación depende de la magnitud de la densidad



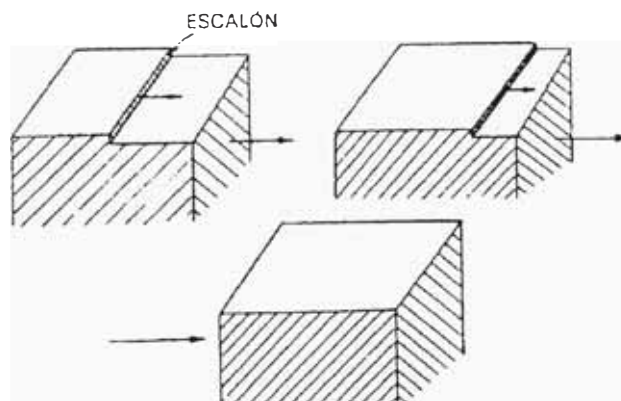
de corriente que se emplee [10]. Cuanta más alta sea la corriente, tanto mas rápida es la formación.

#### d) Del depósito a la cristalización

Las ideas acerca del mecanismo del depósito son vitales para comprender el proceso de electrocrecimiento. Pero la secuencia de pasos (que está constituida por transferencia de carga para formar adiones, difusión superficial de los adiones hasta los escalones, transferencia hasta puntos del escalón, difusión a lo largo de los escalones hasta ángulos y después hasta la incorporación al retículo cristalino) constituye un acto individual de depósito y se necesitan muchos de éstos para que el resultado sea el proceso de electrocristalización de los metales. Se puede concluir, por tanto, que aun cuando el crecimiento electroquímico de los metales se basa en actos de depósito iónico, para comprender el electrocrecimiento de los metales no basta con la descripción del depósito que se ha esquematizado, pues esta parte es sólo el inicio del proceso general de la electrocristalización aunque quizás es la parte que mejor se conoce en el momento actual. Ahora la cuestión principal es tratar el aspecto del proceso correspondiente a la cristalización, del electrocrecimiento de un metal.

#### e) Dispositivos para construir redes cristalinas a partir de los adiones: dislocaciones en tornillo y crecimientos en espiral

Cuando más adiones se añaden a un escalón, éste avanza. Se está produciendo el electrocrecimiento. Cuantos más adiones se incorporan a un escalón, tanto más éste avanza, pero con ello se acerca cada vez más al borde del electrodo y finalmente se debe alcanzar un momento en que desaparezca el escalón de la superficie, como se observa en la figura 23.



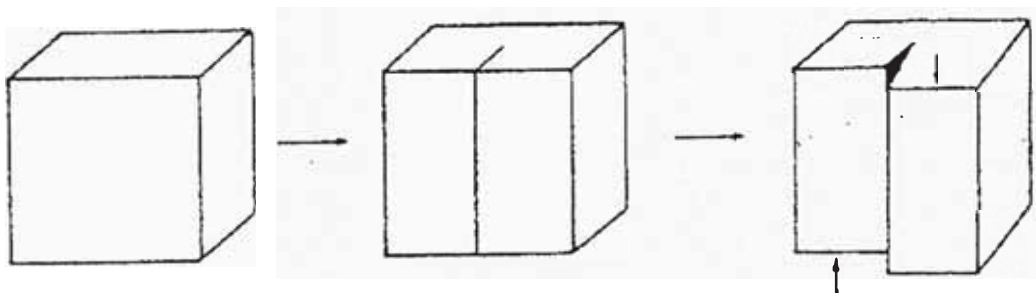
*Figura 23: Avance del escalón de crecimiento por formación de red cristalina hasta que se alcance el borde del electrodo, en donde desaparece el escalón.*

Pero de acuerdo con el mecanismo de depósito, que se ha esquematizado anteriormente, la existencia de escalones es una condición necesaria. Si no hay escalones, aumenta la concentración de los adiones sobre el plano, crece  $\theta$  y con ello se hace cada vez más difícil la transferencia de carga, con lo que el crecimiento debe detenerse.

En la práctica, sin embargo, la corriente de depósito sigue fluyendo justamente y no cesa el proceso de electrocrecimiento. La naturaleza parece disponer de algún recurso oculto por el cual dota constantemente de escalones a la superficie del cristal. En consideración, rara vez la naturaleza opera con cristales tan ideales como los considerados en la sección 2.2.a), los cristales crecen, por ejemplo: a partir de un fundido y en el proceso general de cristalización realizado de prisa, la mayoría de los cristales crecen con defectos e imperfecciones en cuanto a la forma en que se ordenan los átomos. Se trata de un tipo de imperfecciones que posee el secreto de no desaparecer, de escalones que se autoperpetúan. Aún se ha de esclarecer el mecanismo por el que se originan estos tipos de defectos en cuanto a sus detalles y complicaciones; por lo tanto, a continuación describiré un modelo de cristales defectuosos, con un defecto incapaz de desaparecer y que al mismo tiempo se autoperpetúe.

Imaginemos que se corta un cristal, pero no totalmente, sino hasta un punto, y que la parte del cristal que se encuentra a uno de los lados del corte se empuja hasta producir un desplazamiento hacia arriba o hacia abajo en una distancia interatómica respecto al cristal situado al otro lado del corte. En la figura 24 se representa este procedimiento.

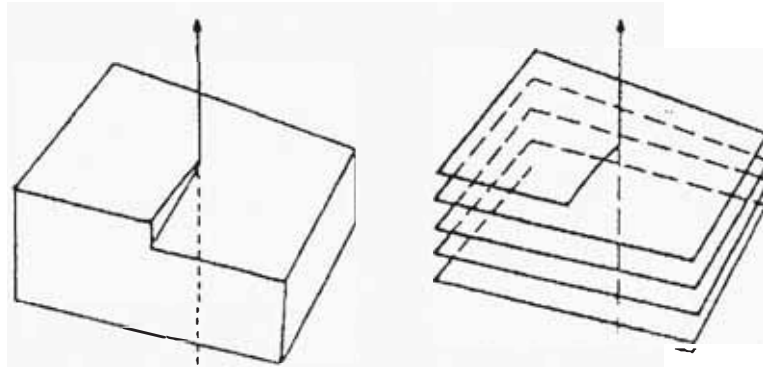
Se ha producido una dislocación, en un cristal perfecto.



*Figura 24: Representación de una dislocación de una red cristalina.*

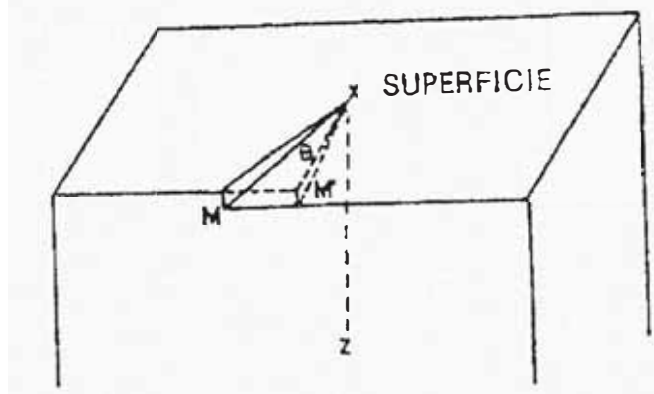
La falta de concordancia de las capas atómicas (que nace del proceso que formó el monocristal) ha hecho que emerja en la superficie una cuña. El defecto se aprecia en la superficie, pero ante ello no hay que olvidar las capas atómicas situadas debajo de la superficie. La discordancia de las capas penetra a través del cristal (figura 25) hasta el

otro lado. En la figura 25 se representa una vista desde encima de la superficie, a lo largo del eje, que tiene el mismo aspecto que si se mirase desde la parte superior una escalera de caracola en espiral, pero la espiral que forma la escalera describe una espiral hasta abajo.



**Figura 25:** *Bloque y representación mediante capas atómicas de una dislocación de una red cristalina.*

El punto más importante acerca del tipo de defecto descrito anteriormente es que origina un escalón en la superficie de un cristal. Consideramos ahora lo que sucede si los adiones se siguen añadiendo al escalón. En primer lugar, reflexionemos acerca de la adición de una fila completa de adiones desde el punto X, en que se origina el escalón y que termina en el borde M (figura 26). Cuando ocurre esta adición de la fila, el escalón no desaparece. El punto X sigue anclado en el mismo eje normal a la superficie, pero el escalón,  $XM'$ , forma un ángulo respecto a su posición primitiva,  $XM$  (figura 26).



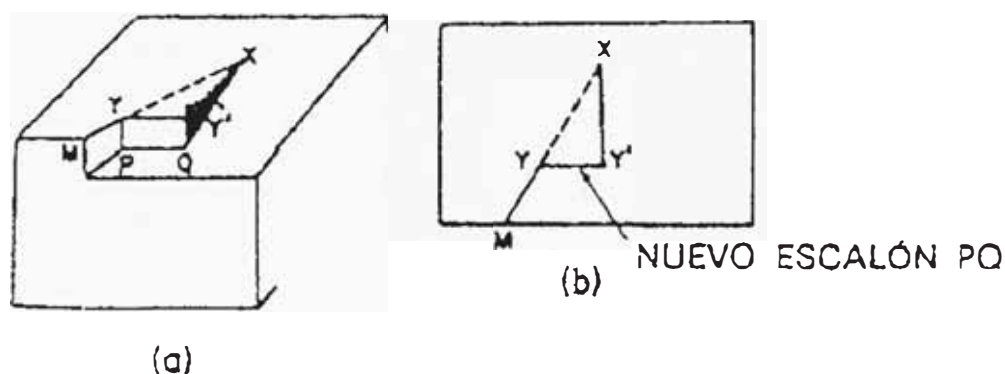
**Figura 26:** *Fase inicial en la formación de una dislocación en tornillo.*

Además, cualquiera que sea el número de filas uniformes de adiones que se añadan a la superficie, el escalón permanece en la superficie del cristal; lo único que ocurre es que cambia su orientación respecto a la superficie. Cuando la orientación del escalón cambia a consecuencia del crecimiento en una revolución completa (es decir, un ángulo

de  $2\pi$  radianes), el cristal ha crecido en una nueva capa de átomos. De esta forma, cuando el cristal crece, el escalón gira en torno al eje que pasa por X (según gráfica) a través del cristal; se enrolla como un tornillo, que es el tipo de defecto descrito como una dislocación en tornillo.

Sin embargo, no solo se producen añadiduras de adiones en forma de una fila completa a lo largo de todo el escalón para formar la dislocación en tornillo hasta el borde del cristal, pueden ocurrir, a su vez fenómenos interesantes que a su vez son responsables del cambio de rumbo del proceso de electrodeposición, afectando en ello a la morfología del depósito.

Se tiene a continuación la figura 27, supongamos que sólo se adicionan hasta una fracción XY de la longitud total del escalón XM. Si esto ocurre varias veces se produce otro escalón pequeño, PO, en la superficie. El nuevo escalón también puede ser recipiente de adiones y avanzar. Si este proceso continúa se obtiene una especie de crecimiento interesante, tal como se ha mencionado anteriormente.



**Figura 27:** Un escalón incompleto XM en movimiento; la formación de la red sólo se produce a lo largo de XY, la primera fase en la formación de un crecimiento microespiral en terrazas.

En un plano, el crecimiento parece una espiral; en elevación, como un monte en que se han trazado terrazas (figura 28). Se conoce con el nombre de crecimiento microespiral.



**Figura 28:** Proceso de elevación de un crecimiento microespiral partiendo de un plano

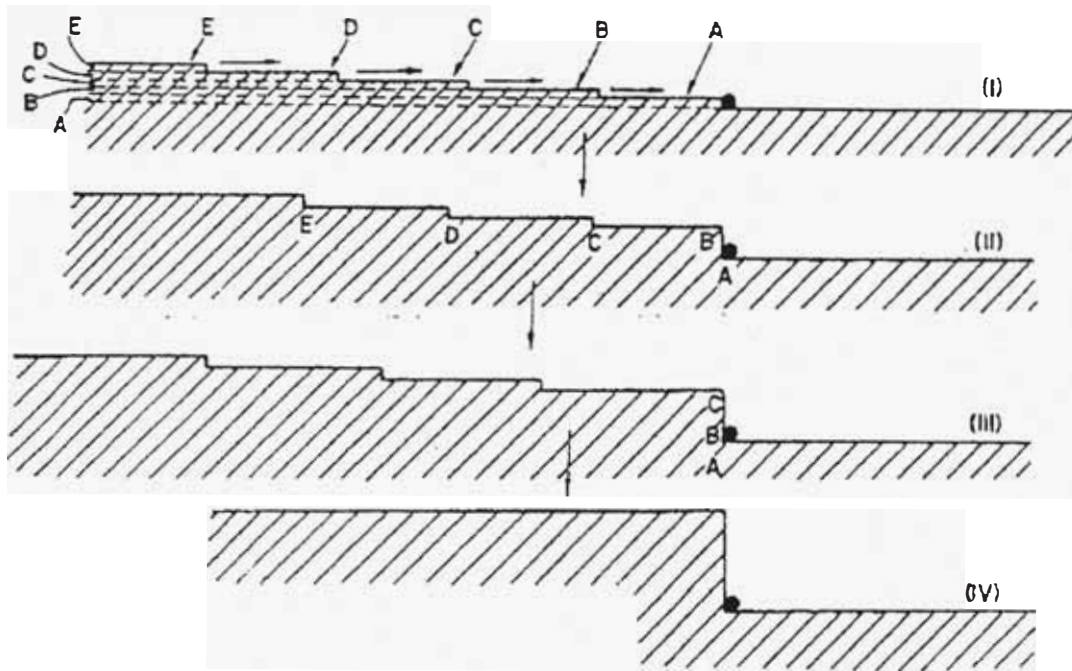
#### f) Microescalones y macroescalones [01]

Los escalones que se ha descrito son hasta ahora microescalones. Su altura es igual que la de una capa atómica y, por tanto, demasiado pequeños para distinguirlos con un microscopio óptico. Pero algunas veces los escalones son claramente visibles mediante un microscopio óptico ordinario. Eso indica que tales escalones han de tener una altura del orden de magnitud de la longitud de la luz, que son varios miles de ángstrom; se les llama **macroescalones**.

La formación de un macroescalón comprende principalmente de dos factores. Uno de ello se debe a la acumulación de los microescalones uno por encima del otro, y el segundo es a la presencia de impurezas adsorbidas

Supongamos, por tanto, que un microescalón que avanza se detiene bruscamente. El movimiento puede cesar, por ejemplo, a consecuencia de que el escalón adsorba impurezas de la disolución. En una superficie sólida, con su jerarquía de puntos, existe asimismo una jerarquía de energías libres de adsorción. Y puede suceder que las impurezas busquen preferentemente ser adsorbidas en los escalones y no en los planos lisos.

Por tanto, si se tiene un microescalón que, por una razón tal como se ha mencionado anteriormente, se ha detenido en su avance en algún punto dentro de los límites del cristal (figura 29). Imaginemos ahora que sobre una capa A está creciendo una capa B de átomos. El escalón B seguirá avanzando hasta que llegue al punto donde haya quedado bloqueado el avance del escalón A. En este momento, la capa B actuará como si hubiera alcanzado la arista del cristal. Si se repite el mismo proceso con otra capa C (por ejemplo), situada sobre B, después con otra capa que haya encima de C, y así sucesivamente, se producirá un apilamiento capa sobre capa.



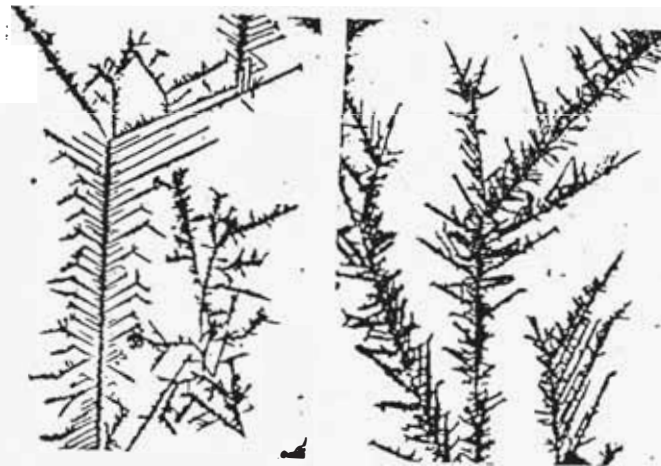
**Figura 29:** Representación de las cuatro etapas sucesivas en la formación de un macroescalón a partir de la acumulación de microescalones.

Concluyendo a este hecho, los microescalones se acumulan formando macroescalones. Algunas veces el apilamiento de los microescalones alcanza tales proporciones que es posible observarlos con un microscopio óptico como si se tratara de un macroescalón. Se ha descrito la formación de un macroescalón en base a la acumulación de microescalones. Supongamos ahora que este mecanismo de acumulación se produce en todos los escalones de una microespiral. En este caso, en lugar de ser la diferencia de altura entre los escalones de una microespiral, de una capa atómica, será del mismo orden que en un macroescalón, es decir, de varios miles de angstroms. En resumen, el resultado será el crecimiento de una macroespiral que se podrá apreciar claramente con un microscopio óptico. La observación de los crecimientos en macroespirales es una clara demostración del papel de las dislocaciones en tornillo, en el proceso del crecimiento de los cristales.

#### **g) Formación de caras cristalinas**

En la práctica, los electrodepósitos no consisten en monocristales de caras suaves decoradas con ocasionales macroespirales. Presentan las formas características de los cristales. Muestran caras y también faltas de uniformidad de varias clases, por ejemplo, la formación de complicadas y bellas figuras de crecimiento como las llamadas dendritas (figura 30).





a)

b)

**Figura 30:** a) Dendritas bidimensionales de plata, b) Dendritas tridimensionales de Cadmio.

La importancia de las caras cristalinas para la cuestión de la electrocristalización se deduce de lo siguiente: cada una de las caras cristalinas que acabamos de explicar contiene todas las microestructuras que se han descrito en las secciones anteriores, es decir, escalones, ángulos, etc. Además, el mismo fenómeno del depósito -iones que cruzan la interfase electrizada para formar adiones, el depósito superficial, la incorporación de los adiones a la red cristalina, las dislocaciones en espiral, etc.-, se producen sobre todas las facetas.

Así pues, las velocidades del electrocrecimiento son distintas sobre las diferentes caras. En la tabla 2 se indica que para la electrodeposición de cobre (por ejemplo) sobre monocristales de cobre, las densidades de corriente de canje aumentan desde la cara (111) a través de la (100) hasta la (110) (términos de índices de Miller). Las velocidades de depósito para una sobretensión constante, sobre estos monocristales, crecen en el orden  $(110) > (100) > (111)$ .

**Tabla 2:** Densidades de corriente de canje y sobretensiones totales de depósito para el cobre sobre monocristales de cobre.

Cara cristalográfica	$i_0$ (Amp/cm)	Sobretensión de depósito (mV) cuando $i = 10^{-3}$ A/cm <sup>2</sup>
(110)	$2 \times 10^{-3}$	-85
(100)	$10^{-3}$	-125
(111)	$4 \times 10^{-4}$	-185

Este fenómeno no debe sorprendernos, puesto que generalmente se encuentra que las propiedades superficiales de los cristales dependen de la ordenación atómica que posea la superficie considerada.

Es muy complicada la explicación de las diferencias en las velocidades de electrocrecimiento sobre las distintas caras cristalinas. Se ha sugerido que las diferencias en la energética de la nucleación bidimensional sobre las distintas caras cristalinas son la causa de las diferentes velocidades de crecimiento, pero como se ha mencionado anteriormente en la sección 2.2.e), no es probable que la nucleación participe en el crecimiento de los cristales para bajas densidades de corriente y, sin embargo en tales condiciones se observa el crecimiento preferente, por lo que esta propuesta no puede aplicarse con frecuencia. Probablemente la explicación estribe en la energética que determina la forma en que los distintos adiones se enlazan sobre los diferentes tipos de planos cristalinos. El número de átomos metálicos subyacentes que se encuentran en contacto con el adión depende de la ordenación de los átomos sobre la superficie, es decir, del plano cristalino de que se trate. Un adión que se deposite sobre los planos (111), (100) o (110) se encontrará con 3, 4 ó 5 átomos vecinos, respectivamente a los que se enlazarán. Se presenta una situación análoga a ésta cuando un adión superficial se difunde desde un punto de una red a otro, con lo que gana un número adicional de vecinos en la red de átomos en cada paso, que culmina con la incorporación al retículo cristalino. En la figura 14 se muestra que un adión posee 3, 4 ó 5 átomos vecinos de la red cuando se encuentra en un ángulo, en el lugar en que hay un hueco en el escalón o un hueco en la superficie, respectivamente; en la tabla 1 se indica que la intensidad del enlace del adión aumenta cuando crece el número de vecinos pertenecientes a la red cristalina que posee.

Por tanto cuanto mayor sea el número de átomos de cualquier plano cristalino contiguo al adión, tanto más fuerte es el enlace y, por consiguiente más rápido el paso de transferencia de carga.

### **2.3. Alteraciones del electrocrecimiento a partir de la difusión de los iones en disolución**

Si los iones metálicos llegan inadecuadamente al electrodepósito en crecimiento, la naturaleza del ulterior crecimiento dependerá de la facilidad con que las diferentes porciones superficiales de los electrodos se aseguren el suministro de los iones que necesitan para formar la superficie del cristal. Se está hablando de las diferencias logísticas entre las



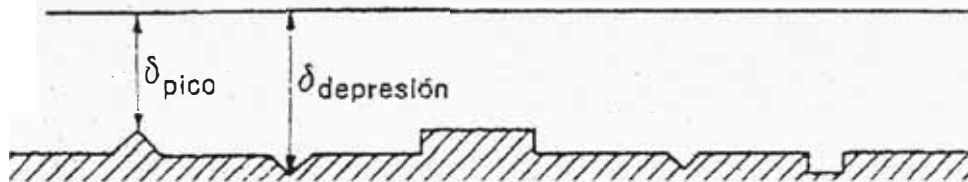
diferentes partes del frente cristalino en avance.

Se presenta un caso en que los iones se desplazan hasta el electrodo por un proceso de difusión. Aquí, el problema de la difusión en estado estacionario puede considerarse desde el punto de vista de la capa de difusión. La variación de la concentración según la distancia puede representarse aproximadamente por una variación lineal y se puede considerar que la gradiente lineal de concentración se produce a través de una distancia efectiva  $\delta$ , que es el espesor de la capa de difusión.

Entonces, la corriente de difusión viene dada por

$$i = -DnF \frac{c^0 - c_{x=0}}{\delta} \quad (34)$$

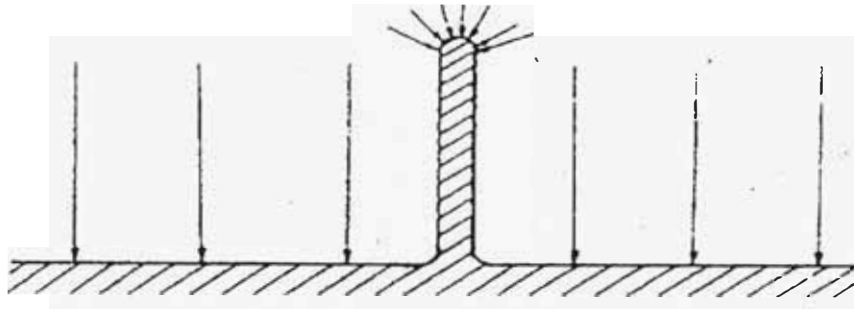
Si las alturas que aparecen entre picos y depresiones en el electrodo son pequeñas, en comparación con el espesor de la capa de difusión  $\delta$ , entonces de acuerdo con la gráfica 31,  $\delta_{\text{pico}}$  será menor que  $\delta_{\text{depresión}}$  y, por lo tanto,  $i_{\text{pico}}$  será mayor que  $i_{\text{depresión}}$ . Habrá mayor cantidad de depósito en las partes del sustrato que sobresalen. Por ello, la falta de uniformidad aumentará, con lo cual se llega a comprender la formación de macroasperezas en los depósitos.



**Figura 31:** Superficie con microasperezas, en que  $\delta_{\text{pico}}$  es menor que  $\delta_{\text{depresión}}$  y, por tanto, si la velocidad de crecimiento es controlada por difusión, será mayor en los picos que en las depresiones.

Para visualizar y tener una mejor comprensión del tema, se toma como ejemplo la siguiente teoría elemental de la formación de dendritas. Supongamos que se desarrolla un crecimiento macrosespiral sobre una superficie plana. La punta de la espiral tendrá un radio de curvatura pequeñísimo ( $r \sim 10^{-6}$  cm) y, por lo tanto no se le ha de considerar como un sumidero plano que estimule la difusión plana. Es virtualmente un sumidero puntiforme (no homogéneo) con radio de curvatura mucho menor que el espesor de la capa de difusión ( $r \ll \delta$ ). En estas condiciones se produce una difusión esférica hacia el punto que actúa como sumidero (figura 30), y la densidad de corriente límite viene dada por

$DnFc^0/r$  y no por  $DnFc^0/\delta$  como en el caso de la difusión lineal (o plana). Dado que  $r \ll \delta$ , es obvio que la densidad de corriente límite para la punta de la espiral es mucho mayor que para una proyección con un radio de curvatura del orden del espesor de la capa de difusión.



**Figura 32:** Teoría elemental de formación de las dendritas, donde la punta de una macroespiral tiene un radio de curvatura  $r \ll \delta$  y, por lo tanto, la velocidad de crecimiento en la punta es mucho mayor que sobre una superficie plana.

Otro rasgo de la punta espiral es que tiene una pendiente anormalmente alta y una densidad deformada y quizá la punta posea una densidad de corriente de canje, para el depósito, superior a la que tiene la correspondiente superficie plana. Si fuera así, la sobretensión de activación sería mucho menor en la punta de la espiral que alrededor de su base.

Se han presentado argumentos en que afirman que la concentración y las sobretensiones de activación son mucho menores en las puntas de las macroespirales que sobre la superficie plana. Se deduce, por tanto, que el electrocrecimiento tiende a concentrarse en la punta de la espiral. La punta propende a crecer más rápidamente que el resto del sustrato formando las anteriormente mencionadas dendritas. Esta es la parte básica de la teoría del crecimiento de varillas largas, delgadas, con facetas de crecimiento rápido que algunas veces emergen de la superficie del electrodo. A su vez, estas dendritas suelen poseer brazos laterales de crecimiento y terminan como mini árboles de Navidad (figura 30).

Se ha de subrayar que el estudio de la formación de dendritas tiene importantes aplicaciones prácticas. En los dispositivos destinados al almacenamiento de energía (acumuladores), acostumbra suceder que las dendritas rompen los separadores en forma de membrana y llegan a entrar en contacto con el otro electrodo, sumidero de electrones (ánodo), lo cual ocasiona que se produzcan desastrosos cortocircuitos de los mismos. En los dispositivos para la obtención de sustancias, diseñados para la preparación de polvos metálicos por electrodeposición; debe evitarse la formación de dendritas, pues no da el tipo de depósito deseado. Para evitar estos efectos no deseados, se recurren a la adición de aditivos orgánicos o coloides, dando un efecto favorable en la estructura del depósito catódico.

## **2.4. Influencia de aditivos orgánicos en la formación de los cristales<sup>[09]</sup>**

Durante los procesos de electrorefinación, para la obtención de la especie pura, existe cierta tendencia a un crecimiento dendrítico de los cristales metálicos, aspecto no deseado para la obtención de un buen acabado, esto confiere a un problema técnico y a su vez al rechazo del producto obtenido por parte del cliente. Para ellos se acostumbra emplear aditivos orgánicos que tienen como función principal: regular el crecimiento cristalino de los depósitos formados haciéndolos a su vez atractivos para su manipulación y mercadeo.

El efecto de las sustancias orgánicas presentes en la disolución sobre la naturaleza de la electrocristalización es un campo en que se ha acumulado gran cantidad de hechos con poca teoría que los explique.

En primer lugar, la adsorción de sustancias orgánicas depende generalmente de la carga del electrodo. Cuando las moléculas orgánicas se adhieren en la superficie del electrodo, son absorbidos primeramente por las grandes dendritas, bordes y protuberancias, la relación de las diferentes velocidades de crecimiento, se alteraría respecto a las observadas en ausencia del aditivo orgánico y quizás las velocidades de crecimiento podrán uniformarse, lo que conducirá a la formación de depósitos uniformes. Se llega a producir la pasivación del depósito catódico y en algún grado al aislamiento de secciones individuales, pues la resistencia óhmica en estas secciones es un poco más alta respecto a otras secciones libres de los componentes absorbidos. Esto comportaría una detención del desplazamiento de los escalones, y quizá la nucleación de nuevos cristales (depósito de grano fino). Favoreciendo a su vez en dar suavidad y brillo a la superficie del depósito, pues tenderá a formarse donde no haya aditivo orgánico que actúe a manera de bloqueo, es decir llenando los valles presentes en la estructura cristalina.

## Capítulo III: Refinación electrolítica de los metales del grupo 11

### 3.1. Presentación

Se ha explicado en los capítulos anteriores los principios generales de la electrodeposición de metales (cinética electrolítica, mecanismos de transporte, densidad de corriente, etc) así como los procesos fisicoquímicos (mecanismos y formación de micro y macroescalones) que se producen durante el proceso. No obstante para que sucedan estos fenómenos, se debe establecer un sistema adecuado, que hace factible a su vez la producción deseada de las especies metálicas refinadas.

Para el desarrollo de estos procesos, se ha de prever la necesidad de ambientes semicerrados, denominados comúnmente “**celdas electrolíticas**”, y consiste en "piscinas" construidas en polímeros (plástico) por fuera y por dentro (para evitar pérdida de corriente por contacto físico) y cuyos componentes básicos son:

1.- **Solución acuosa:** Es el medio de transporte iónico de las especies durante el proceso.

Contienen los electrolitos del metal a recuperar, y que a su vez son fundamentales para el paso de corriente, así como el transporte de masa.

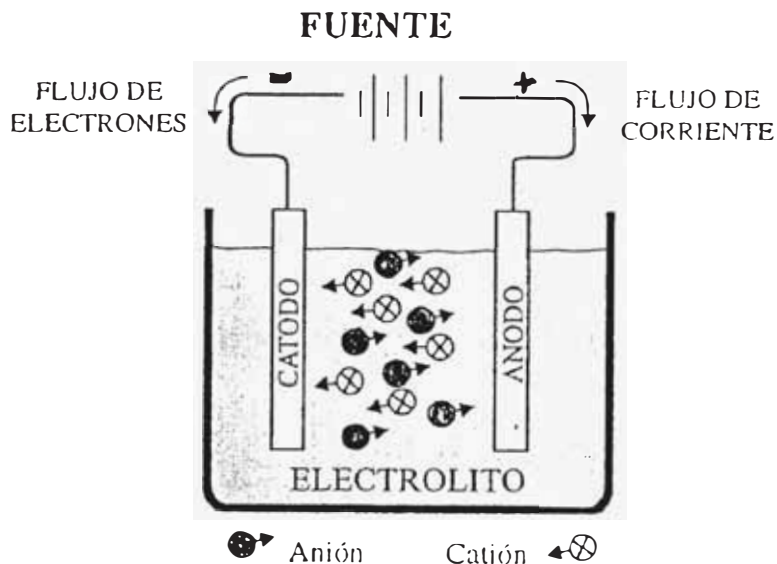
2.- **El ánodo:** donde se producen las reacciones de disolución u oxidación, funciona como polo positivo.

3.- **El cátodo:** Donde se produce la reducción del metal contenido en el electrolito, funciona como polo negativo.

4.- **Una fuente de corriente externa**, para forzar las reacciones de oxidación y reducción.

5.- Los **conductores** para llevar la corriente.

Técnicamente y dependiendo de la necesidad, existen otros accesorios adicionales que se podrían citar. Estos son: raspadores, agitadores, calentadores, entre otros.



*Figura 33: Gráfica general de una celda electrolítica*

La importancia en la construcción y empleo de las celdas electrolíticas responde a la necesidad de generar y aplicar una energía involucrada en el transporte de cargas, produciendo de esa manera una corriente eléctrica empleada para efectuar una reacción particular que no se produce espontáneamente. Esta reacción se denomina **electrólisis**, y que es responsable de la refinación electrolítica de los metales que se desea obtener. [17]

### 3.2. Potencial de celda aplicado [21]

Generalmente, tanto para el oro como la plata y el cobre, durante la electrólisis de una sal de algún metal con electrodeposición del mismo metal, la energía de disolución es igual a la energía de deposición pero diferente en signo, y el gasto de energía en el proceso total y la diferencia en los potenciales es igual a cero.

En la práctica, existe un número de resistencias al paso de corriente por ello es necesario aplicar un voltaje exterior para vencerlas. Entre ellas están:

- (a) Polarización anódica y catódica
- (b) La resistencia óhmica del electrolito entre los electrodos
- (c) La resistencia de los electrodos, el lodo anódico y los contactos

El voltaje en el baño electrolítico corresponde a la diferencia de potencial entre los polos positivo y negativo. El voltaje en la celda está determinado por la siguiente ecuación:

$$V_{\text{celda}} = \Delta E_{\text{th}} + \Sigma \eta + IR \quad (35)$$

Cada expresión que compone la ecuación dada está influenciada por las siguientes operaciones:

$$\Delta E_{\text{th}} = E_{\text{th anódico}} - E_{\text{th catódico}} \quad (36)$$

$$\Sigma \eta = \eta_{\text{ánodo}} + |\eta_{\text{cátodo}}| \quad (37)$$

Donde:

$E_{\text{th anódico}}$  : Potencial termodinámico del ánodo (Nernst)

$E_{\text{th catódico}}$  : Potencial termodinámico del cátodo

$\Sigma \eta$  : Sumatoria de los sobrepotenciales anódico y catódico

$I$  : Densidad de corriente ( $A/m^2$ )

$R$  : Resistencia del electrolito ( $\Omega m^2$ )

El término  $IR$  llega a ser la caída de potencial del electrolito. Este potencial es debido a diversos factores que se presentan durante el proceso de electrorefinación tales como: pasivamiento, presencia de lodo anódico, polarización de los electrodos, etc.

Se juegan un papel importante, la temperatura, el pH, la agitación del baño y la presencia de impurezas o agentes modificadores.

### 3.3. Tipos de celda y su funcionamiento <sup>[02]</sup>

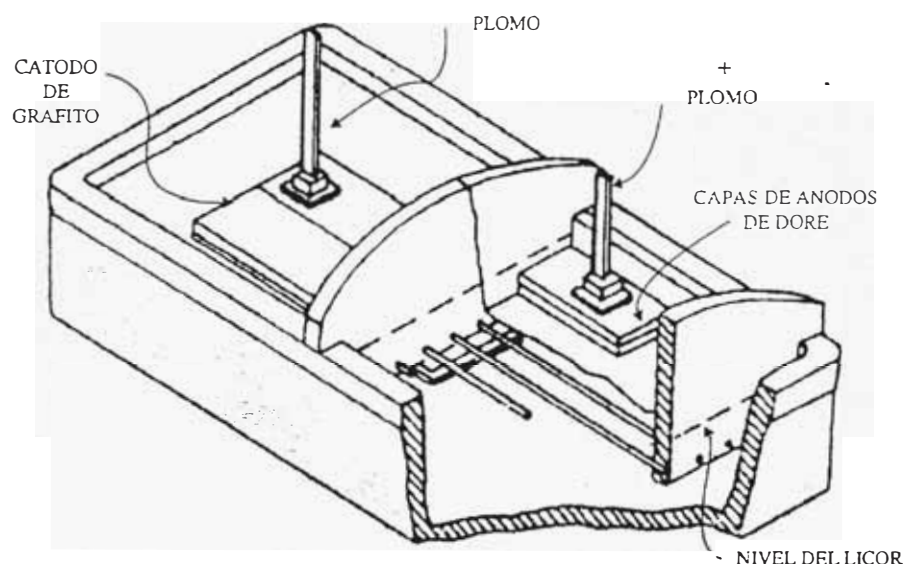
Como se mencionó anteriormente en la sección 3.1., para el caso de los metales preciosos como el oro y la plata, el sistema electrolítico de refinación de metales consta de una celda provista de un electrolito, un ánodo de metal impuro (metal a refinar) que se disuelve por acción de la corriente eléctrica, y un cátodo por el cual se logra reducir y adherir el metal objeto de refinación.

Las celdas usadas actualmente para beneficio de los metales preciosos, son construidas en base a los sistemas que se usaban tradicionalmente, y que se muestran a continuación:

a) Sistema **THUM-BALBACH** (figura 34): Empleado en sus inicios para la refinación de la plata, las celdas son tanques de porcelana vitrificada, o de hormigón revestidos de mástico, cuyo fondo está cubierto de bloques de grafito que actúa como cátodos, los ánodos de doré se disponen horizontalmente en unos bastidores de madera, encima del cátodo. Los soportes se cubren de lona para evitar la mezcla del barro anódico con el depósito catódico. El metal refinado se deposita en el fondo de la celda a manera de cristales que son removidos fácilmente.

Una ventaja de la celda Thum-Balbach es, (para el caso del refino de la plata), que puede trabajar con ánodos del mismo material con una pureza no menor del 75%, en comparación de las celdas Moebius, que solo acepta ánodos de plata con pureza mayores al 95%. [18]

**Desventajas:** Para este tipo de celdas, la desventaja se encuentra en las cubeta de recojo de lodo anódico lo cual debe estar forrada con lona, estos tejidos atrapan el lodo desprendido en los ánodos durante el proceso, pero incrementa también el voltaje de celda, produciendo así la disolución de parte de las impurezas que se encuentran en el lodo, contaminando de esa manera al electrolito. Se debe realizar en ese caso, una limpieza consecutiva de los lodos anódicos en intervalos de tiempo establecidos.

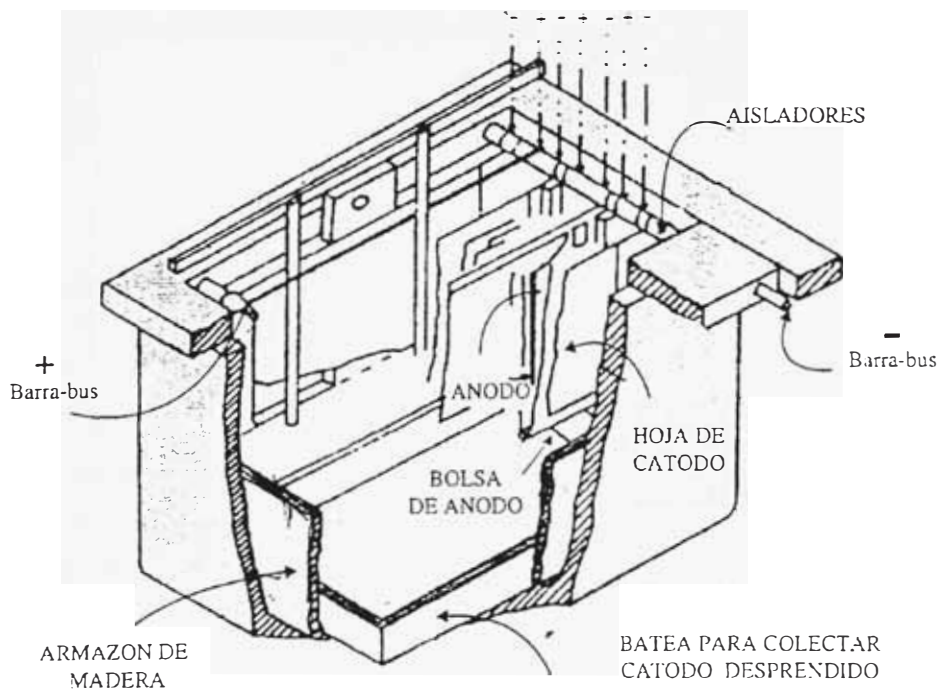


*Figura 34: Celda de refinación tipo THUM-BALBACH*



b) Sistema **MOEBIUS** (figura 35): los ánodos y cátodos se disponen verticalmente, encerrando los ánodos en bolsas de lona a fin de retener el barro anódico. Para el caso de la plata, los cátodos son láminas de acero inoxidable en los cuales se forma el metal refinado, se emplean escarbadores de madera accionados mecánicamente, los cuales separan los cristales de plata formados, echándolos al fondo de la cubeta del que se retira periódicamente.

**Desventajas:** Una de las desventajas en el empleo de este sistema, radica en el empleo de las cubetas de recolección. La razón principal es que estos depósitos están hechos de un material inerte como Titanio y, a su vez, durante el proceso de electrolisis se producen pérdidas de energía en la superficie de la cubeta producto de la reacción de degradación del  $H_2O$ . Además de producir este consumo no deseado de energía, esta reacción produce oxígeno gaseoso ( $O_2$ ) e iones hidronio ( $H^+$ ), dando como resultado final el incremento de la acidez del electrolito, disminuyendo la eficiencia del proceso por medio de la contaminación de la plata por impurezas desprendidas en el ánodo (tales como el platino y el paladio) que son solubles a bajos valores de pH. [18].



*Figura 35: Celda de refinación tipo MOEBIUS*



### 3.4. Refinación de la plata

#### a) Generalidades

Asimismo para comenzar con el proceso de electrorefinación, se deben llevar a cabo particiones electrolíticas, los cuales pueden emplear dos diferentes tipos de ácidos: ácido nítrico o sulfúrico dentro del medio, dependiendo a su vez de la composición de los electrodos que participan en dicho proceso, y de los cuales los sistemas THUMBALBACH y MOEBIUS eran principalmente utilizados.

#### b) Procesos electrolíticos sin disolución del oro [02]

Este proceso, como su nombre lo indica conlleva a la purificación electrolítica de la plata sin el empleo de agentes químicos que puedan disolver el oro a su estado iónico (como el agua regia). La concentración y purificación del oro, se inicia como consecuencia del barro anódico formado en los procesos de refinado electrolítico de la plata, del cobre, del plomo, etc. En el transcurso de la electrólisis, todos los metales preciosos que originalmente se hallaban en el ánodo caen por gravedad al fondo de los tanques, y se depositan dentro del forro de lona, constituyendo el llamado "Barro Anódico", que se remueve y es tratado posteriormente a fin de eliminar ciertas impurezas por volatilización (antimonio, selenio, telurio) y por fundición, luego es moldeado en forma de ánodos para su posterior electrolización.

El contenido de oro y plata de estos ánodos es variado, dependiendo de su procedencia:

- Si el contenido de plata es superior al 90%: Se podrá someter dicho ánodo a la partición electrolítica.
- Si el contenido de plata está en el rango de 10 a 90%: Es necesario efectuar un tratamiento químico previo al proceso electrolítico.
- Si el contenido de oro es superior al 90%: Se podrá someter el proceso de refinación electrolítica del mismo.

#### b.1) Partición electrolítica con ácido nítrico

La refinación electrolítica con ácido nítrico, que viene a ser la refinación electrolítica de la plata, se realiza con el objetivo de obtener plata de alta pureza y conseguir a la vez la separación de otros metales preciosos contenidos en los ánodos doré.

El metal de partición (con mayor contenido de plata) es colocado como ánodo y es cubierta por una tela. Bajo la acción de una corriente eléctrica aplicada en el ánodo, la plata pasa a la solución como nitrato de plata el cual se disocia en iones  $Ag^+$  e iones

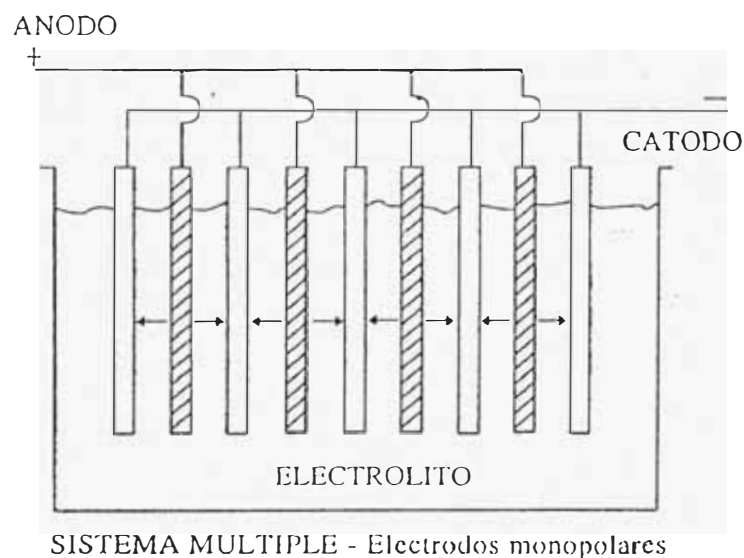
$\text{NO}_3^-$ ; los primeros son conducidos al cátodo donde se reducen y se depositan en forma de plata metálica y los iones de nitrato van hacia el ánodo de plata impura, recombinándose con la plata para regenerar el nitrato de plata.

También son disueltos los metales que tienen potencial más negativo que la plata (Cu, Fe, Pb, Ni, Bi, etc), los cuales se concentran en el electrolito. El oro y otros metales nobles no son atacados y se acumulan como residuo dentro de la bolsa del ánodo, lo que constituye el residuo anódico o lodo anódico conteniendo oro, plata, telurio, metales del grupo del platino y otras sales de bismuto y antimonio. A partir de este residuo se recupera el oro y otros elementos de interés.

El electrolito inicial se prepara disolviendo en caliente la plata y el cobre, en cantidades determinadas. La cantidad de reactivos y otros parámetros de operación se resume en la tabla 3.

La preparación del electrolito también se realiza en la misma celda, donde se sumergen los ánodos formados, en una solución de ácido nítrico al 15% en volumen; la formación del baño demora aproximadamente 12 horas, ello depende de cuanto mayor o menor sea la ley de plata en los ánodos.

La frecuencia con la cual el electrolito tiene que ser separado y reemplazado esta en función al porcentaje de impurezas solubles contenidos en el metal de partición, demostrándose ante ello una proporcionalidad relativa. Un caso particular, es el incremento de la concentración de cobre, éste puede ser retirado de la solución, reemplazando los cátodos de plata por cátodos de cobre y aumentando la densidad de corriente para lograr la deposición del cobre, de lo contrario se depositará e impurificará la plata formada anteriormente.



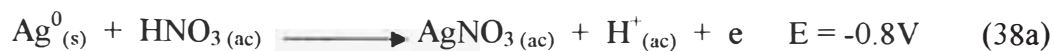
**Figura 36:** Disposición de electrodos en una celda tipo MOEBIUS

**Tabla 3:** *Electrorefinación de la plata, celda Moebius*

<b>Variables de celda</b>	<b>Parámetros de operación</b>
Solución electrolito	400 – 100 g Ag/L ò 60-80 g AgNO <sub>3</sub> /L 30-50 g Cu/L
HNO <sub>3</sub> libre	8-12 %
Consumo de HNO <sub>3</sub>	80 mL/Kg de Ag
Temperatura	Ambiente
Agitación	Aireación, agitación
Voltaje de celda	1.6 – 2.6 voltios
Densidad de corriente	2.5 – 4.5 Amp/dm <sup>2</sup>
Eficiencia de corriente	90 – 99%
Consumo de energía	0.5 – 0.8 kwh/kg Ag
Separación	Electrodos 3.0 – 5.0 cm
Velocidad de deposición	4.022 g/Amp.hr
Material de la celda	Plástico, resinas
Pureza de ánodos	> 980 milésimas
Bolsas anódicas	Nylon, algodón
Cátodos	Ag fino, acero inoxidable

Una de las condiciones más importantes para facilitar el proceso de refinación electrolítica de una manera óptima, es tomar en cuenta el rango de acidez, donde diariamente se tiene que realizar los controles analíticos necesarios para su determinación y, si es probable, en la posterior adición de HNO<sub>3</sub> para mantener el rango aceptable de acidez; por otro lado, la cantidad de ácido agregado depende directamente de los controles diarios realizados al electrolito, como el control contenido de plata, del cobre y del ácido libre. Si en el electrolito el contenido de cobre iguala o sobrepasa la concentración de la plata, la solución deberá ser tratada a fin de disminuir la cantidad de cobre o a su vez desechada como electrolito, pasándose a recuperar la plata contenida.

En el ánodo, la plata entra en la solución en forma de iones y su correspondiente reacción anódica es la siguiente:



La corriente de refinación se conduce a los electrodos con platina de cobre, mediante conexión a los ánodos y los cátodos, y estos, a través del electrolito. Esta operación hace que se produzca la disolución de la plata en el ánodo en forma de iones, y la reducción a plata metálica en el cátodo. Cada uno de los iones plata atrae un electrón y se deposita en forma de átomos neutros. La reacción catódica es la siguiente:



Cada uno de los átomos neutros de la plata del ánodo pierde un electrón, entrando a la solución con una sola carga positiva en forma de ion. Por lo tanto, en esta electrólisis se descarga un ion gramo de plata en el cátodo, por cada faraday de electricidad que pasa a través de la solución.

El voltaje de trabajo y la densidad de corriente controlan la pureza de la plata refinada, la importancia de estos parámetros radica en el control exhaustivo de estos últimos; por lo que, para el caso del voltaje el rango de trabajo es de 1.5 a 3.0 voltios, y para la densidad de corriente entre 3 a 5 amperios/dm<sup>2</sup>. Un ejemplo práctico de todos estos parámetros aplicados en el proceso, se encuentra en el anexo 1.

La forma y tamaño de los cristales de plata son aspectos importantes que deben tenerse en cuenta, ya que ellos determinan la densidad aparente del producto. Sobre esto influyen principalmente la composición química del electrolito, la densidad de corriente y la frecuencia de remoción; sin embargo, se ha encontrado que lo más importante para el control de forma y tamaño de los cristales, es el uso de aditivos. Pequeñas adiciones de ácido tartárico permiten obtener cristales grandes y de mayor densidad, ofreciendo la ventaja de facilitar el lavado, y reducir la pérdida del electrolito.

## **b.2) Partición electrolítica con ácido sulfúrico**

En el tratamiento de concentrados de minerales con altos contenidos de metal base, como en el caso de altos contenidos de cobre, al fundirlos atrapan a los metales

preciosos. El cobre, producto de la fundición se somete a la partición con un electrolito compuesto de sulfato de cobre y ácido sulfúrico a fin de extraerlo electrolíticamente puro, quedando el oro y los metales mas nobles en forma de barras anódicas. Los metales menos nobles se disolverán y ensuciaran el electrolito.

La tensión utilizada en la electrólisis varía con la densidad de corriente, que a su vez depende de la resistividad de la solución y de la concentración de la acidez libre.

Entonces, los metales preciosos que originalmente se hallaban en los ánodos, en el transcurso de la electrólisis caen al fondo de las celdas, los que son retirados periódicamente para su respectivo tratamiento dependiendo de su composición. Estos lodos anódicos con alto contenido de oro (que a veces excede el 90%) pueden ser lixiviados con ácido nítrico, ácido sulfúrico concentrado, o directamente fundidos (con una carga adecuada de fundentes) para su posterior comercialización o refinación electrolítica.



El sulfato de plata es insoluble en agua fría, por lo que se hace necesario enfriar el licor y separarlo. Posteriormente, la plata contenida, se reduce con hierro, según la siguiente reacción:



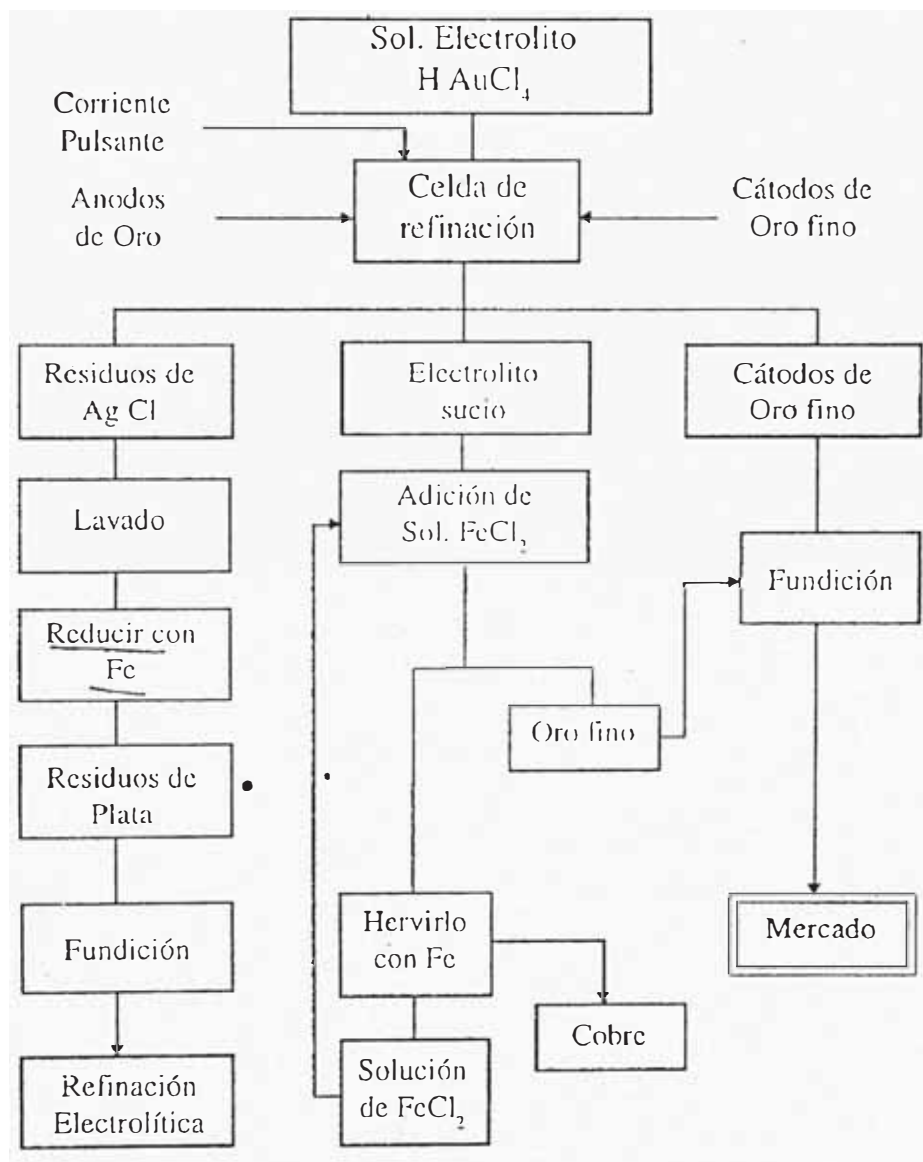
También puede ser reducido con cobre según la ecuación:



La solución remanente de sulfato de cobre se evapora y cristaliza (cristales azules de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) obteniéndose un subproducto adicional.

Bajo la influencia de la corriente eléctrica, se disuelven anódicamente el Au, Cu, Pb, Pt, y Pd (cloruros solubles) en tanto que la plata, algunos rezagos de plomo y demás elementos del grupo del platino pasan al barro anódico en forma de cloruros.

La solución o electrolito que contiene alrededor de 50 g/L de oro y 10% de ácido clorhídrico libre, se mantiene aproximadamente a 70°C y requiere una recirculación constante del electrolito lo que se logra mediante una bomba de aire. Como cátodos generalmente se usan láminas de oro puro al cual se adhiere firmemente el oro de alta pureza.



**Figura 37:** Proceso electrolítico de refinación de oro. [04]

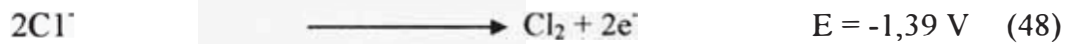
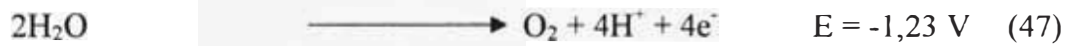
Considerando que en medio ácido, el catión de oro predominante es el aúrico, es decir: el ion oro con valencia +3, a partir de esta consideración plantearemos las siguientes reacciones globales que tienen lugar en el proceso de electrorefinación.

**Reacciones Anódicas: [08]**

Sumando las ecuaciones 44) y 45) se llega a la ecuación general de oxidación:



Otras reacciones de oxidación producidas durante el proceso son:



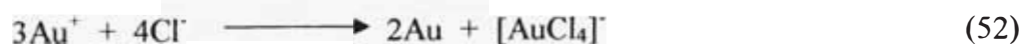
La disolución anódica del oro, produce  $\text{Au}^{3+}$  como el complejo:  $[\text{AuCl}_4]^-$ . Esta especie no es la única que se forma en el ánodo, pues una pequeña cantidad de  $\text{Au}^+$  también se forma.



El ion dicloro-aurico (I) es inestable en el medio y sufre una reacción de dismutación, esto produce un aumento en la cantidad de oro contenido en el lodo anódico, disminuyendo la eficiencia del proceso.



Al combinar las ecuaciones 50) y 51) se obtiene la reacción global de la dismutación de la especie Au(I) a Au(III) y Au(0):

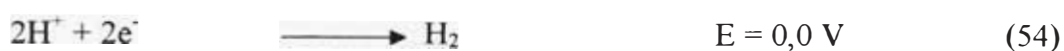




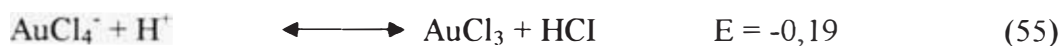
Similarmente la existencia de los iones  $[\text{AuCl}_2]^-$  esta siendo investigada por el hecho de que las eficiencias de corriente eléctrica en oro trivalente, son aparentemente más altas que el 100%.

El inicio del proceso se realiza con la presencia de iones  $[\text{AuCl}_4]^-$  (agente oxidante), los cuales atacan el ánodo impuro, formando el  $\text{AuCl}_3$ . Los iones hidrógeno se trasladan hacia el cátodo donde contribuyen a reducir el oro y al mismo tiempo forman el  $\text{HCl}$ .

#### Reacciones Catódicas:



Combinando la ecuación de oxidación 46) con la de reducción 53) se da la expresión global:



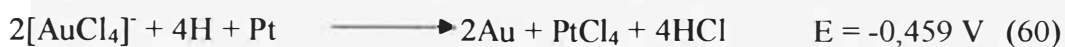
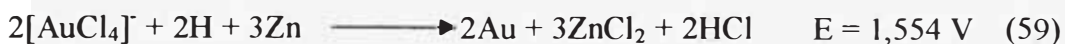
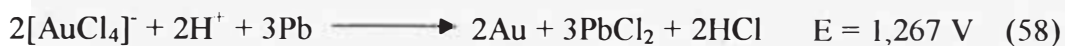
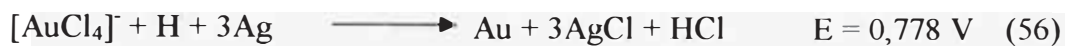
A su vez, El ácido clorhídrico liberado ( $\text{HCl}$ ) y el cloruro aúrico ( $\text{AuCl}_3$ ) se recombinan para formar nuevamente el ion  $[\text{AuCl}_4]^-$ .

Los factores que presentan una mayor influencia sobre la eficiencia del proceso de electrorefinación de oro son:

- Polarización anódica
- Reacciones de dismutación
- Pureza del depósito catódico

La polarización anódica, para el caso del refinado del oro, es debido a la formación de una capa de cloruro de plata ( $\text{AgCl}$ ) sobre el ánodo, inhibiendo su disolución. Para ánodos de oro que contienen altas proporciones de plata, el efecto de la polarización anódica de pasivación llega a ser el factor de mayor influencia en la eficiencia del proceso. Por la presencia de impurezas en el ánodo, también tendrán lugar las siguientes reacciones:





Los potenciales positivos (con excepción de la expresión 60) demuestran que las reacciones se dan espontáneamente sin la necesidad de la intervención de la corriente eléctrica. En la práctica estos potenciales se contrarrestan con los requeridos para las reacciones anódicas, para vencer la polarización, para vencer la resistencia del electrolito, potencial de los conductores, etc.

La tabla 4 presenta otros parámetros operacionales.

**Tabla 4:** Electrorefinación del oro celda Wohlwill.

<b>Variables de celda</b>	<b>Parámetro de operación</b>
Solución electrolítica	50 – 80 g Au/L; 100 – 130 g HCl/L
Ácido clorhídrico libre	5 – 10%
Temperatura	60-70°C
Agitación	Aireación, agitación
Voltaje de celda	0.6 – 2.0 voltios
Densidad de corriente	10 – 15 Amp/dm <sup>2</sup>
Eficiencia de corriente	99-100%
Consumo de energía	0.35 kwh/Kg Au fino
Separación entre electrodos	2.0 – 4.0
Velocidad de deposición	2.451 g/Amp.hr
Material de celda	resinas (resistente al calor)
Pureza de ánodos	> a 960 milésimas de Au
Bolsas anódicas	ninguno
Cátodos	Oro fino, Titanio

### c) Intensidad de corriente

La densidad de corriente es el parámetro más importante de la economía del proceso de electrorefinación de oro, principalmente si se están practicando extracciones a gran escala. En la práctica se debe aplicar densidades de corrientes tan altas cuanto sea posible, recordando obviamente, que existe una densidad de corriente límite, pues a medida que se aumenta la densidad de corriente, la polarización aumenta.

Schalch y Nicol [13] (1978) estudiaron los problemas asociados a la electrorefinación de oro monetario (99,6%), llegando a la conclusión que la utilización de altas densidades de corriente reduce significativamente la formación de iones monovalentes de oro, se produce consecuentemente una reacción de dismutación, evitando así la formación de depósitos dendríticos que podían ocasionar cortos circuitos en la superficie electrofítica.

La utilización de una gran densidad de corriente para consumir rápidamente los ánodos y acelerar la totalidad del proceso, incrementará la cantidad de oro en el electrolito, a la vez que permitirá un depósito coherente ( Ver anexo 2 ). Un aumento de temperatura mejorará los depósitos independientemente de la densidad de corriente, pero favorecerá la volatilización del ácido clorhídrico.

En una celda operada a 70°C y con un potencial alrededor de 1.3 voltios, se usa densidades de corriente entre 12 a 13 amperios/dm<sup>2</sup> de la superficie catódica. A mayores densidades, el ánodo tiende a pasivarse (consecuentemente sube el voltaje de celda), generando el desprendimiento de oxígeno y cloro gaseoso, por ello se tiene que paralizar el proceso para limpiar la superficie anódica o de lo contrario, aplicar corriente inversa.

La intensidad de corriente total requerida por una celda electrofítica (sistema múltiple) con n y n+1, ánodos y cátodos, respectivamente, es calculada de acuerdo a la siguiente relación:

$$I = DC \times 2A \times n \quad (61)$$

Donde:

I = Intensidad, amperios.

DC = Densidad de corriente, Amp/cm<sup>2</sup>

A = Área catódica, cm<sup>2</sup>

n = Número de ánodos.

La potencia eléctrica en kilowatts requerida para la operación de una planta con “X” números de celdas, estará dado por:

$$W = V \times I \times X / 1000 \quad (62)$$

La producción de oro “Pr” se determina haciendo uso de la siguiente relación:

$$Pr = I \times Eq.Elect \times t \times N \quad (63)$$

Con:

Eq. Elec. = Equivalente electroquímico,

t = tiempo

N = eficiencia catódica.

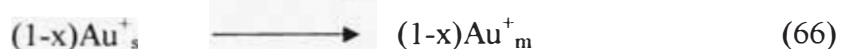
#### d) Agitación

La agitación del electrolito en el proceso de electrorefinación es muy importante, pues presenta una influencia directa sobre la polarización por concentración, aparte de permitir el aumento de la densidad de corriente límite y la uniformización de la temperatura del electrolito.

La función principal de la agitación, es la de transportar los iones  $AuCl_4^-$  hacia la interfase y consecuentemente aumentar la polarización por concentración.

Una mayor agitación del electrolito disminuirá la capa difusiva de Nernst y, consecuentemente aumentará la densidad de corriente límite. Una posible desventaja de la agitación vigorosa del electrolito esta en la contaminación del depósito catódico ocasionado por partículas de AgCl desalojadas del ánodo.

Según Schalch y Nicol<sub>[13]</sub>, la ausencia del transporte por convección (agitación) en el electrolito produce la no homogeneidad de la solución. Como la formación del Au(I) es un paso importante para la disolución anódica del oro, las especies formadas en la interfase son:

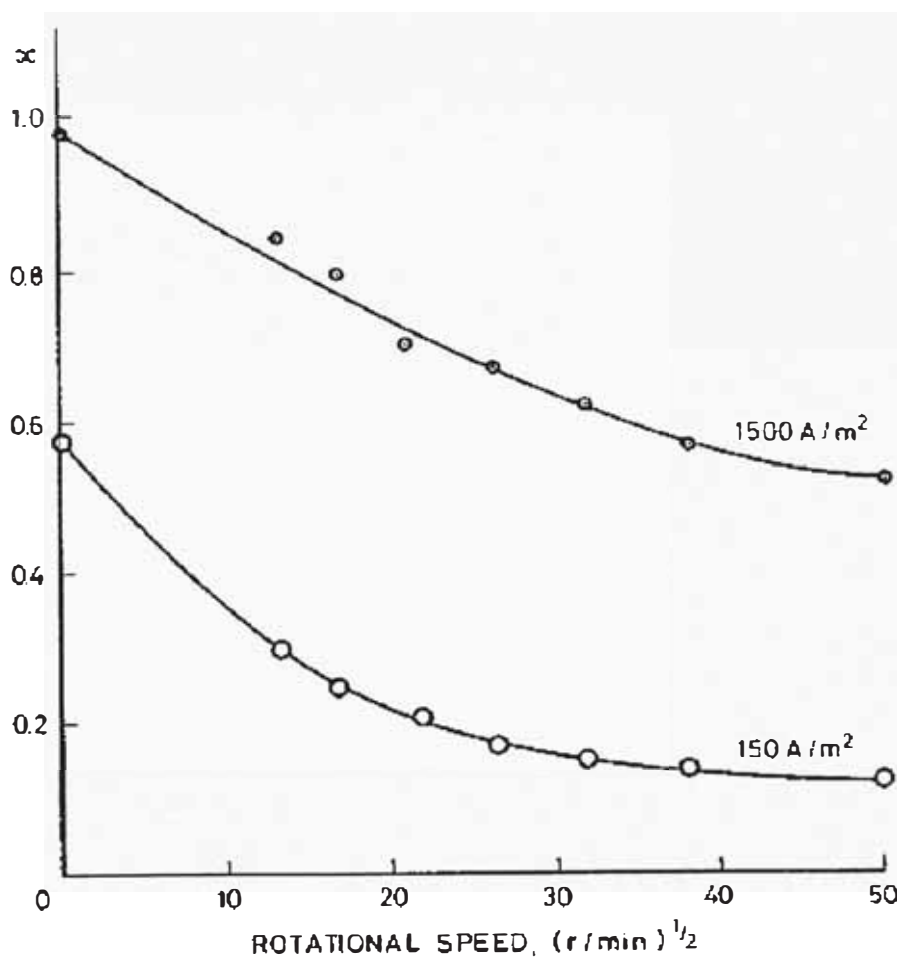


Donde “s” representa la especie localizada en la superficie del ánodo y “m” es la especie que se encuentra en el medio. Considerando que todo el oro es oxidado a la

especie Au(I), una fracción “x” de la misma se oxida a Au(III) en la superficie del electrodo, provocando a su vez la formación de oro elemental y que se deposita en el lodo anódico, mientras que la fracción “1-x” escapa hacia la solución, alejándose del ánodo.

De acuerdo con ciertas experiencias realizadas y comprobadas, esta claro que bajo las mismas condiciones, un incremento de la agitación del electrolito produciría que un mayor numero de especies Au(I) se aleje de la superficie del ánodo antes de que se oxide a la especie Au(III), lo que daría como consecuencia a un decrecimiento de la especie “x” tal como se señala en la expresión 66) y que es lo que se desea alcanzar.

El resultado experimental se puede apreciar en la figura 38), donde se uso como sistema un electrodo-disco rotatorio de platino, donde se muestra que un incremento de la agitación de la solución favorece a la disminución del factor “x” y este último tiende a aumentar a medida en que se aumenta la densidad de corriente



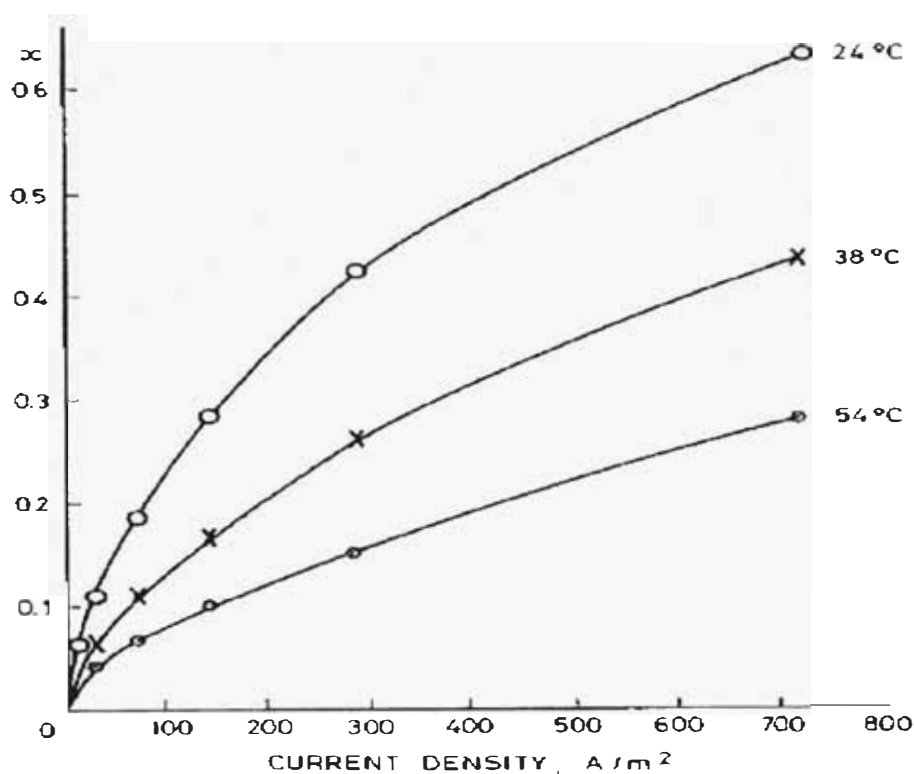
**Figura 38:** Variación del factor “x” con la velocidad de rotación del electrodo-disco a diferentes densidades de corriente. [13]

### e) Temperatura

La elevación de la temperatura, como la consecuencia del aumento de las movibilidades iónicas permite la utilización de densidades de corriente de mayor magnitud ( Ver anexo 2 ).

Asimismo otro beneficio importante en ello suele ser en el aumento significativo de las solubilidades del AgCl y PbO, reduciendo en ello, la polarización anódica. Por lo tanto la elevación de la temperatura es beneficiosa para la eficiencia del proceso electrolítico a pesar de ocasionar un aumento de la reacción de dismutación.

No obstante, de acuerdo con el experimento realizado por Schalch y Nicol<sub>[13]</sub> y como se puede apreciar en la figura 39), se ha demostrado también que un aumento de la temperatura del electrolito favorece a la disminución del factor “x” tal como se explicó en la sección d).



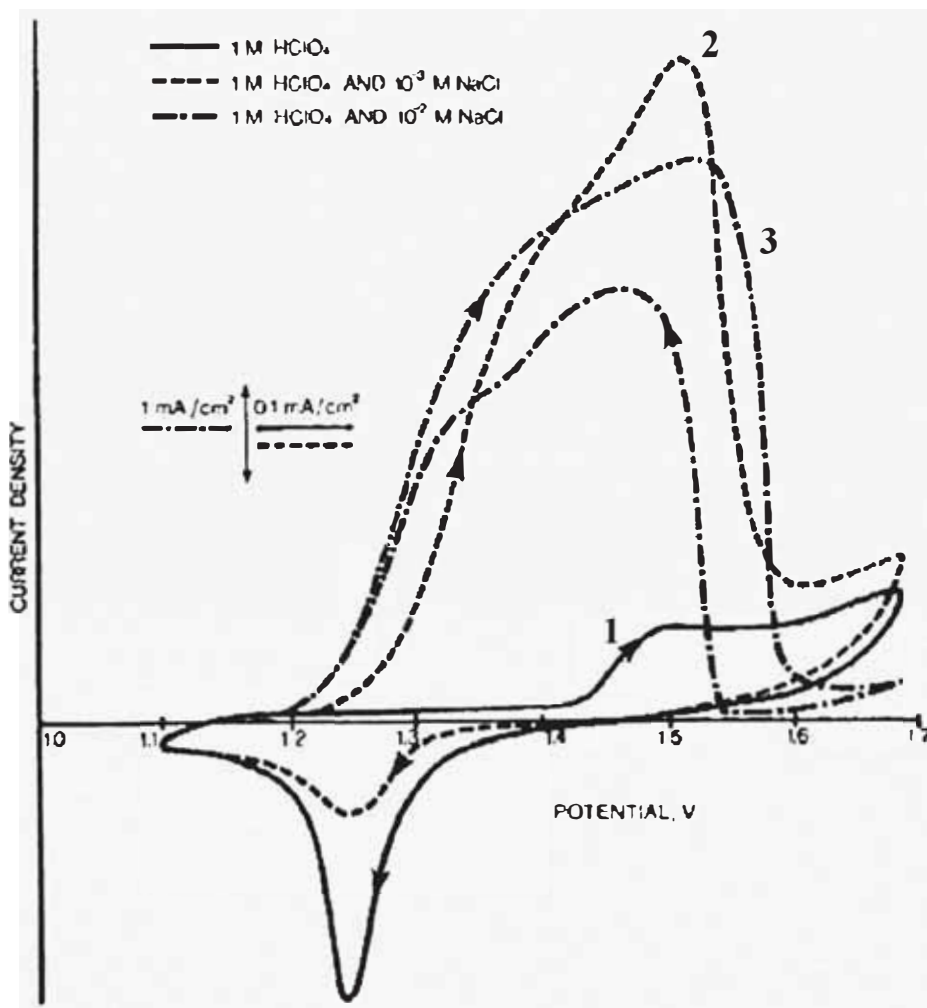
**Figura 39:** Variación del factor “x” con la densidades de corriente a diferentes temperaturas. [13]

### f) Composición del electrolito

Cuanto mayor sea la concentración de oro en el electrolito, mayor será la disponibilidad de los iones  $\text{AuCl}_4^-$  junto a la interfase cátodo electrolito, permitiendo en ello a la utilización de densidades de corrientes mayores. Similarmente el empleo de bajas concentraciones de oro puede ocasionar la reducción de iones  $\text{AuCl}_4^-$  en la interfase

cátodo electrolito, produciéndose deposiciones indeseables de plata y/o cobre en el cátodo. Es de considerar que el empleo de concentraciones elevadas de oro en el electrolito no implica inmovilización de un elevado capital.

La necesidad de la presencia del exceso de iones cloruro a partir del empleo del cloruro de sodio (NaCl) en el electrolito permite aumentar la conductividad del electrolito así como el potencial de polarización, permitiendo el uso de altas densidades de corriente sin causar polarización. Además gracias a ello se evita el uso del ácido clorhídrico (HCl) que ocasionarían posibles problemas de corrosión en los electrodos.



**Figura 40:** Voltametría cíclica para un electrodo disco rotatorio en soluciones que contienen 1M de ácido perclórico y diferentes concentraciones de NaCl bajo un barrido de 20mV/s. [14]

Como se puede apreciar en la figura 40), la pasivación del oro ( en medio ácido y bajo la presencia de iones cloruros ) es efectiva a potenciales superiores de 1.4V, y esta acompañado por una aparente inestabilidad u oscilación de corriente en las vecindades del potencial de pasivación. Los voltagramas cíclicos obtenidos usando un electrodo

disco rotatorio en soluciones de ácido perclórico con y sin adición de iones cloruro en solución, están mostrados para fines comparativos según la gráfica mencionada.

De acuerdo con el voltagrama 1 ( con adición de 1M de  $\text{HClO}_4$  ), el pico o meseta que se forma en la curva a potenciales superiores de 1.45 V y en presencia de cloruros, se debe a la formación de una capa de óxido aúrico en la superficie del electrodo.

Asimismo, al observar el voltagrama 2 ( con adición de  $10^{-3}$  mol/lit de NaCl ), el pico formado en la curva indica una evidente pasivación del electrodo, pero es notable que no se produzca la reactivación del electrodo durante el barrido reverso, por lo cual el pico catódico formado a través de la reducción del óxido aúrico es evidente.

Por otra parte, en el voltagrama 3 cuando la concentración de iones  $\text{Cl}^-$  es mayor (  $10^{-2}$  mol/lit de NaCl ), la pasivación toma lugar a potenciales mas altos que las curvas anteriores, donde lo mas curioso de ello es que se produce la reactivación del electrodo durante el barrido reverso, y no hay presencia de pico catódico como en los voltagramas anteriores, indicando de esta manera la ausencia de óxido aúrico en los electrodos y evitando así la corrosión de los mismos.

#### **g) Depuración del electrolito**

Para evitar la contaminación del electrolito, sólo debe utilizarse oro previamente tratado por vía química, o en su defecto, oro de alto contenido, preferentemente mayor a 980 milésimas.

Por lo común, el período para regenerar la solución se determina por la acumulación de platino y paladio. Estas especies se deben recuperar cuando en conjunto alcanzan 50 g/L. El electrolito o solución áurica extraída para la depuración o tratamiento, es tratado con sulfato de hierro,  $\text{FeSO}_4$  o anhídrido sulfuroso,  $\text{SO}_2$  a fin de recuperar primeramente el oro.

**La plata** es considerada como la principal impureza de oro a refinar. Además de encontrarse en proporciones más elevadas que las demás especies, su presencia en forma de cloruros ocasiona una capa densa que se adhiere en el ánodo, provocando consecuentemente un aumento en la densidad de corriente anódica, y provocando la polarización del ánodo. En estos casos es necesario la remoción de la capa de  $\text{AgCl}$  por medios mecánicos o haciendo uso de una corriente de pulso. Otro efecto indeseable que produce las partículas de  $\text{AgCl}$  es el efecto de oclusión en la solución, reduciendo la pureza del depósito catódico, por lo que se torna necesario en la utilización de bolsas anódicas.



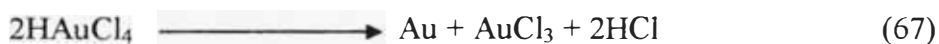
**El platino** se disuelve anódicamente, sin embargo, a las condiciones de la temperatura de trabajo y a concentraciones mayores al 5%, logra depositarse en el cátodo. De la solución es separado con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  como el precipitado  $[\text{PtCl}_6][\text{NH}_4]_2$ .

**El paladio** en solución de trabajo no debe ser superior al 1 %, puede extraerse con amoniaco tras evaporación a sequedad.

El **cobre** en orden del 5%, se presenta en el electrolito como cloruro cuproso ( $\text{CuCl}$ ), por lo que interfiere en el proceso de refinación provocando la precipitación del oro y su concentración en los barras anódicos. El cobre se precipita mediante la adición de chatarra de hierro.

La presencia de **plomo**, además de provocar la pasivación del ánodo (por medio de la formación de peróxidos y cloruros en la superficie) y, por consiguiente la polarización anódica, se deposita también en el cátodo junto con el oro, convirtiéndolo en frágil y quebradizo. Para evitar ello resulta aconsejable añadir al electrolito de 1 a 2% de ácido sulfúrico.

La presencia de **estaño** da lugar a la formación de estaño coloidal en el electrolito, provocando la disociación espontánea del  $\text{HAuCl}_4$  en  $\text{Au}$  y  $\text{AuCl}_3$ , según la reacción:



Entre otros metales considerados contaminantes, son: El bismuto, selenio, telurio, arsénico y antimonio; los que se reducen en el cátodo y dan lugar a un oro quebradizo.

## **h) Superposición de corriente**

La introducción de corriente pulsante por Wohlwill significó una gran ventaja en los procesos electrolíticos. La corriente pulsante es obtenida por la superposición de una corriente alterna (c.a.) de baja frecuencia, a la corriente directa (c.d.). La c.a. tiene un alto voltaje a diferencia de la c.d. El producto de las corrientes superpuestas resulta ser alterna.

Las ventajas de su uso, son:

- Una fuente de corriente directa (c.d.) se puede usar sin la evolución de cloro en el ánodo.
- La proporción de plata en el ánodo puede ser tanto como 15%, sin la necesidad de usar



raspadores en el electrodo.

- Menor oro acumulado en los lodos anódicos.
- La cantidad de HCl se puede reducir a alrededor de 3% si la solución es calentada a 70°C, y trabajando con una densidad de corriente aproximada a 100 Amp/ft<sup>2</sup>, o sea 10.76 Amp/dm<sup>2</sup>.
- La corriente pulsante también es ventajosa cuando los ánodos contienen poca plata.

La relación de c.a./c.d. es usualmente 1.1/1.0 para un bullión conteniendo 10% de plata, pero con más plata se requiere una relación de 1.7/1.0. El efecto de c.a. sobre la capa de AgCl en el ánodo es hacerla débil induciendo a su caída. El ánodo es momentáneamente cargado con hidrógeno en cada cambio de corriente y el AgCl es alternativamente reducido y reformado.

El uso de corrientes pulsadas permite aumentar sustancialmente la densidad de corriente anódica sin ocasionar la oxidación de los iones cloruros en el medio (esenciales para la extracción de Ag a partir del AgCl) seguido por el desprendimiento del mismo como gas cloro.

Como se ha mencionado con anterioridad la utilización de corriente de pulso con un consecuente empleo de altas densidades de corriente anódica, involucra una importante ventaja en la reducción de producción de iones Au monovalente.

Por otro lado, el efecto de la corriente de pulso sobre una capa de AgCl formada en el ánodo produce la formación de porosidades en el mismo, reduciendo así la polarización anódica.

### **i) Calidad del oro producido**

La calidad del depósito de oro obtenido por este procedimiento depende del tipo y cantidad de impurezas presentes en el bullión original. El plomo es el más indeseable porque forma peróxido de plomo en el ánodo y causa evolución del cloro.

Este proceso, conducido cuidadosamente, proporciona un depósito de oro de calidad tan alto como 999.9 milésimas. En muy raras ocasiones la ley queda por debajo de 999 milésimas.

En el oro de una ley de 999.8 milésimas, las impurezas correspondientes a los dos primeros decimales pertenecen a la plata y el cobre; el tercer decimal al plomo, zinc y hierro el cuarto decimal suele corresponder al platino. En cantidades muy inferiores también pueden estar presentes: níquel, selenio, bismuto y telurio, sin ejercer ninguna influencia sobre las propiedades físicas del material.

Los lodos anódicos producidos en este proceso electrolítico, principalmente consisten

de cloruro de plata, ellos se remueven periódicamente, se lavan y se reducen con fierro a plata metálica. Este producto puede contener hasta; 20% de oro, el cual es refinado por electrólisis o por partición con ácido nítrico o ácido sulfúrico.

*Tabla 5: Parámetros para el diseño de celda para la refinación de oro a pequeña escala (sistema múltiple)*

<b>Especificación</b>	<b>Oro</b>
Material de celda	Plástico, porcelana, vidrio
Volumen (litros)	2.0
Dimensiones: (A x H x L )	10 x 12 x 20
Nro de ánodos	5
Nro de cátodos	6
Separación, cm.	2
Dimensiones de ánodo (cm)	6 x 10 x 0.5
Dimensiones de cátodo (cm)	8 x 10 x 0.02

**j) Consideraciones en el diseño de una celda [02]**

Las consideraciones de diseño están referidas a la construcción de una planta para el tratamiento de 10 kg/día, de oro doré conteniendo 90% Au, 6% Ag, 2% Cu, 1 % Pb Y 1 % Pt.

Algunos parámetros conocidos y otros estimados, que nos sirven para este diseño, son los siguientes:

- Resistividad del electrolito, 1.85 Ohm.cm.
- Densidad de corriente, 0.15 Amp/cm<sup>2</sup>
- Eficiencia de corriente, 98%
- Separación de electrodos, 2 cm
- Dimensiones de ánodo: ancho 6 cm, altura 10 cm y espesor 0.5 cm.
- Dimensiones de cátodo: ancho 8 cm, altura 10 cm.
- Potencial de conductores, 0.25 voltios.

Establecidas las dimensiones del ánodo, para la electrorefinación del doré se va a formar 20 ánodos

Peso ánodo:  $6 \times 10 \times 0.5 \times 18.4 = 552 \text{ g}$

Oro en el ánodo:  $552 \times 0.9 = 496.7 \text{ g}$

Nro de ánodos:  $10,000 \text{ g} / 496.7 \text{ g} = 20.13 \approx 20 \text{ ánodos}$

Los que pueden ser tratados en cuatro celdas de 5 ánodos y 6 cátodos cada una.

Otros parámetros empleados para el diseño de celda de refinación son:

### **j.1) Equivalente Electroquímico**

$$Ed.E. = \frac{PA / NroEq}{F / t} = \frac{197 / 3}{96500 / 3600} = 2.45 \text{ g / Amp.h} \quad (68)$$

Con:

PA = Peso Atómico

F = Cte de Faraday

t = Tiempo

### **j.2) Intensidad de corriente por celda:**

$$I = DC \times 2A \times n = 0.15 \times 2(80) \times 5 = 120 \text{ Amp.} \quad (69)$$

Donde:

A = Area

DC = Densidad de corriente

n = Número de ánodos

### **j.3) Producción horaria:**

$$Pr = I \times Eq.E. \times N = 120 \times 2.45 \times 0.98 = 288.12 \text{ g} \quad (70)$$

Incremento de peso de un cátodo después de una hora de operación.

$$288,12/5 = 57,624 \text{ grs.}$$

La intensidad requerida para disolver un gramo de doré es hallada por la siguiente relación:

$$Id = C / Eq.E. \quad (71)$$

Con:

Id = Intensidad de disolución y

C = concentración metálica de cada elemento.

**j.4) Peso de oro anódico disuelto.**

$$W = \frac{120}{0.407} \times 0.9 = 265.35g / hora \quad (72)$$

Disminución de oro en el baño:

$$\text{Pr - Oro anódico} = 288.12 - 265.35 = 22.76 g \quad (73)$$

## 3.6. Refinación del cobre

### a) Generalidades: [03]

Las rutas hidrometalúrgicas en la obtención del cobre están generando popularidad en desmedro de las operaciones de fundición convencional, en parte, debido a consideraciones ambientales y económicas. Como resultado del incremento de la demanda del cobre, a lo cual se suma el rápido agotamiento de los minerales sulfurados de cobre, otras fuentes como minerales oxidados, minerales sulfurados mixtos y depósitos de cobre de bajo grado están llegando a ser importantes recursos de cobre.

El interés en los procesos hidrometalúrgicos se está incrementando, y es notorio que en nuestros tiempos más del 50 de la producción de cobre se produce mediante esta ruta.

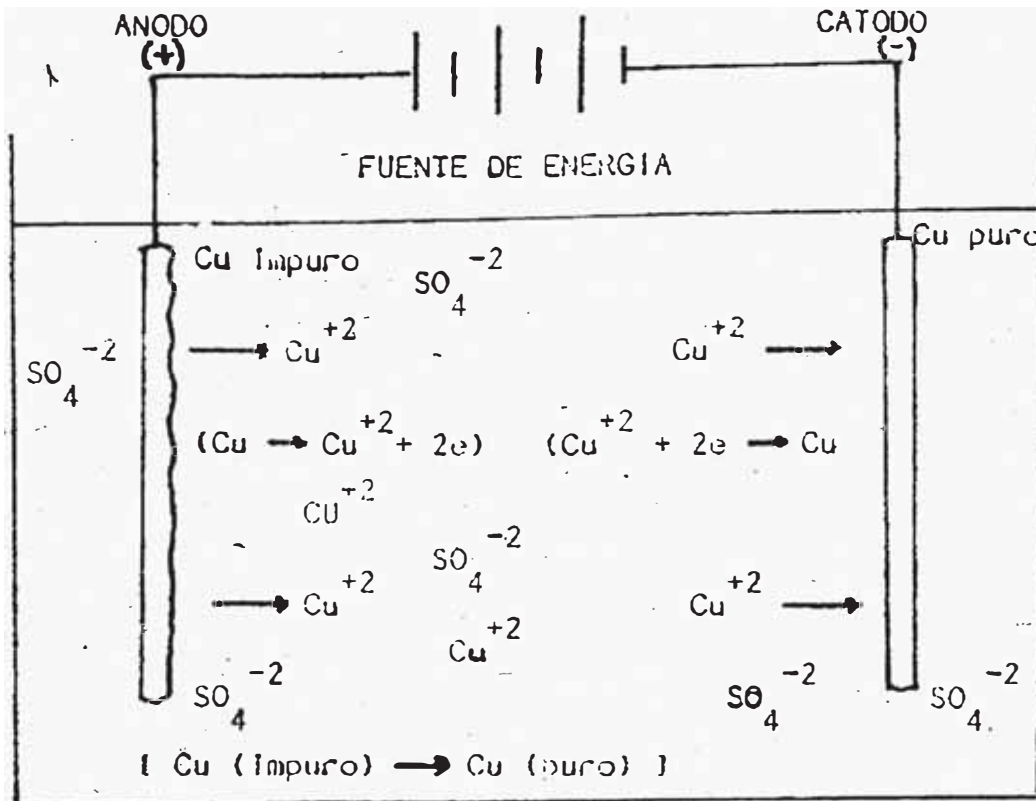
Asimismo los procesos de electrorefinación se emplean en forma amplia, para el caso del cobre, para muchas aplicaciones industriales y especialmente en el transporte y utilización de la energía eléctrica, es requerido un tipo de cobre de elevada pureza. El cobre bruto producido en las fundiciones siempre contiene diferentes impurezas que lo hacen inutilizable para tales propósitos, es por eso que el afinado o refinación electrolítica es mas conveniente de emplea tomando en consideración los factores económicos y ambientales como se ha descrito anteriormente.

En consecuencia, mucho del cobre producido se suele afinar por el método electrolítico o electrorefinación; utilizando como electrolito, solución de sulfato de cobre en medio ácido determinado. Los ánodos se obtienen por medio de cobre blister (que es cobre producido por fundición con una pureza del 99.5%), y los cátodos son placas de cobre puro producidas durante el proceso, especialmente para este fin.

Bajo la acción de la corriente que atraviesa la solución, el cobre se desplaza del ánodo al cátodo, donde se deposita como cobre electrolítico de un elevado grado de pureza. Las impurezas contenidas, tales como arsénico, antimonio, selenio, etc, y los metales preciosos se depositan como lodos en el fondo de las celdas de electrorefinación o en pequeña escala se disuelven en el electrolito.

**b) Celda de electrorefinación [03]**

El proceso de electrodeposición del Cobre es bastante simple, de ello se puede apreciar en el gráfico siguiente:



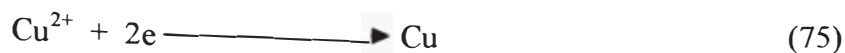
*Figura 41: Celda de electrorefinación de Cobre*

Como se puede apreciar, el cobre es disuelto del ánodo y se deposita en el cátodo. Las impurezas presentes en el ánodo quedan insolubles o si solubilizan no se depositan en el cátodo. Por lo tanto el cobre resultante en el cátodo será más puro de lo que fue inicialmente fue el ánodo.

Bajo la acción de una corriente directa, y en presencia del ácido sulfúrico y sulfato de cobre como medios electrolíticos vitales para el transporte de electrones, el ánodo pasa a la solución a partir de la siguiente reacción:



Este catión  $\text{Cu}^{2+}$ , bajo la misma acción de la corriente, migra hacia el cátodo, donde pierde su carga y es depositado, esto ocurre de acuerdo a la reacción:



### c) Materia prima para la electrorefinación

La materia prima se halla constituida por los ánodos, cátodos y electrolito.

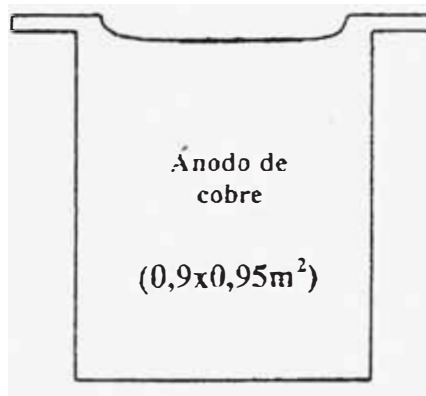
#### c.1) Anodos

Los ánodos para la refinación eléctrica provienen del cobre blister, producto de los hornos convertidores de cobre o del cobre de cementación. El cobre blister líquido obtenido es una solución atómica metálica diluida donde se han disuelto solutos metálicos y no metálicos. Debido a la naturaleza misma del proceso de obtención, la presencia de impurezas es inevitable. En primer lugar aparecen los elementos de los VIA y VA ( O, S, Se, Te, As, Sb, Bi ); analógicamente se encuentran también los elementos del grupo VIII, es decir la triada Fe-Co-Ni y la familia del platino, todos ellos en solución sólida. La cupla Au-Ag esta casi siempre presente justificando con ello la refinación electrolítica del cobre desde el punto de vista económico. Asimismo, debido al alto contenido de azufre que aun tiene el blister al solidificar, el azufre y el oxígeno atómicos disueltos se desprenden en forma de SO<sub>2</sub> dando origen a las ampollas superficiales que han dado el nombre de blister a este tipo de material. En español se emplea el término de cobre ampolloso a cobre bruto. Este cobre obtenido es frágil y no puede ser directamente manufacturado, a pesar que posee resistencia mecánica.

Los ánodos toman la forma de planchas de cobre con orejas. Cuando los ánodos son suspendidos en la celda, las orejas descansan en el filo de la celda. Los ánodos no se disuelven en una idéntica medida a lo largo de su extensión; la parte superior y el fondo son partes que se disuelven mas rápido que la parte central, y para prevenir que se partan ellos son moldeados tal que la parte superior tenga un grosor superior al 8 o 10% que la parte inferior. En cuanto a la forma del ánodo, generalmente dichas dimensiones están determinadas por las condiciones de producción establecidas en cada planta. El ancho y la altura del ánodo deben ser de 30-40 mm menores que la dimensión correspondiente del cátodo. Las orejas son fundidas juntamente con las planchas anódicas.

El espesor de los ánodos tiene un efecto significativo sobre los índices económicos de la operación de la operación de las plantas electrolíticas. Si los ánodos fueran más gruesos la distancia entre electrodos es mas pequeña en el periodo inicial de la operación de celda y esto conduce a frecuentes corto circuitos y, por consiguiente la eficiencia de la corriente disminuye.





*Figura 42: Ánodo de Cobre*

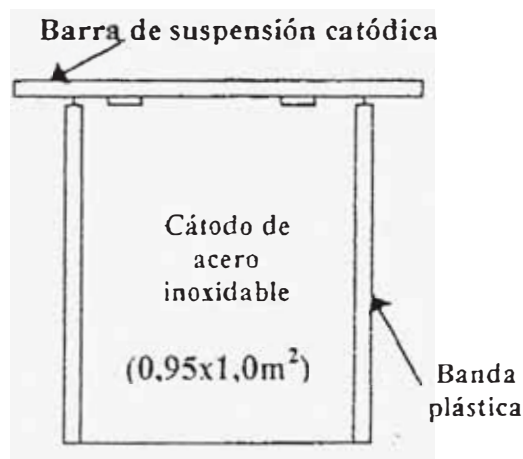
Por otro lado el límite del contenido de oxígeno en el ánodo de cobre es extremadamente importante. En la práctica se ha establecido que los ánodos no deben contener más del 0.10% de oxígeno, el incremento tiene un desfavorable efecto sobre el proceso de electrólisis; la disolución química del cobre en los ánodos aumenta grandemente y esto conduce a la necesidad de una regeneración más intensa del electrolito.

### **c.2) Cátodos**

Los cátodos (lámina inicial) son planchas de cobre con abrazaderas hechas del mismo material de la plancha inicial y que se encuentra sujeta a ellas. El espesor del cátodo inicial está determinado por la densidad de corriente usada en el crecimiento de las planchas iniciales, y es generalmente de 0.45 – 0.55 mm. Cada cátodo tiene una o dos abrazaderas. En el primer caso la abrazadera tiene 360-400 mm de ancho y está sujeta al centro de la plancha, y en el segundo caso las dos abrazaderas de 100-120 mm de ancho son sujetas a igual distancia de cada uno de los filos de la plancha.

Las barras de los cátodos son hechas de cobre y son usadas para la suspensión de cátodos en el baño y para la transmisión de la corriente eléctrica de un depósito a otro. Las barras tienen diferentes secciones transversales según las diferentes plantas.

Los cátodos deben ser un poco más anchos y más largos que los ánodos para asegurar que las líneas de campo sean distribuidas más uniformemente en los filos de los cátodos durante el proceso de electrólisis.



*Figura 43: Cátodo de Cobre*

### **c.3) Electrolito**

El electrolito particular para la electrólisis de cobre es una solución de sulfato de cobre y ácido sulfúrico. La solución también contiene impurezas.

Las concentraciones de sulfato de cobre y ácido sulfúrico y su proporción son de gran significado para los procesos de producción. La conductividad del electrolito se incrementa cuando la concentración de sulfato de cobre es incrementado en un cierto límite. Cuando este límite es excedido la conductividad empieza a decrecer.

Es oportuno mantener la concentración de sulfato de cobre en el más bajo nivel posible que sea adecuado para una normal operación del proceso de electrólisis. En este caso, la densidad de corriente es de decidida significancia, cuanto más alta sea la densidad de corriente mas alta debe ser la concentración de sulfato de cobre. La solubilidad del sulfato de cobre es afectada por la concentración de ácido sulfúrico contenido en el electrolito. Cuando la concentración de ácido sulfúrico se incrementa, la solubilidad del sulfato de cobre decrece mucho.

La solubilidad del sulfato de cobre aumenta con el aumento de la temperatura. Desde que el electrolito es periódicamente enfriado a la temperatura de los alrededores (en la desconexión de los baños y depósitos individuales, en los tanques de reserva, etc), la concentración del sulfato de cobre debe ser mantenida con una determinada tolerancia para estas variaciones de temperatura.

Si la concentración de sulfato de cobre llega a ser demasiado elevada este cristalizará cuando el electrolito es enfriado y será depositado sobre el fondo y paredes de la celda, en los tanques de reserva, en los tubos, y sobre los electrodos de celdas desconectadas.

La solubilidad del sulfato de cobre es también reducida por la presencia de impurezas en el electrolito. El níquel tiene un gran efecto en ello. Desde que una parte de níquel

es equivalente a 1.67 partes de ácido sulfúrico, debe ser considerado que con un contenido de níquel de 10 g/L de electrolito, el contenido de ácido sulfúrico libre se incrementa en 16.7 g y la solubilidad del sulfato de cobre pentahidratado decrece en concordancia.

Otras impurezas presentes en el electrolito también reducen la solubilidad del  $\text{CuSO}_4$ . En la práctica, la concentración del  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  debe ser mantenida entre 130 a 160 g/L dependiendo de la densidad de corriente.

La resistencia eléctrica de la celda depende de un considerable grado de la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito. El incremento de la conductividad del electrolito es producto de un incremento en la acidez, y esto continúa hasta un cierto límite en la concentración de ácido sulfúrico. La resistencia del electrolito aumentará con un incremento de la acidez por encima del límite. La práctica de trabajo y averiguaciones han mostrado que la máxima concentración de ácido sulfúrico para un electrolito con una temperatura de 50-70°C, es de 220 g/L.

Si la acidez del electrolito es elevada ciertos procesos desfavorables ocurren:

- a) La disolución química de los ánodos y consecuentemente la concentración de cobre se incrementa en la solución. Esto conduce a la imposibilidad de lograr una suficiente pureza en el cátodo de cobre. Se disuelven también las abrazaderas del cátodo en la superficie del electrolito y esto conduce a un incremento del número de cátodos rotos.
- b) Cuando el ánodo contiene una gran cantidad de plata, esta pasa a la solución en su mayor parte, y algo de esta es depositada sobre los cátodos. Además la concentración de iones  $\text{As}^{3+}$  se incrementa en la solución.
- c) El depósito catódico llega a ser más pobre en calidad

Sin embargo cuando ocurre problemas de ese género, se agrega una cantidad de iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) al electrolito; esto es en parte necesario para la precipitación de antimonio y arsénico y en parte para la prevención del paso de la plata a la solución. Además es conocido, de la práctica de trabajo, que en pequeñas cantidades, el ion cloruro tiene un efecto provechoso en la estructura del depósito catódico.

El electrolito siempre contiene impurezas incluyendo los sulfatos de metales (hierro, zinc, níquel, cobalto, etc). La concentración de las impurezas varía y depende de la composición de los ánodos utilizados en el proceso, en algunos casos estos pueden

alcanzar altos valores, cabe mencionar que la presencia óhmica de los electrolitos se incrementa por la presencia de sales, y consecuentemente el consumo de electricidad también se incrementa; además las sales de hierro reducen también la eficiencia de la corriente eléctrica.

#### **c.4) Agentes de adición**

Como se mencionó anteriormente, la adición de sustancias (aditivos) al electrolito tienen un efecto favorable en la estructura del depósito catódico. El trabajo práctico y la investigación han hecho posible tener una idea de los mecanismos de la acción de estas sustancias sobre la estructura de los depósitos catódicos.

Un ejemplo de ello está en el empleo del aditivo IT-85 [15] que ha sido considerado como el inhibidor eficiente en los procesos de electrocristalización del cobre favoreciendo en ello a nivelar la textura áspera de los depósitos catódicos de cobre, promoviendo en ello a la obtención de texturas uniformes y sólidas.

Otros aditivos empleados en el proceso son:

**Cola:** Alisa las correcciones duras y le da un mayor efecto de dureza correcta a los cátodos

**Thiourea:** Promueve un efecto nivelador en el cobre que está siendo depositado. Permite que el cobre sea depositado a la misma velocidad en la superficie catódica.

**Ácido clorhídrico:** Permite una disminución del tamaño de grano siempre y cuando este por debajo de una concentración límite de 15 mgr/lt.

**Avitone:** Producto sulfonado de petróleo que ayuda a controlar el tamaño del grano y permite su agrupación en forma compacta.

#### **d) Transporte de iones cobre en la electrorefinación.**

En la electrorefinación durante el paso (flujo) de la corriente eléctrica hay un cambio en las concentraciones de las sustancias que rodean el ánodo y el cátodo; la concentración de los iones se incrementa en el ánodo y decrece en el cátodo.

De acuerdo con las leyes de Faraday, por la influencia de la corriente eléctrica los iones son descargados y forman cantidades equivalentes.

Consecuentemente si cierto número de aniones son liberados, el mismo número de cationes son descargados al mismo tiempo, y como resultado la concentración de la solución sería la misma en el ánodo y en el cátodo.

El radio de la velocidad iónica está dado por:

$$\frac{\Delta C_c}{\Delta C_a} = \frac{C_0 - C_c}{C_0 - C_a} \frac{V_a}{V_c} \quad (76)$$

Donde:

$\Delta C_s$ : Es el cambio de concentración disuelta en el electrolito

$\Delta C_a$ : Es el cambio de concentración electrolítica en el anolito

$C_0$ : Es la concentración inicial de la solución

$C_c$  y  $C_a$ : Son las concentraciones del catolito y anolito

$V_c$  y  $V_a$ : Son las velocidades iónicas del catolito y del anolito

Los cambios de concentración en las capas adyacentes al electrodo son inversamente proporcionales a las velocidades de los iones individuales ( Regla de Hittorf ). Cuando ellas se mueven hacia los electrodos los iones colisionan con las moléculas solventes y su trayectoria no es por lo tanto lineal pero si es en forma de zig-zag. Por esta razón la migración de los iones en la dirección de líneas de fuerza decrece.

La velocidad absoluta de un ion  $u_i$  es determinada por la ecuación:

$$u_i = \frac{Z_i \times F}{N^\circ \times R_1} \quad (77)$$

Donde:

$Z_i$  = Valencia del ion

$R_1$  = Factor de proporcionalidad

$N^\circ$  = Número de Avogadro.

$F$  = Constante de Faraday

La movilidad relativa del ion  $I_i$  es igual a la movilidad absoluta multiplicada por la constante de Faraday (F):

$$I_i = F u_i = \frac{Z_i F^2}{N_0 R_1} \quad (78)$$

Esta cantidad es llamada conductividad iónica (movilidad). Las conductividades iónicas para los aniones y cationes  $I_c$  e  $I_a$  dependen de la concentración y temperatura de la solución. Para el caso del cobre, a dilución infinita, su conductividad eléctrica aumenta con la temperatura.

#### d.1) Transporte por migración

En el electrolito acuoso de  $\text{CuSO}_4$ , la fuerza del campo eléctrico puede ser muy alta, especialmente en el electrolito agotado de la capa de difusión anódica. Bajo tales circunstancias, la contribución de la migración iónica al transporte de iones puede ser sustancial y desgraciadamente algo difícil de calcular.

Para permitir el incremento de la conductividad del electrolito, se debe reducir el efecto de la migración iónica. Para tal efecto se utiliza un electrolito conteniendo de 50 a 250 gr/lit de ácido sulfúrico libre, aumentando la conductividad y reduciendo el consumo de energía. Por tanto el efecto de la migración iónica sobre la transferencia másica en la celda es relativamente pequeño y puede por fortuna ser ignorado. De acuerdo con la ecuación (17) de la sección 1.3. para una mejor eficiencia del proceso  $(J_M)_i$  debe tender a 0, y por lo tanto  $i_i$  debe ser muy pequeño.

$$(J_M)_i = \frac{i_m}{z_i F} \quad (17)$$

#### d.2) Transporte por difusión

Antes de aplicar la corriente eléctrica, la concentración de iones cobre es uniforme a través del electrolito. Después del paso de la corriente, la concentración iones  $\text{Cu}^{2+}$  cerca del ánodo se incrementa debido a la disolución anódica y la concentración iónica cerca del cátodo decrecerá debido a la deposición. La electroneutralidad del electrolito no se deteriora debido a que los iones cargados negativamente  $\text{SO}_4^{2-}$  migran hacia el ánodo. Si solo la difusión tomaría lugar, el proceso eventualmente conduciría al establecimiento de un estado lineal de gradiente de concentración de la superficie del ánodo al cátodo y esta gradiente dirigiría el transporte másico de iones de  $\text{Cu}^{2+}$ . Esto se evidencia ecuación (15) de la sección 1.3.

$$(J_D)_i = -D \frac{dc_i}{dx} \quad (15)$$

#### d.3) Transporte por convección

Las capas delgadas de electrolito adyacentes a los electrodos están virtualmente inmóviles, pero el cuerpo del electrolito está siempre en movimiento. Esto es verdad aun si la agitación artificial no esta presente. El calentamiento del electrolito entre los electrodos y el enfriamiento en la superficie de las paredes de la celda resultarán en

gradientes de temperatura y por lo tanto en gradientes de densidad. Estas gradientes iniciarán una pequeña pero efectiva circulación de electrolito.

Aun una causa más efectiva del movimiento del electrolito (convección) son las gradientes de concentración cerca de los electrodos. Esta diferencia produce diferencias de densidad y por lo tanto, movimiento del electrolito. En la celda de refinación de cobre, el electrolito agotado en  $\text{Cu}^{2+}$  cerca al cátodo tiene una menor densidad, y así tenderá a fluir ascendentemente a lo largo del electrodo, mientras que la capa de enriquecido en  $\text{Cu}^{2+}$  cerca al ánodo que es mas densa que el cuerpo del electrolito, fluirá descendentemente a lo largo del ánodo.

Las fuerzas convectivas naturales producen una ligera circulación del electrolito entre los electrodo. Esto tiende a igualar las diferencias de concentración entre los dos electrodos, así efectivamente se origina un transporte neto de  $\text{Cu}^{2+}$  de la vecindad del ánodo a la vecindad del cátodo. Sin embargo existe una capa del electrolito que se encuentra adyacente a los electrodos y que se encuentra inmóvil debido a fuerzas moleculares. También el movimiento del electrolito está algo limitado en las capas adyacentes debido a fuerzas viscosas. La existencia de tal capa fue reconocida por Nernst y este fenómeno de transporte produce una densidad de corriente que se evidencia con la ecuación (18) de la sección 1.3. en función del flujo del volumen  $f_i$  y la concentración electrolítica  $C_i$

$$(J_c)_i = C_i f_i \quad (18)$$

#### d.4) Modelo de Nernst de la capa de difusión

El modelo de Nernst es mostrado en la grafica. De acuerdo a este modelo, el electrolito esta completamente inmóvil a través de la “capa de difusión” adyacente al electrodo. Pero el electrolito es móvil y bien agitado por convección en el cuerpo del electrolito. De acuerdo a este modelo, el flujo de difusión de iones  $\text{Cu}^{2+}$  al cátodo será:

$$I_{\text{Cu}^{2+}} = (D\text{Cu}^{2+}) \frac{\Delta C}{\delta N} \quad (\text{mol} / \text{m}^2 \text{seg}) \quad (79)$$

Donde:

$D\text{Cu}^{2+}$  = Coeficiente de difusión del ion  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{cm}^2/\text{seg}$ )

$\Delta C$  = Cambio de concentración ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

$\delta N$  = Espesor capa de difusión (cm)



y la densidad de corriente correspondiente será:

$$DC = nFD \frac{\Delta C}{\delta N} \quad (80)$$

Donde:

$$\Delta C = C_{CE} = C_{SE}$$

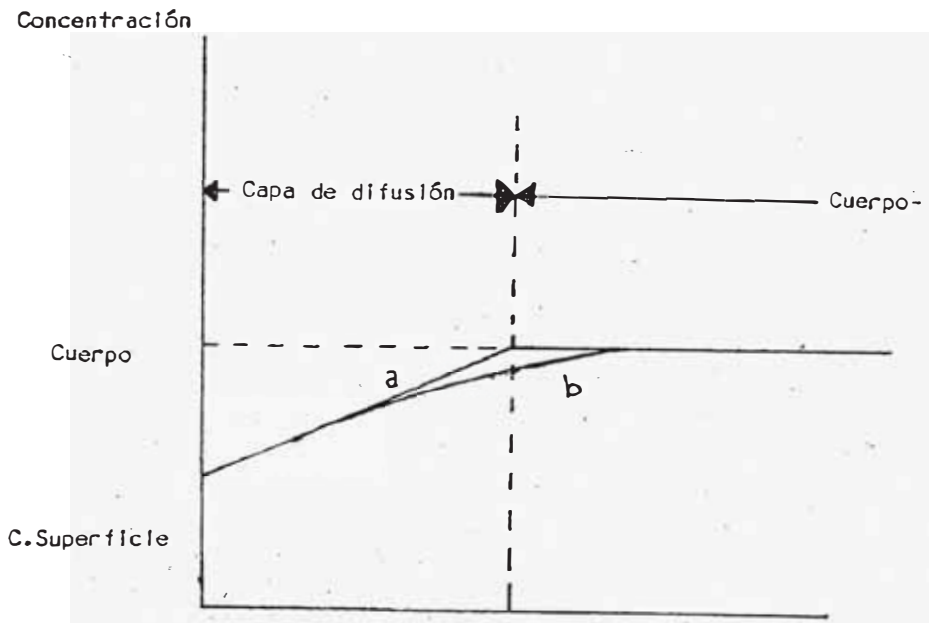
$C_{CE}$  = Concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  en el cuerpo del electrolito

$C_{SE}$  = Concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  en la superficie del electrolito

La máxima densidad de corriente permitida por el modelo de difusión de Nernst es usualmente expresada como: [06]

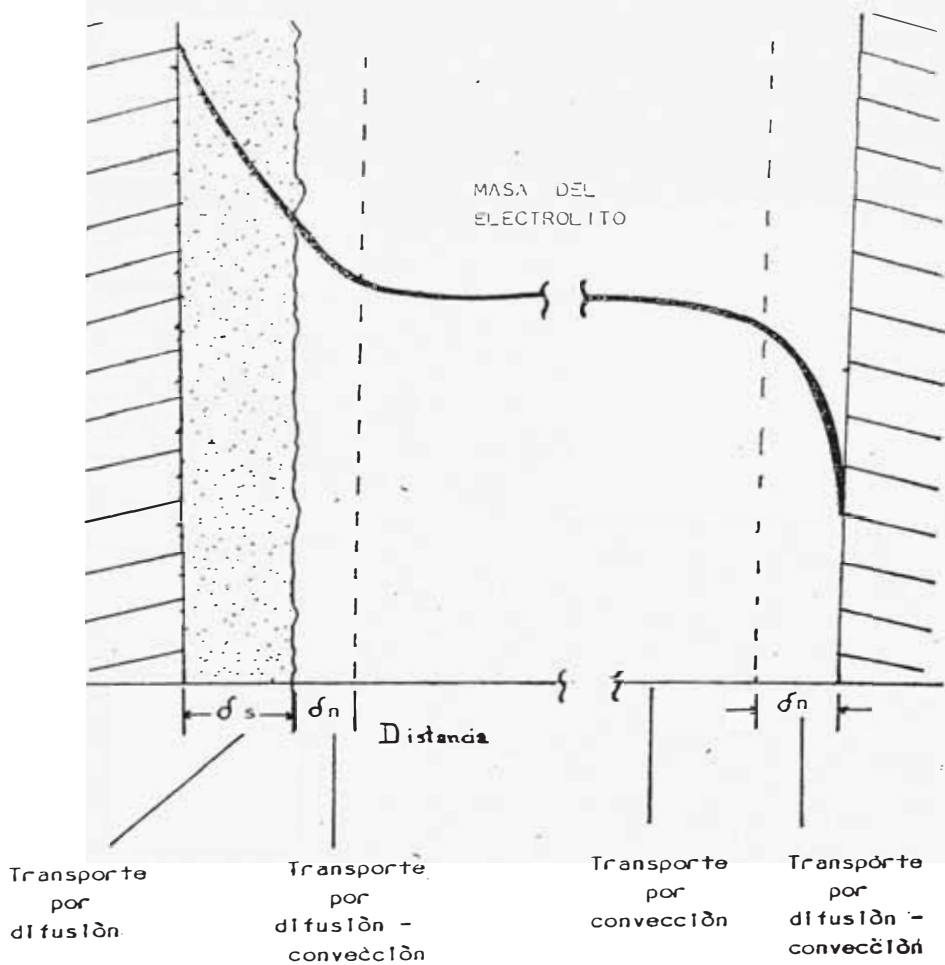
$$DC_{\max} = nFD \frac{C_B}{\delta N} \quad (81)$$

Los ánodos de las refineries de cobre contienen pequeñas cantidades de impurezas insolubles que forman una delgada, capa negra de “lodo anódico” sobre los ánodos que se disuelven. Las partículas de lodo se separan y caen al fondo de la celda. Los iones del cobre producido en la superficie del ánodo deben por tanto difundirse a través de esta capa porosa y entonces ser transportados por el mecanismo combinado difusión/convección a través de la capa de difusión de Nernst. El transporte de iones de cobre en una celda de refinación de cobre se puede ver en las gráficas siguientes:



a = Perfil de concentración asumido por el modelo de Nernst  
 b = Perfil de concentración verdadero

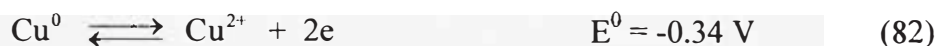
*Figura 44: Capa de difusión en el cátodo*



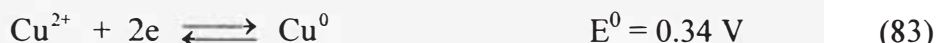
*Figura 45: Comportamiento de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  en una celda de refinación de cobre*

### e) Comportamiento del cobre en la electrorefinación

En la electrorefinación se producen dos tipos de reacciones principales una anódica y otra catódica. En el ánodo se desarrolla una oxidación que involucra disolución:



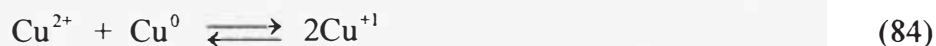
Esta reacción permite que el ion  $\text{Cu}^{2+}$  entre a la solución. En el cátodo sucede lo contrario:



Aquí se produce la reducción del catión por medio de los electrones que pasan del cátodo al catión y la consiguiente formación del metal en el cátodo.

En resumen, a partir del ánodo pasan a la solución iones de cobre y el ánodo va disolviéndose, mientras que los iones de cobre procedentes de la solución se precipitan en el cátodo, convirtiéndose en cobre metálico, permitiendo el crecimiento del cátodo.

En una solución acidificada de sulfato de cobre, el cobre forma iones con valencias,  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$ . La formación de iones monovalentes es limitada de acuerdo al equilibrio:



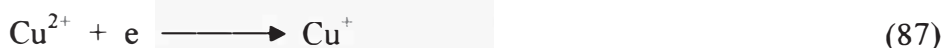
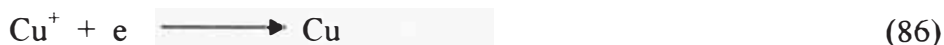
Aquí la concentración de  $\text{Cu}^+$  es siempre considerablemente menor que el  $\text{Cu}^{2+}$ . Según datos obtenidos a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$  existen  $3.4 \times 10^{-4}$  atom.gr. de  $\text{Cu}^+$  en equilibrio con una solución de sulfato de cobre.

Una solución de sulfato de cobre (II) saturada en  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  a una elevada temperatura deposita cobre metálico por enfriamiento. Como hay tres especies de cobre involucradas en el proceso, se toma como guía los potenciales estándar de reducción de las especies mencionadas:

**Tabla 6:** Potenciales estándar de reducción para las diferentes especies de cobre

Especie	$E^0$ (V)
$\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$	+ 0.52
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$	+0.34
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	+0.16

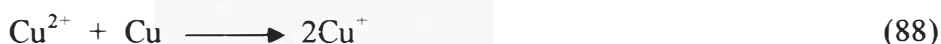
Durante el equilibrio en una solución de sulfato de cobre saturado con  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  los potenciales de todas las reacciones son idénticos e iguales a +0.136 V. Si el equilibrio antes mencionado existe, durante la electrólisis los siguientes procesos son posibles en el cátodo:



Con el paso de dos Faradays los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  son convertidos en cobre metálico como resultado del primer y segundo procesos.

Durante la electrólisis sin embargo, el equilibrio puede ser destruido por las siguientes razones:

1.- Con el aumento de la temperatura la concentración de  $\text{Cu}^+$  disminuye mas allá del límite correspondiente al equilibrio (ecuación 80).



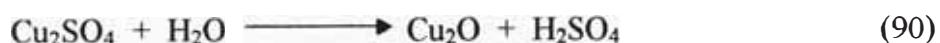
Desde que la constante de equilibrio  $K = \frac{(\text{Cu}^+)^2}{(\text{Cu}^{2+})}$  disminuye.

2.- Los iones de  $\text{Cu}^+$  desaparecerán como resultado de las reacciones químicas:

- La oxidación de iones de cobre monovalente en solución ácida.



- Hidrólisis en solución neutral



Ambas reacciones son indeseables, debido a que la disminución en la concentración de  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ , conduce a la descomposición del equilibrio, lo cual a su vez de nuevo da origen a la reacción  $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu} = 2\text{Cu}^+$ . Esto lleva a un gasto improductivo de cobre metálico y a un aumento en el  $\text{CuSO}_4$  contenido en el electrolito.

A fin de que la formación de cobre monovalente no deba ser demasiado grande, la temperatura del electrolito tiene que ser conservada a un nivel óptimo específico, ya que los procesos químicos se aceleran con el aumento de la temperatura. Cuando la concentración de  $\text{Cu}^+$  en el cátodo disminuye mas allá del límite correspondiente al equilibrio, la reacción (83):



ocurrirá independientemente.

Desde que una parte de la corriente eléctrica es usada en esta reacción su grado de utilización disminuye por la reducción que se da. En la refinación electrolítica del cobre el grado de utilización de la corriente es uno de los más importantes índices técnicos y económicos de la operación en este tipo de plantas.

Las siguientes reacciones electroquímicas son posibles en el ánodo



Como se menciona, la concentración de iones  $\text{Cu}^+$  disminuye, y el equilibrio es por lo tanto restablecido a través de la segunda reacción, como resultado la disolución del cobre del ánodo excede la migración del  $\text{Cu}^{2+}$  al cátodo. Esta es una de las razones del enriquecimiento constante de la solución con cobre y la disminución en el contenido de ácido sulfúrico.

Ha sido descubierto que se forma más  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  en el ánodo del que debe corresponder al equilibrio, y por lo tanto el  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  en la capa del electrolito adyacente al ánodo se descompone de acuerdo a la reacción:



De esa manera se obtiene finos cristales de cobre metálico y estos son depositados en el fondo del baño junto con el lodo.

En las soluciones ácidas transcurre también la reacción de disolución directa del cobre metálico en presencia del oxígeno atmosférico. De acuerdo a la reacción:



La disolución directa del cobre ocurre principalmente cerca de la superficie del electrolito donde este último tiene contacto con el aire atmosférico. Esto puede dar lugar a la corrosión de las orejas de los electrodos por lo que en la práctica industrial se suele controlar el nivel de electrolito en las celdas.

#### **f) Corrosión anódica**

Durante la refinación electrolítica del cobre el proceso envuelve la disolución del ánodo de cobre para formar cationes. Todo el ánodo no se disuelve, mas bien la parte insoluble permanece ya sea en forma de una masa suelta, o en la forma de cristales individuales en el electrodo o en el fondo del baño. Cuanto mas elevado el contenido de oxígeno del cobre anódico, o cuanto mas porosa es su estructura, originarán una mayor cantidad de residuos de cobre que permanece después de la disolución.

La disolución incompleta del ánodo conduce a contactos pobres y al aumento de resistencia eléctrica. Además el proceso es complicado por el hecho de que el cobre forma iones de dos valencias, y durante la polarización anódica los metales que son capaces de dar iones con diferentes valencias actúan como aleaciones de metales con diferentes potenciales.

En la refinación del cobre nos encontramos con ánodos consistentes no en cobre puro, sino en una aleación de cobre con otros metales, aunque las cantidades de estos últimos sean usualmente pequeños. A bajas densidades de corriente los metales con potenciales mas negativos, mayormente pasan a la solución. Con altas densidades de corriente los metales con potenciales más positivos también se disuelven. A parte de la densidad de corriente el proceso de electrólisis es también afectado significativamente por la composición del electrolito.

Durante la electrólisis parte de la corriente es consumida en la disolución del metal y parte en la descarga de los aniones. Hay casos en donde el ánodo no se disuelve por completo y la corriente eléctrica es consumida enteramente en la descarga de los aniones. Este efecto se hace llamar pasivación.

La pasivación es característica constante de los metales, el mismo metal puede ser activo bajo ciertas condiciones y pasivo bajo otras.

El cobre no pertenece a aquellos metales que cambian en gran proporción sus propiedades como resultado del tratamiento químico o electroquímico, pero el efecto de pasivación no se manifiesta por si mismo en los ánodos de cobre. La composición

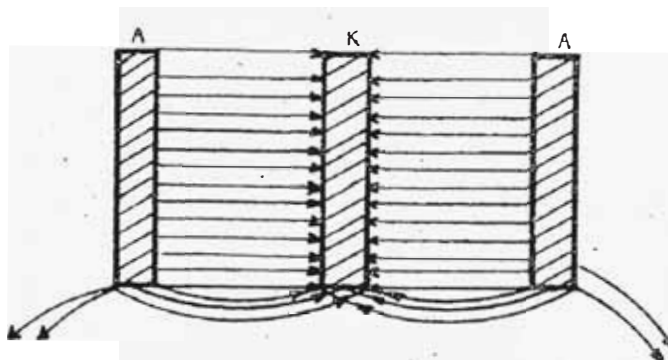
química de los ánodos es también motivo para la pasivación. La experiencia en la operación de plantas donde el ánodo de cobre contiene, además de las impurezas usuales, elementos del grupo del platino, muestra que los ánodos exhiben pasivación en densidades de corriente de casi  $A/m^2$  y mas. Los contenidos elevados de estaño y plomo llevan a la pasivación de los ánodos. Un alto contenido de sulfato de níquel en el electrolito tiene también un gran aumento de la pasivación.

Además de los efectos especiales de la disolución no uniforme de los ánodos, ocasionados por la pasivación de secciones individuales durante la electrólisis de cobre; hay también una irregularidad general en los procesos en el ánodo y en el cátodo.

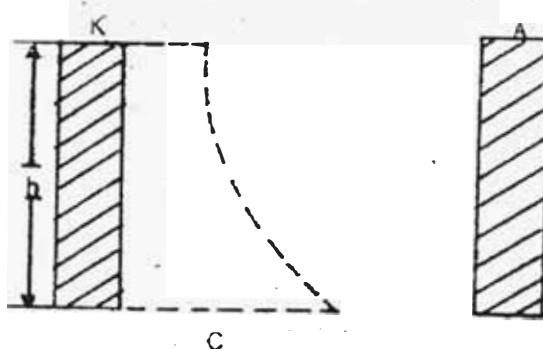
Durante la electrólisis las líneas del campo eléctrico están distribuidas desigualmente por todas las partes del volumen del electrolito. La concentración de las líneas de campo depende de la resistencia óhmica del electrolito en las varias secciones del baño (la distancia entre las secciones individuales ánodo-cátodo). El número de líneas de campo que llegan por unidad superficial a los filos del cátodo es siempre mas grande que el número presentado por unidad superficial en otras partes del cátodo. Consecuentemente mas cobre es depositado en los bordes del cátodo que en el medio. Para llevar a cabo una distribución mas uniforme de las líneas de campo (y consecuentemente una deposición mas uniforme del cobre) el cátodo está hecho mas grande (en ancho y largo) que el ánodo.

La concentración de  $CuSO_4$  es desigual a lo largo de la sección vertical del baño; hay una capa ligera (con una concentración mas baja de  $CuSO_4$ ) en el fondo. La conductividad eléctrica del electrolito, por tanto difiere (la resistencia óhmica del electrolito entre el ánodo y el cátodo es mas alta en la parte superior que en la mas baja). Las líneas del campo son distribuidas en relación a la distribución de la resistencia óhmica. Como resultado de su distribución no uniforme la mayoría del cobre es depositado en la parte mas baja del cátodo que en la superior. La deposición no uniforme es también promovida por la diferencia en las temperaturas; la temperatura del baño es un poco más alta en la capa inferior que en la capa superior, ya que el electrolito caliente viene desde el fondo. [05]





**Figura 46** Dirección de las líneas de campo en el electrolito



**Figura 47:** Variación de la concentración del  $\text{CuSO}_4$  en el cátodo con relación a la altura del baño.  
 $K = \text{Cátodo}$ ,  $A = \text{Anodo}$ ,  $C = \text{Concentración de } \text{CuSO}_4$

Para nivelar la concentración de sulfato de cobre y la temperatura en todo el volumen del electrolito en el baño, se toma medidas para mantener la circulación tan alta como sea posible sin llegar a pasar el límite donde el lodo que asienta en el fondo del baño es perturbado.

El depósito catódico está caracterizado por el tamaño de los cristales y por la fuerza del enlace entre ellos. El tamaño de los cristales depende en el grado de formación de los centros de cristalización y el grado de crecimiento de los cristales. Estas cantidades son inversamente proporcionales a cada uno de ellos y, con una idéntica densidad de corriente son diferentes para metales distintos. Sin embargo, en todos los metales el grado de formación de los centros de cristalización aumenta con el incremento en la densidad de corriente, durante la electrólisis, y el crecimiento de cada cristal es retardado. Para obtener depósitos de cátodos uniformes, es necesario que el grado de formación de los centros de cristalización sea alto; y consecuentemente el crecimiento de los cristales sea lento.

El cobre pertenece a aquellos metales donde el grado de formación de los centros de cristalización es comparativamente bajo. El incremento de la densidad de corriente, ha sido usada durante la electrólisis de cobre. Sin embargo un aumento en la densidad de

corriente es útil solamente en un cierto límite, sobre el cual el electrodo cerca al cátodo disminuirá grandemente en sus iones de cobre debido a la intensa deposición del cobre, y la resistencia óhmica en los huecos del cátodo diferirá grandemente de la resistencia en las protuberancias. Esto llevará a una deposición mas diversa del cobre y, consecuentemente, al aumento de los rechazos del cátodo por su mala calidad.

Para obtener un depósito uniforme a altas densidades de corriente es necesario aumentar el  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , el ácido sulfúrico contenido en el electrolito, el flujo de circulación y la temperatura, pero solamente hasta ciertos límites. Si la temperatura es demasiada alta la formación de los centros de cristalización, disminuye y el crecimiento de los cristales aumenta, esto conduce a una estructura de depósito débil. Si la concentración de sulfato de cobre en la solución es demasiado elevada la disolución de los ánodos es menos uniforme; el borde del ánodo se disuelve mas rápido que la parte central debido a la alta concentración de las líneas de campo (figura 46).

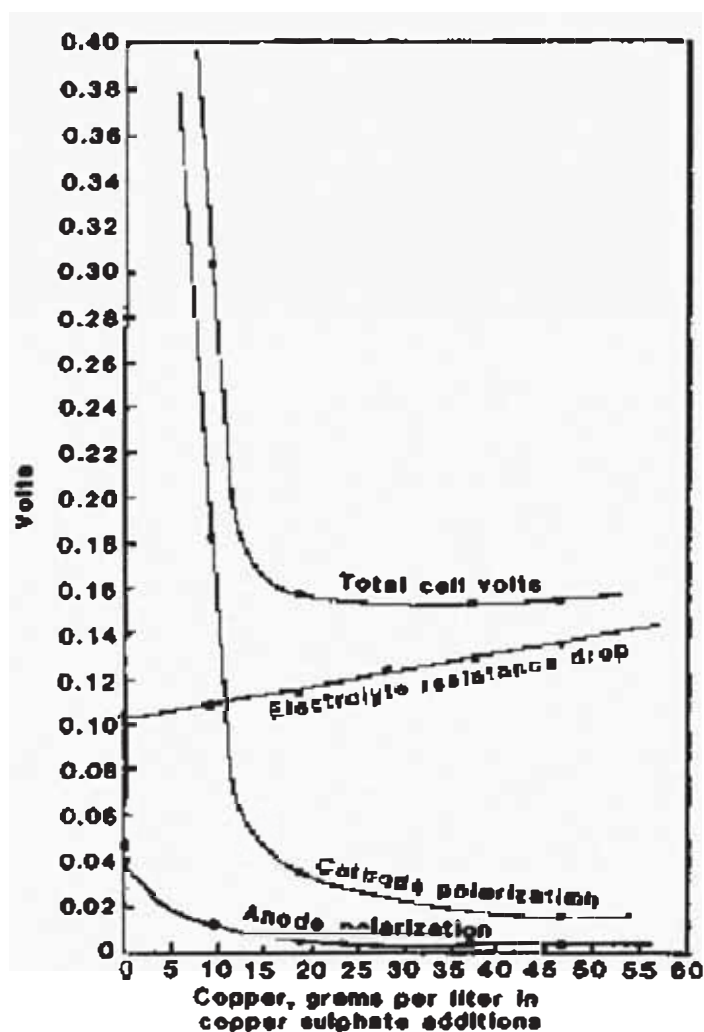


Figura 48: Efectos de la concentración del cobre en la celda de voltaje durante la electrorefinación.

Aparte de ello, los ánodos también se disuelven sin uniformidad dentro del medio, esto es debido al contenido de impurezas pobremente conductoras o débilmente solubles ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuS}$ , etc.). Como resultado de esto, el ánodo se disuelve tan rápido en puntos individuales que se forman agujeros y los pedazos de cobre empiezan a caer.

### **g) Comportamiento de las impurezas en la electrodeposición**

Los ánodos, por ser impuros, contienen una pequeña cantidad de varias impurezas, la acumulación de éstas en el electrolito puede causar serias complicaciones en el proceso de la electrolisis. Las impurezas pueden ser divididas en tres grupos de acuerdo a sus comportamientos en el proceso de electrólisis.

**Primer grupo:** Las impurezas de este primer grupo los constituyen los metales que son más electronegativos que el cobre y que pasan completamente a la solución. Se incluyen en este grupo al zinc, níquel, cobalto y hierro.

Estos metales pasan dentro de la solución y se acumulan en el electrolito. Asimismo, debido a su elevada electronegatividad (mayor que la del cobre todavía) estos metales no serán depositados en el cátodo, aun cuando el electrolito contenga una considerable cantidad de ellos. Algunas veces, cantidades pequeñas de hierro y de níquel (0.001-0.005%), aparecen en el cátodo de cobre. Esto es inexplicable por el hecho de que los sulfatos de hierro y níquel aparecen como consecuencia de inclusiones de electrolito en los poros y cavidades intercristalinas, o por causa del mal lavado de los cátodos.

El níquel, el hierro y el zinc contenidos en el electrolito en comparativamente grandes cantidades no afectan la composición de los cátodos pero puede elevar desfavorablemente sus efectos en la electrólisis del cobre.

Entre estos efectos están:

- La reducción de la solubilidad del  $\text{CuSO}_4$ , produciendo sobresaturación y formación de cristales que podrían separarse.
- Se incrementa la resistencia óhmica del electrolito, aumentando el consumo de electricidad. Este consumo se debe al cambio de valencia de los iones hierro entre el cátodo y ánodo en la solución (de divalente a trivalente y viceversa), produciendo en ello el decaimiento de la eficiencia de la corriente.

En la práctica es necesario esforzarse para asegurarse que el electrolito contenga la menor cantidad de metales del primer grupo como sea posible.

**Segundo grupo:** Estos metales son a su vez más electronegativos que el cobre, donde incluyen: el oro, la plata, selenio y telurio. Estos metales tienen la particularidad de pasar casi completamente hacia el lodo anódico sin disolverse en la solución de ácido sulfúrico.

Por ejemplo, cuando los ánodos contienen una gran cantidad de plata algo de este metal puede pasar a la solución en la forma de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Para prevenir la acumulación de plata en el electrolito se debe precipitar en los lodos por adición de iones cloruro  $\text{Cl}^-$ .



El oro no llega a disolverse en el electrolito y debe ser completamente depositado en el lodo. Pero, en la práctica ambos metales, oro y plata consiguen migrar parcialmente hacia el cátodo de cobre. Esto por oclusión mecánica de partículas de lodo en la superficie del cátodo. El paso de oro y plata hacia el cátodo es mayor, cuando la rugosidad de la superficie del cátodo es mayor.

**Tercer grupo:** Pertenecen a este grupo, las impurezas que tienen potencial similar al cobre e incluyen el antimonio bismuto y arsénico. Estas impurezas son las más dañinas, desde que ellos pasan a la solución, desde que ellos pasan a la solución cuando el ánodo se disuelve, en gran parte permanecen en solución y pueden ser depositados en el cátodo junto con cobre bajo condiciones determinadas. La presencia de pequeñas cantidades de arsénico, antimonio y bismuto en el cátodo de cobre, fomentan a la reducción de sus cualidades más importantes (conductibilidad eléctrica, ductibilidad, maleabilidad, etc) y los hacen más frágiles produciéndose agrietamientos.

Cuando el arsénico se encuentra disuelto en el electrolito, está presente como el anión  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Cuando el electrolito no contiene antimonio ni bismuto, el anión de arsénico no presenta un apreciable efecto en el proceso de electrólisis; pero si el antimonio y el bismuto están presentes en la solución. El arsénico puede formar con ellos el compuesto insoluble  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$  y  $\text{SbAsO}_4$ . Los cuales son separados del electrolito en forma de finas partículas formando lodos flotantes. Este lodo se adhiere al cátodo y los contamina.

Para prevenir la deposición del antimonio arsénico y bismuto en el cátodo, es necesario mantener su contenido en el electrolito tan bajo como sea posible, y para ello se debe mantener una alta concentración de ácido sulfúrico en el electrolito (el incremento de la concentración de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  hace decaer la concentración de  $\text{Sn}^{3+}$  y  $\text{Bi}^{3+}$ ). Asimismo se debe mantener una concentración suficiente de iones  $\text{Cl}^-$  en el electrolito

esto ayuda al paso de arsénico y antimonio dentro del lodo como resultado de la formación de cloruros insolubles.

La relación molar  $As/(Sb + Bi)$  debe también de controlarse siendo beneficioso mantener siempre un contenido alto de arsénico para evitar la formación de lodo flotante.

Otras impurezas que pueden estar presentes en los electrodos de cobre se mencionan:

a) Oxígeno.- El cobre bruto contiene oxígeno presentándose como  $Cu_2O$  y alcanza niveles hasta de un 6% en el cobre refinado el contenido de  $Cu_2O$  es reducido hasta 0.5%; el oxígeno afecta la conductividad eléctrica del cobre.

b) Azufre.- Se presenta en el cobre en forma de  $Cu_2S$ , si contiene 0.25% de azufre el cobre todavía es maleable; si el contenido de azufre es igual al 0.5% el cobre se vuelve frágil en frío. Si el cobre contiene 0.1% de azufre, se agrieta durante el laminado y en la flexión se triza.

## CONCLUSIONES

- El empleo de un sistema de refinación electrolítica de manera adecuada y responsable, favorece a la obtención y purificación de metales con alta pureza (99.995), y cuya ventaja principal esta en reducir los costos de producción frente al proceso químico de refinación.
- Para llevar a cabo el proceso electrorefinación, se debe aplicar un potencial externo, de modo que sea capaz de vencer los sobrepotenciales adversos al proceso tales como la caída de potencial del electrolito, los sobrepotenciales anódicos y catódicos, caída de potencial en los contactos y metales, el sobrepotencial de cristalización, etc. Asegurando de esa manera, la obtención de metales puros con la mayor eficiencia posible.
- La importancia en la aplicación de parámetros externos al sistema de electrorefinación (en el caso del oro: agitación, temperatura, cantidad de electrolito) obedece a la necesidad de establecer una eficiencia constante en el proceso, de modo que dicho proceso sea lo mas rentable posible. Se evita de esa manera efectos indeseables que contaminan el producto tales como la reducción de la conductividad, envenenamiento y pasivación de los electrodos así como la disminución de la densidad de corriente.
- El uso de aditivos orgánicos, (para el caso del cobre) tiene una importancia considerable dentro del proceso, porque ayuda a regular el crecimiento cristalino del depósito, evitando de esa manera la formación de cristales desordenados o dendritas afectando en ello a la presentación del producto.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[01] "Electroquímica Moderna, Vol. 2"

J. OM. Bockris, A. K. N. Reddy, Editorial Reverté, Barcelona – España, 1980, pág. 1237 - 1286

[02] "Tecnologías de refinación de los metales preciosos", 1era Edición

M. Sc. Ing. Vladimir A. Arias Arce, Lima – Peru, 1996, pág. 43 – 79.

[03] "Metalurgia del cobre"

J. Rivera, M. Arenas, Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica, Arequipa - Perú, 1989, sección 4-1 a 4-33

[04] "Metalurgia del oro, Vol 2, 1era edición"

Fidel Sergio Misari Ch, Centro de Estudios y promoción en ciencias de la Tierra CEPECT, Edición Juan Antonio Franco Jiménez, Lima – Peru, 1993, pág. 271 - 275

[05] "Aqueous speciation of sulfuric acid cupric sulfate solutions"

J. M. Casas, F. Alvarez, L. Cifuentes"

Chemical Engineering Science Nro 55

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Chile, Beauchef 861, Santiago, Chile, Departamento de Ingeniería de Minas, Universidad de Chile, Avda Tupper 2069, Santiago, Chile

Received 10 February 2000; accepted 25 August 2000, pág. 6226 – 6233.

[06] "Copper Refining Electrolysis at High Current Densities"

Sebahattin Gürmen, Gökhan Orhan, Cüneyt Arslan, and Servet Timur

Metallurgical and Materials Engineering Department, Chemistry & Metallurgy Faculty, Istanbul Technical University, 34469 Maslak, Istanbul, Turkey

(Received 14 January 2004), pág. 42 - 44.



- [07] “Eletrorrecuração do Ouro a partir de soluçoes diluidas”  
Luis, Alberto Dantas Barbosa CETEM/MCT, Luis Gonzaga Santos Sobral  
CETEM/MCT, Achilles Junqueira Bourdot Dutra COPPE/UFRJ, 2002, pág. 181 –  
183
- [08] “Refino de Ouro”  
Juliano Peres Barboza CETEM/MCT, 2002, pág. 157 – 167.
- [09] “Fundamentals of electrochemical deposition”  
Milan Paunivoc, Mordechay Schlesinger, Electrochemical Society series.  
Pennington, New Jersey – USA, 1998, pág. 213
- [10] “Un primer curso de Ingeniería Electroquímica”  
Frank Walsh  
ISBN 84-95015-52-8  
Imprenta Gamma San Vicente Alicante 2000, pág. 115 – 128.
- [11] “Gold, Recovery, Properties and Applications”  
Edmund M. Wise  
Princeton New Cork, 1964, pág. 227.
- [12] “Un Primer Curso de Procesos Electródicos”  
Derek Pletcher  
ISBN 0 9517307 1 1  
The Electrochemical Consultancy 16, Queens, Romsey 1991, pág. 211 - 221
- [13] ”A Study of certain Problems Associated with the Electrolytic Refining of Gold”  
Schalch, E; Nicol, M.J, Gold Bulletin, nº 4, II, 1978, pág. 117 - 123.
- [14] ”The Anodic Behaviour of Gold, Part 1: Oxidation in acidic solutions”,  
Michael J. Nicol, M.J, Gold Bulletin, nº 2, III, 1980, pág. 46 - 55.

- [15] “The Effect of some Organic Additives upon Copper Electrowinning from Sulphate Electrolytes”  
Liana Muresan, Simona Varvara, Georges Maurin, Sorin Dorneanu  
Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Department of Physical Chemistry,  
“Babes-Bolyai”  
University, str. Arany J. no. 11, 3400 Cluj-Napoca, Romania  
Universite Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Physique des Liquides et  
Electrochimie  
Received 3 February 1999; accepted 20 September 1999, pág. 165-169
- [16] “Electrorefining and Electrowinning”  
<http://www.bookrags.com/research/electrorefining-and-electrowinning-woc/>
- [17] “Fundamentos de electroquímica”  
<http://wwwprof.uniandes.edu.co/~infquimi/ANALISIS/electroquimica/electroquimica.htm#Fundamentos>
- [18] “Silver electrolysis method in Moebius cells”  
US Patent Issued on April 15, 1997  
<http://www.patentstorm.us/patents/5620586-description.html>
- [19] “Process for recovering silver, copper and stainless steel from silver brazed stainless steel sections”  
United States Patent 4,090,935, Dunning, Jr. , et al., May 23, 1978  
<http://www.metalpass.com/patent/patent.aspx?pid=11865>
- [20] “Physics of Seament Electroaccretion”  
[http://www.stanford.edu/~erlee/seament/sm\\_phys.htm](http://www.stanford.edu/~erlee/seament/sm_phys.htm)
- [21] “Introducción a la hidrometalurgia”  
<http://www.metalurgia.uda.cl/apuntes/caceres/cursohidrometalurgia/Hidrometalurgia.pdf>, pág. 104 - 135.