

**IMPLEMENTACIÓN DE UN REACTOR ELECTROLÍTICO CON ELECTRODO DE
CILINDRO ROTATORIO PARA LA REMOCIÓN DE Cu(II) EN MEDIO ÁCIDO**

**LUIS GUILLERMO RODRÍGUEZ SALCEDO
MIGUEL ANGEL RODRÍGUEZ COLMENARES**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

**IMPLEMENTACIÓN DE UN REACTOR ELECTROLÍTICO CON ELECTRODO DE
CILINDRO ROTATORIO PARA LA REMOCIÓN DE Cu(II) EN MEDIO ÁCIDO**

LUIS GUILLERMO RODRÍGUEZ SALCEDO

MIGUEL ANGEL RODRÍGUEZ COLMENARES

**Trabajo de grado, presentado como requisito para optar el título de Ingeniero
Químico**

DIRECTORES

Mg. JULIO ELÍAS PEDRAZA ROSAS

Dr. JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2010

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Julio Elías Pedraza Rosas, director principal de este proyecto, por su invaluable colaboración y guía.

Al profesor Julio Andrés Pedraza Avella, director alterno de este proyecto, por sus valiosos aportes.

Al profesor Dionisio Laverde Cataño, por su infaltable colaboración y por ser el enlace con el Grupo de investigación en corrosión (GIC).

Al Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente (GIMBA).

A Ambrosio Carrillo, técnico del laboratorio de Corrosión, de la escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de Materiales.

A la Universidad Industrial de Santander, por ser nuestra alma mater y formadora de conocimiento.

Al magister Hugo Estupiñan, quien nos guió en las pruebas de voltametría cíclica en el GIC.

Al magister Prospero Acevedo, por sus aportes y disponibilidad.

Al químico Arley Villamizar, coordinador del laboratorio GIMBA, por su colaboración y excelente profesionalismo.

Al doctor Darío Peña, director del GIC, por permitirnos trabajar en los laboratorios y aportar su valioso conocimiento al desarrollo del proyecto.

Al ingeniero Gustavo Martínez, director ejecutivo del CDP de joyería, por permitirnos el enlace con el taller de refinación de oro.

CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	2
2.1 Fundamentos teóricos de electrólisis	2
2.1.1 Leyes de Faraday	2
2.1.2 Eficiencia de corriente	3
2.1.3 Electroprecipitación de cobre	3
2.2 Remoción de metales pesados de efluentes contaminados, mediante el uso de un reactor electrolítico con electrodo de cilindro rotatorio	6
2.2.1 Transferencia de cantidad de movimiento en el reactor de electrodo de cilindro rotatorio	7
2.2.2 Transferencia de masa en el reactor de electrodo de cilindro rotatorio	8
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	9
3.1 Equipos, materiales y reactivos	9
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	9
3.2.1 Soluciones electrolíticas de trabajo	10
3.2.1.1 Toma de muestras y caracterización de los efluentes reales	10
3.2.1.2 Preparación de la solución sintética de trabajo	11
3.2.1.3 Análisis químico de las soluciones de trabajo	11
3.2.2 Determinación de parámetros físicos básicos del efluente	11
3.2.3 Caracterización electroquímica del sistema catódico	12
3.2.4 Pruebas preliminares de recuperación electrolítica de cobre	12
3.2.5 Implementación del reactor de electrodo de cilindro rotatorio	14
3.2.5.1 Puesta en marcha del reactor	14
3.2.5.2 Ensayos experimentales con solución sintética	15
3.2.5.3 Ensayos experimentales con solución real	16

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	16
4.1 Determinación de parámetros físicos básicos del efluente	16
4.1.1 Densidad y viscosidad de la solución sintética	16
4.1.2 Cálculo del número de Reynolds	17
4.1.3 Determinación de la conductividad	17
4.2 Caracterización electroquímica del sistema catódico	18
4.2.1 Voltametría cíclica	18
4.2.2 Propuesta del sistema catódico	21
4.3 Pruebas preliminares de recuperación electrolítica de cobre	21
4.4 Implementación del reactor RCE en la recuperación electrolítica de cobre	23
4.4.1 Geometría, construcción y montaje	23
4.4.2 Ensayos experimentales con solución sintética	24
4.4.2.1 Tiempo experimental de electrólisis	24
4.4.2.2 Selección del material anódico	24
4.4.2.3 Determinación del voltaje de electrólisis	25
4.4.2.4 Determinación del número de cátodos	26
4.4.2.5 Determinación de la velocidad de agitación	26
4.4.2.6 Disposición del electrodo de cilindro rotatorio como ánodo o cátodo	28
4.4.3 Ensayos experimentales con solución real	29
4.4.3.1 Configuración entre ánodos y cátodos	29
4.4.3.2 Ensayos experimentales con el tiempo teórico de electrólisis	30
4.4.3.3 Resultados comparativos entre la solución sintética y el efluente real	31
4.4.3.4 Implementación de un reactor de electrodo de cilindro rotatorio	31
5 CONCLUSIONES	33
6 RECOMENDACIONES	34
7 BIBLIOGRAFÍA	35
8 ANEXOS	31

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema, reactor de electrodo de cilindro rotatorio.	7
Figura 2. Perfiles de velocidad de un electrodo de cilindro rotatorio.	8
Figura 3. Flujo de masa desde el seno de la disolución, hasta la superficie del electrodo.	8
Figura 4. Metodología experimental	10
Figura 5. Sistema experimental	15
Figura 6. Esfuerzo de corte vs rapidez de deformación	16
Figura 7. Viscosidad vs rapidez de deformación	16
Figura 8. Voltagramas para el electrodo de trabajo de Acero 316	18
Figura 9. Voltagrama del segundo ciclo (curva 2), con electrodo de trabajo de Acero 316	19
Figura 10. Voltagramas para el electrodo de trabajo de grafito	19
Figura 11. Voltagrama del segundo ciclo (curva 2), con electrodo de trabajo de grafito	19
Figura 12. Voltagrama para el electrodo de trabajo de Acero 1020	20
Figura 13. Densidad de corriente Vs tiempo de electrólisis a diferentes voltajes de experimentación	22
Figura 14 Esquema y dimensiones del electrodo de cilindro rotatorio	23
Figura 15 Esquema y dimensiones de la tapa del RCE	23
Figura 16. Esquema del colector de corriente	24

Figura 17. Fotografía del reactor de electrodo de cilindro rotatorio	24
Figura 18. Variación de densidad de corriente en función del tiempo de electrólisis, a 1,5 y 2V	25
Figura 19. Porcentaje de recuperación de cobre en función del voltaje a 1,5 y 2V	25
Figura 20. Variación de densidad de corriente en función del tiempo de electrólisis, con 2 y 4 cátodos.	26
Figura 21. Porcentaje de recuperación de cobre en función del número de cátodos, con 2 y 4 cátodos.	26
Figura 22. Variación de densidad de corriente en función del tiempo de electrólisis, a 300, 400 y 500rpm	27
Figura 23. Porcentaje de recuperación de cobre en función de la velocidad de agitación, a 300, 400 y 500rpm.	27
Figura 24. Variación de densidad de corriente en función del tiempo de electrólisis, con disposiciones del cilindro rotatorio como ánodo o cátodo.	28
Figura 25. Porcentaje de recuperación de cobre en función de las diferentes disposiciones del cilindro rotatorio como ánodo o cátodo.	28
Figura 26. Variación de densidad de corriente en función del tiempo de electrólisis con disposiciones del cilindro rotatorio como ánodo o cátodo.	30
Figura 27. Porcentaje de recuperación de cobre en función de las diferentes disposiciones del cilindro rotatorio como ánodo o cátodo.	30
Figura 28. Porcentaje de recuperación de cobre en función de las diferentes disposiciones del cilindro rotatorio como sistema anódico o catódico en solución sintética y efluente real.	31
Figura 29. Fotografía de a) 4 láminas utilizadas como cátodo y b) cobre recuperado en el reactor de electrodo de cilindro rotatorio	32

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Dimensiones del RCE con capacidad volumétrica de 100ml de reacción	14
Tabla 2. Resumen de las características electroquímicas de los tres materiales de experimentación.	21
Tabla 3. Resultados de pruebas de electrolisis en el reactor RCE a dos valores de voltaje.	25
Tabla 4. Resultados de pruebas de electrólisis en el reactor RCE con dos diferentes números de electrodos.	26
Tabla 5. Resultados de pruebas de electrólisis en el reactor RCE con tres velocidades de agitación.	27
Tabla 6. Resultados de pruebas de electrólisis en el reactor RCE con las dos configuraciones del electrodo de cilindro rotatorio.	28
Tabla 7. Resultados de pruebas de electrólisis en el reactor RCE con las dos configuraciones del electrodo de cilindro rotatorio.	29

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. Mecanismo general de depósito de metales	38
Anexo 2. Variables que afectan la electrodeposición	39
Anexo 3. Material fotográfico, pruebas de voltametría cíclica	40
Anexo 4. Partes del colector de corriente para el cilindro rotatorio	41
Anexo 5. Montaje del reactor de electrodo de cilindro rotatorio	42
Anexo 6. Cobre recuperado después de la electrólisis con el RCE	43
Anexo 7. Partes diseñadas del reactor RCE simuladas en SOLID WORK 3D	43
Anexo 8. Resultados de las pruebas de conductividad	44
Anexo 9. Resultados de pruebas de viscosidad	45
Anexo 10. Resultados de las pruebas de electrólisis en una celda rectangular	46
Anexo 11. Pruebas para la implementación del reactor de electrodo de cilindro rotatorio	48

RESUMEN

TITULO

IMPLEMENTACIÓN DE UN REACTOR ELECTROLÍTICO CON ELECTRODO DE CILINDRO ROTATORIO PARA LA REMOCIÓN DE Cu(II) EN MEDIO ACIDO*

AUTORES: RODRÍGUEZ. Luis Guillermo, RODRÍGUEZ Miguel Ángel**

PALABRAS CLAVES. Reactor de cilindro rotatorio, Materiales catódicos, Electrodeposición de metales, Solución sintética con cobre.

DESCRIPCIÓN

El grupo de investigación GIMBA, se ha propuesto aplicar técnicas electroquímicas para la remoción de metales en efluentes contaminados, que indiscriminadamente son arrojados a las alcantarillas sin ningún tratamiento previo, además de arrojar dinero en forma de metal, se está haciendo un grave daño al medio ambiente.

En Bucaramanga, talleres de refinación de oro desechan grandes cantidades de agua contaminada con cobre, situación que afecta la salud de la población y perjudica la potabilización del agua.

El objetivo principal del proyecto fue construir e implementar un reactor electrolítico con electrodo de cilindro rotatorio (RCE), con la función específica de recuperar el Cu(II) desde una solución tipo de un taller de refinación de oro que funciona en Bucaramanga.

El proyecto se desarrolló en 5 etapas; 1) caracterización y preparación de las soluciones de trabajo, 2) determinación de algunos parámetros físicos requeridos para la implementación del sistema electrolítico, 3) caracterización electroquímica del sistema catódico para seleccionar el material de elaboración del cátodo, 4) pruebas preliminares de electrólisis, 5) implementación del reactor RCE en la recuperación electrolítica del cobre.

Experimentalmente se comprobó que con la implementación del reactor de cilindro rotatorio utilizado en este trabajo se pudo recuperar un alto porcentaje de cobre, del orden de 70%, desde los efluentes reales de una refinadora artesanal de oro que funciona en Bucaramanga, sin afectarse la integridad de los ánodos en estos sistemas altamente corrosivos con ácido nítrico.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Ingeniería Química, Directores. Mg. JULIO ELÍAS PEDRAZA ROSAS, Dr. JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA

ABSTRACT

TITLE

IMPLEMENTATION OF A ROTATING CYLINDER ELECTROLYTIC REACTOR THE REMOVAL OF Cu(II) IN ACIDIC MEDIA*

AUTHORS: RODRÍGUEZ. Luis Guillermo, RODRÍGUEZ Miguel Ángel**

KEYWORDS:

Rotating Cylinder reactor, Cathodic materials, metal electrodeposition, Diluted acidic solutions.

DESCRIPTION

The GIMBA research group has proposed to apply electrochemical techniques for stripping metal in contaminated effluents that are thrown indiscriminately to sewers without a previous treatment. Besides of throwing money in coins way, it's doing several harm to Nature.

In Bucaramanga, gold refining workshops discard significant amounts of copper contaminated water, affecting the health in people and bringing about damage on the water potabilisation.

The main objective with the project was to build and implement an electrolytic reactor with rotating cylinder electrode (RCE) with the specific function of recover Cu (II), since a typical solution from a gold refining workshop operating in Bucaramanga.

The Project was developed in 5 stages: 1) characterization and preparation of work solutions. 2) To determine some physics parameters to implement the electrolytic system. 3) Electrochemical characterization of cathode system to select the material for making cathodes. 4) Electrolysis pre-testing. 5) To implement the RCE reactor in electrolytic copper recovery.

By experiments was verified that using a rotating cylinder reactor, it could be recovered a big percentage of copper about 70%, from real effluents in a craft refining workshop located in Bucaramanga. It did not affect the integrity of the anodes in these kinds of systems, which are highly corrosives with nitric acid.

***Degree Work**

****Faculty of Physic Chemical Engineerings, Chemical Engineering. Advisors: **Mg. JULIO ELÍAS PEDRAZA ROSAS, Dr. JULIO ANDRÉS PEDRAZA AVELLA**

1. INTRODUCCIÓN

Los efluentes procedentes de industrias mineras, de recubrimientos metálicos, de fundición y de refinación de oro, contaminan el agua con diversos metales y otras especies químicas. En Bucaramanga este problema se ha agudizado de manera alarmante, debido a la descarga que se hace a la red de alcantarillado, ya que en la mayoría de las ocasiones, la concentración de metales sobrepasa el valor permitido por las normas.

La refinación química es la purificación del oro, en el cual se retiran los metales que contaminan el metal precioso. Este proceso inicia con la etapa de encuarte, en la cual se funden tres partes de cobre por una de oro, produciendo una aleación, que luego de aumentar su área superficial en láminas, es sumergida en una solución de ácido nítrico en exceso, el cual disuelve todos los metales que se encuentran aleados, sin afectar al oro presente. De este proceso se obtiene como producto principal oro de alta pureza y además se originan dos corrientes residuales; una de vapores nitrosos generados durante el ataque químico de la aleación metálica y un residuo líquido de elevada acidez y con altas concentraciones de metales pesados, que exceden los límites máximos permisibles por la normatividad ambiental colombiana, expuesta en el decreto 1594 de 1984 ^[1].

Según la literatura técnica consultada, la construcción e implementación de un reactor de electrólisis con electrodo de cilindro rotatorio (RCE, *Rotating Cylinder Electrode*), es una alternativa conveniente para la recuperación de cobre en estos tipos de efluentes ^[2,6]. Es así, que el objetivo de este proyecto fue el de implementar a nivel de laboratorio, un reactor de electroprecipitación tipo RCE, con las condiciones necesarias para recuperar la mayor cantidad de este metal, de una solución sintética preparada a partir de un efluente real, procedente del proceso de refinación de oro con ácido nítrico.

Para construir el reactor, inicialmente se determinaron la viscosidad, la densidad y la conductividad de una solución o efluente sintético, como parámetros básicos para la implementación del reactor. Se realizaron pruebas electroquímicas de Voltametría cíclica, para elegir el material catódico más apropiado, entre el Acero Inoxidable AISI-SAE 316, el Acero AISI-SAE 1020 y el grafito. Se efectuaron pruebas electrolíticas en una celda de sección rectangular de acrílico, utilizando como electrodos dos láminas de Acero Inoxidable AISI-SAE 316, con el fin de determinar experimentalmente el voltaje de electrorecuperación de cobre desde estos efluentes. Finalmente, se construyó e implementó el reactor de electrólisis con electrodo rotatorio, para verificar su funcionalidad en efluentes que contienen cobre, procedentes de la refinación de oro con ácido nítrico.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Fundamentos teóricos de electrólisis

2.1.1 Leyes de Faraday ^[3]. Las leyes de Faraday que gobiernan las reacciones electroquímicas son: **Primera Ley:** *"La masa de un elemento depositado en cualquiera de los electrodos durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de carga eléctrica que pasa a través del electrolito"*. **Segunda Ley:** *"Las masas de diferentes sustancias producidas por el paso de una corriente son directamente proporcionales a sus pesos equivalentes"*.

Estas dos leyes se refieren a las masas de sustancias depositadas en los electrodos de una celda durante la electrólisis y pueden resumirse en:

$$w_T = \frac{I * t * PM}{F * n}$$

Siendo w_T , los gramos teóricos de elemento depositado en un electrodo; PM , el peso molecular de la sustancia que se está depositando en g/mol; n , el estado de valencia de la sustancia que se deposita, adimensional; F , es la constante de

Faraday cuyo valor es 96500 culombios / eq-g; I, la intensidad de la corriente en amperios y t el tiempo de electrólisis en segundos.

2.1.2 Eficiencia de corriente ^[3]. El peso de material efectivamente depositado versus el que teóricamente debía haberse precipitado constituye el llamado factor de “*eficiencia de corriente*”, que se indica cómo “ η ”, expresado en porcentaje. En definitiva, la expresión que se deriva de las leyes de Faraday queda así:

$$w_R = \frac{I * t * PM}{F * n} * \eta$$

Donde, w_R , son los gramos reales del elemento depositado en el cátodo.

2.1.3 Electroprecipitación de cobre. Se han desarrollado diferentes técnicas de tratamiento de los vertimientos industriales para contrarrestar el impacto ambiental y al mismo tiempo recuperar los elementos valiosos. Algunas de las técnicas más comunes son: aglomeración (coagulación, floculación, precipitación), biológicas (lagunas de oxidación, lodos activados, etc.), filtración (al vacío, a presión y tecnología de membranas), de absorción y térmicas.

El tratamiento electrolítico, mejor conocido como electroprecipitación, surge como una de las mejores alternativas para el tratamiento de efluentes de tipo industrial debido a su versatilidad, áreas de operación pequeñas, y además no es necesario el uso de aditivos químicos para lograr la separación, ya que la energía eléctrica constituye el único reactivo utilizado ^[14].

Esta electroprecipitación, es la precipitación por reducción electrolítica para recuperar en forma pura y selectiva, metales que se encuentran en solución. Este proceso (**ver anexo1**). Consiste en recuperar un metal desde una solución debidamente acondicionada (electrolito) y depositarlo en un cátodo utilizando un proceso de electrólisis.

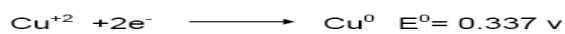
La celda consta de un ánodo insoluble y un cátodo sumergido en un electrolito, que están conectados a un generador de corriente eléctrica continua o fuente de voltaje. La corriente eléctrica, circula a través de la disolución (electrolito), entre el ánodo y el cátodo. De esta manera los iones del metal de interés (cationes) son atraídos por el cátodo y se depositan sobre el. Las impurezas pueden quedar disueltas en el electrolito o precipitan en forma de barros anódicos [3].

El fenómeno químico que puede presentarse en la electroobtención, es una reacción de reducción que se da por la presencia de un depósito metálico en el cátodo y una reacción de oxidación en el ánodo.

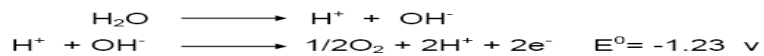
Este proceso se ve afectado por diferentes parámetros: diferencia de potencial, densidad de corriente, concentración inicial de metal en el electrolito, agitación, volumen de solución, pH, tiempo de residencia, distancia entre electrodos y tamaño de los electrodos como se puede observar en el **Anexo 2**.

Durante la electroobtención de cobre desde soluciones acuosas, se pueden presentar las siguientes reacciones principales [3]:

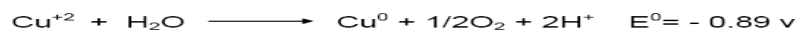
En el cátodo:



En el ánodo:



La reacción completa es la suma:



Este valor calculado (potencial teórico), se da en condiciones estándar, es decir a actividades unitarias. Para otras condiciones, hay que tener en cuenta algunos requerimientos como sobrepotencial y concentraciones de los reactivos.

El valor del potencial teórico de una reacción electroquímica, se obtiene aplicando la ecuación de Nernst.

$$E_{\text{Rxn teórico}} = E^0 - \left[\frac{RT}{nF} \right] * \text{Ln} \frac{(a_P)^x}{(a_R)^y}$$

Donde, E° : potencial estándar del sistema; T : temperatura en grados Kelvin; n : número de electrones transferidos; F : constante de Faraday; a_p : actividad de productos, en este caso de iones de H^+ ; a_R : actividad de reactivos, en este caso de iones Cu^{++} ; x, y : coeficientes de la ecuación electroquímica.

Tomando las concentraciones reales de un efluente de refinación de oro, estudiado por Africano C. [1], en donde se determinaron concentraciones de 30g/L de Cu^{++} (0.47 M) y 106 g/L de HNO_3 (2M), al aplicar la ecuación de Nernst, se obtiene:

$$E_{Rxn\ te\acute{o}rico} = -0.890 - 0.027 = -0.917 V$$

El potencial de reacción negativo, indica que la reacción debe proceder de derecha a izquierda; es decir, el cobre en lugar de precipitar, se disolverá espontáneamente. Como la reacción deseada es la de precipitación; se debe aplicar una fuerza eléctrica externa. Esta fuerza deberá tener signo contrario:

$$E_{Rxn\ te\acute{o}rico} = 0.917V$$

Para que ocurra el proceso de electrólisis, se requiere de un sobrepotencial externo, el cual es la suma de los sobrepotenciales de ánodo y cátodo, $E_{sobrepotencial\ a/c}$, mas el sobrepotencial debido a la resistencia óhmica del electrolito y el sobrepotencial debido a la caída de voltaje en los contactos.

- **Sobrepotencial en el cátodo:** en la superficie del cátodo hay una fuerte demanda de iones del metal, lo que hace que el gradiente de concentración se vea reducido en la capa límite a valores extremadamente pequeños. Además, por la formación de H_2 gaseoso a partir del agua del electrolito. Para el caso de la electroobtención del cobre, los valores de sobrepotencial en el cátodo son muy bajos, entre 0,05 y 0,1 volts [3].
- **Sobrepotencial en el ánodo:** en el ánodo se necesita un cierto sobrevoltaje para la ocurrencia de la reacción anódica de disociación de agua y liberación de oxígeno, asociada a la dificultad de nucleación de una molécula de O_2 gaseoso. El

potencial anódico que se observa habitualmente en el proceso de electroobtención de cobre es de $E_{sobrepotencial\ anodo} = 0,65\ V$ [3].

- **Resistencia óhmica en el electrolito (E_{IR}):** el electrolito ofrece cierta resistencia al paso de la corriente, la que está determinada por la ley de Ohm, esta es dependiente de la geometría de la celda; espaciamiento entre los electrodos, área de los electrodos. En la práctica este valor puede variar entre 0,15 y 0,25 volts y llegar hasta 0,50 volts, dependiendo de las densidades de corriente aplicadas [3].

- **Caída de voltaje en los contactos ($E_{contactos}$):** los contactos físicos entre barras conductoras, barras distribuidoras interceldas, apoyos de cátodos y de ánodos, representan otra fuente de resistencia, que es posible disminuir con un adecuado aseo, inspección y mantención de las celdas y circuitos electrolíticos, pero que no puede desaparecer. Por lo tanto, si bien en plantas de mal mantenimiento, este valor puede llegar hasta 0,3 volts, es difícil disminuirlo por debajo de un valor estimado de $E_{contactos} = 0,15\ V$ [3].

Para efectuar un cálculo aproximado del potencial requerido, se pueden tomar datos correspondientes a la electroprecipitación de cobre de soluciones de lixiviación de minerales de Cu con H_2SO_4 [3].

$$E_{sobrepotencial\ a/c} = 0,050v + 0,650v = 0,7V$$

$$E_{IR} = 0,20V$$

$$E_{contactos} = 0,15V$$

$$E_{electrolisis} = E_{Rxn\ teórico} + E_{sobrepotencial\ a/c} + E_{IR} + E_{contactos} = 1,96V$$

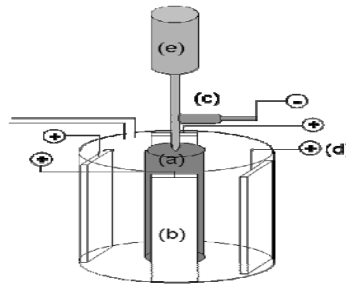
2.2 Remoción de metales pesados de efluentes contaminados, mediante el uso de un reactor electrolítico con electrodo de cilindro rotatorio.

En cuanto a diseño de reactores electrolíticos se trata, existen muy pocos tipos de reactores empleados en aplicaciones de recuperación de metales y remoción de

contaminantes, los diseños básicos son tanques de celdas, celdas en marco y plato, celdas rotativas, sistemas complicados de reactores tridimensionales como lecho fluidizado, celdas de lecho empacado o celdas empacadas con carbono poroso [14].

En las últimas dos décadas, los avances en electroquímica han demostrado la conveniencia del uso de un reactor de electrodo de cilindro rotatorio en el procesamiento de efluentes industriales, permitiendo remociones de metales desde 100 000 hasta 0.013 mg L⁻¹ [6]. Por otro lado, permite reducir la concentración del ión metálico en el efluente contaminado, resolver los problemas de distribución de corriente y potencial [7]. Es utilizado para la electrodeposición de metales en efluentes contaminados, debido a que favorece la transferencia de masa en el proceso y el desempeño global de la reacción [8]. En la Figura 1, se muestra un esquema típico.

Figura 1. Esquema de un RCE, utilizado en estudios experimentales. (a) electrodo rotatorio, (b) contraelectrodo estático, (c) Colector de corriente para el electrodo rotatorio, (d) Colector de corriente estático y (e) motor para inducir la rotación del electrodo rotatorio.



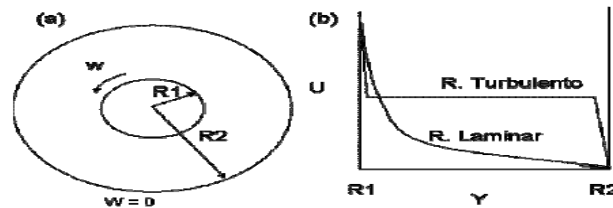
2.2.1 Transferencia de Cantidad de Movimiento en el reactor de electrodo de cilindro rotatorio.

Entre las ventajas principales de este reactor, se incluye la rotación de un electrodo, ya que los patrones de flujo producidos, afectan el comportamiento del fluido. Dicha rotación, ayuda a tener una mezcla perfecta, además favorece el transporte de la especie electroactiva, a la superficie del electrodo [9].

Se presentan dos patrones de flujo principales que dependen de la velocidad angular del electrodo $w = \text{rad s}^{-1}$. A bajas velocidades angulares se presenta un

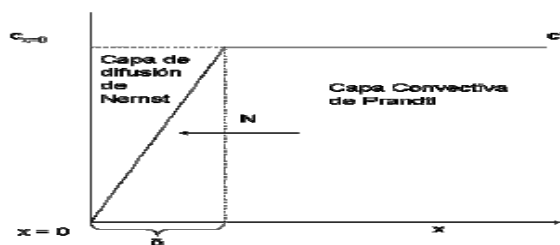
perfil de flujo laminar en la dirección radial (Figura 2) y a velocidades angulares mayores, el régimen de flujo se hace más inestable, llegando así a ser régimen turbulento (Figura 2b). Aquí los perfiles de velocidad son más complejos, debido a que el flujo tiene fluctuaciones aleatorias de velocidad y presión [10].

Figura 2. Perfiles de velocidad en un cilindro rotatorio (a) y (b) perfiles típicos de velocidad, en régimen laminar y en régimen turbulento



2.2.2 Transferencia de Masa en el reactor de electrodo de cilindro rotatorio. El electrodo de cilindro rotatorio, funciona en un régimen de convección forzada, donde el electrodo en movimiento favorece la transferencia de masa del ión metálico a la superficie del electrodo. La medición del transporte de masa en el reactor, se cuantifica a través de la obtención del coeficiente de transferencia de masa (K_m). Este sistema se representa en la Figura 3.

Figura 3. Flujo de masa desde el seno de la disolución, hasta la superficie del electrodo.



En la Figura 3, se observa que para la difusión-convección, existen 2 capas, la capa de difusión de Nernst, donde se presenta un gradiente de concentración, y la capa convectiva de Prandtl, donde se presenta transporte de masa, únicamente por convección.

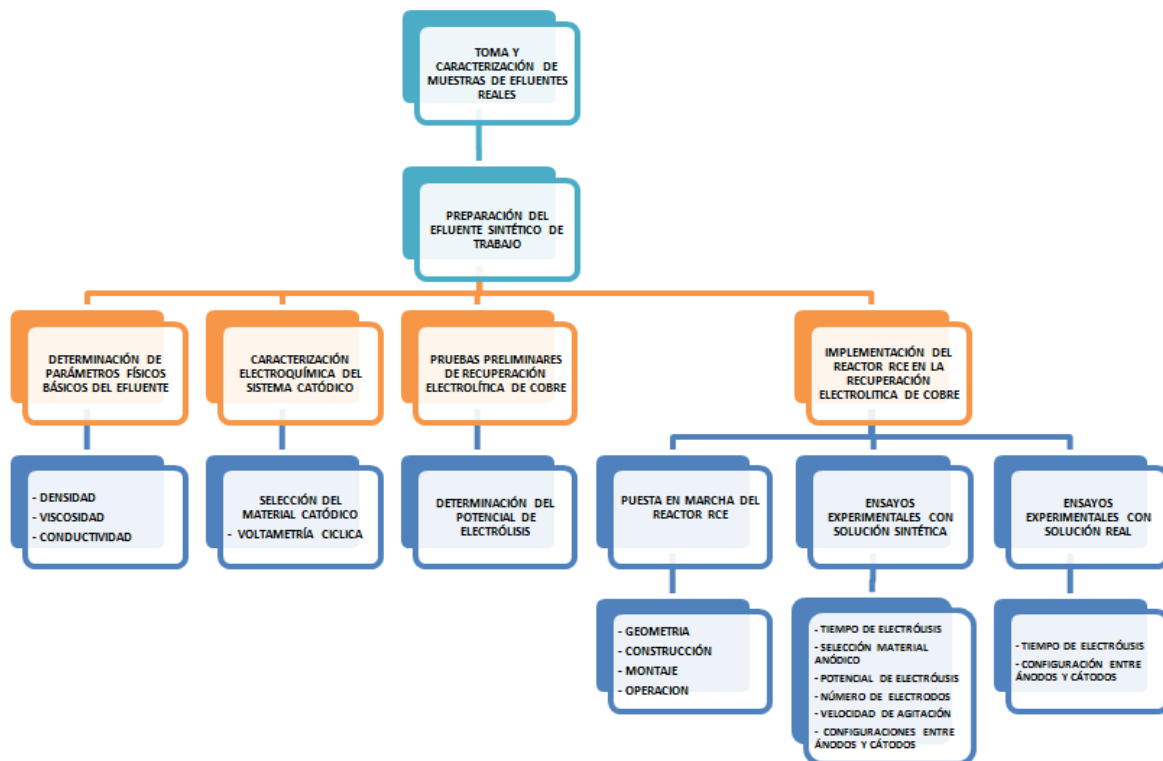
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS

- Celda de electrólisis, con electrodo de cilindro rotatorio (RCE).
- Fuente de poder, Hewlet Packard, 6264B DC 0 – 20 V, 0 – 20 A.
- Potenciostato/galvanostato/2KA, Gamry instruments, reference 600; con Software Gamry framework
- Viscosímetro, Rheocalc. V2.4: Rheometer, Brookfield Engineering Laboratories.
- Electrodo de referencia Ag/AgCl/3M KCl, Ω Metrohm 6,0733.100, 0–80 °C.
- Baño ultrasónico, LC 30H, Elma.
- Espectrómetro de absorción atómica, Buck model scientific 210 vgp
- pHmetro Metrohm
- Multimetros, UT33C
- Balanza analítica, Mettler – Toledo
- Micropipetas, Brand transferpette de 1000 y 250 μ ml.
- Acero inoxidable AISI-SAE 316.
- Acero AISI-SAE1020.
- Grafito comercial.
- Plomo analítico en láminas.
- Sulfato de cobre $CuSO_4 \cdot 5H_2O$,99.5%.
- Acido nítrico (HNO_3), 65%.

3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la Figura 4, se presenta la metodología experimental, llevada a cabo para el desarrollo del proyecto.



3.2.1 Soluciones electrolíticas de trabajo

3.2.1.1 Toma de muestras y caracterización de los efluentes reales. Las muestras fueron tomadas en un taller de refinación de oro que funciona en Bucaramanga, con el debido permiso y contacto del CDP de joyería y el propietario de la empresa, quien suministró las muestras.

Al iniciar el trabajo se tomaron muestras reales, que al ser caracterizadas químicamente por cobre y ácido nítrico, resultaron con contenidos promedios de 55,89 g/L (0,88M) de Cu y 106 g/L (2M) de NH_3 .

Luego para implementar el reactor RCE, se tomó y caracterizó una nueva muestra de efluentes recientes. Del análisis químico se obtuvieron los siguientes resultados: 65279 ppm de Cu o 65,3 g/L de Cu^{++} (1,0 M) de cobre, 83.5 ppm de níquel, 16 ppm de hierro y 0.32 ppm de plata. Partes determinantes a la hora de comparar, esta solución, con la preparada en laboratorio.

3.2.1.2 Preparación de la solución sintética de trabajo. A partir de la concentración media de Cu de los efluentes reales inicialmente muestreados, se preparó una solución sintética de trabajo con 55,89 g/L (0,88M) de Cu y 106 g/L (2M) de NH_3 .

3.2.1.3 Análisis químico de las soluciones de trabajo. Tanto las muestras reales y sintéticas de trabajo, como las muestras resultantes de cada prueba experimental se analizaron químicamente por contenido de metales, mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica y concentración promedio de ácido nítrico, tomado del trabajo de grado de AFRICANO. L. Y PINZÓN, R. ^[1] debido a que artesanalmente en el ataque químico, la proporción de agua - ácido es de 3:1.

3.2.2 Determinación de parámetros físicos básicos del efluente. Se determinó experimentalmente la densidad, la viscosidad y la conductividad de los efluentes de trabajo.

La densidad se determinó por medio de la técnica del picnómetro, mientras que la viscosidad, utilizando un viscosímetro de cilindros concéntricos.

Con los resultados de las pruebas de densidad y viscosidad se determinó, si el tipo de fluido es Newtoniano o no Newtoniano, características determinantes al momento de implementar el reactor.

Por otra parte, se llevó a cabo la medición de la conductividad de la solución utilizando un potenciómetro, ya que el pH de la solución es tan ácido, que el método del conductímetro se hace inadecuado. El método que se desarrolló para dicho propósito, fue el de espectroscopia de impedancia electroquímica ^[11]. Esta conductividad se determinó como requisito indispensable para calcular la resistencia óhmica del electrolito (E_{IR}), parte fundamental para el cálculo del voltaje de electrólisis.

3.2.3 Caracterización electroquímica del sistema catódico. Con el objeto de seleccionar el material catódico más adecuado, se realizaron pruebas electroquímicas de voltametría cíclica ^[12]. Como electrodos de trabajo se utilizaron electrodos de Acero inoxidable AISI-SAE 316, Acero AISI-SAE 1020 y grafito. Como contraelectrodo, uno de grafito y electrodo de referencia el de Ag/AgCl. Como electrolito se utilizó el efluente sintético con cobre y ácido nítrico.

Las pruebas se hicieron en un potenciostato/galvanostato Gamry Instruments, referencia 600, 2KA (**Anexo 3**). La ventana de potencial para los barridos catódicos de los diferentes materiales fue establecido entre -0,8 y 0,8 V. Para cada material de trabajo se realizaron cinco ciclos de barrido en sentido catódico. El área de contacto de los electrodos con el electrolito fue de 0,302 cm^2 . Las pruebas se realizaron con una velocidad de barrido de 30 mV/s y una intensidad de corriente de 400mA (nivel máximo en el cual el equipo debe operar para evitar daños), en el caso de los dos aceros; y para el grafito, una velocidad de barrido de 20 mV/s, a una intensidad de corriente de 600mA.

3.2.4 Pruebas preliminares de recuperación electrolítica de cobre. Para determinar el voltaje de electrólisis más apropiado para la precipitación del cobre de los efluentes de trabajo, se desarrolló una serie de ensayos preliminares, utilizando un sistema compuesto de una celda de acrílico de sección rectangular, una fuente de poder y un multímetro.

Las condiciones generales en las que se hicieron estas pruebas fueron: área de los electrodos planos en contacto con la solución sintética de 2 cm^2 , volumen de solución 100ml, electrodos rectangulares (ánodo y cátodo) de Acero inoxidable 316 y sin agitación del electrolito.

Para fijar el rango experimental de variación del voltaje de electrólisis, se partió de un valor de voltaje teórico calculado, como a continuación se presenta.

Teniendo como base de cálculo la ecuación de Nernst, aplicada para la reacción de precipitación electrolítica del cobre y composición química de la solución sintética de 55.9g/L de Cu^{++} (0.88 M) y 106 g/L de HNO_3 (2M), se obtiene:

$$E_{\text{rxn teóric}} = 0,909$$

Por otro lado, con el valor de la conductividad (Numeral 4.1.3), se determinó el potencial óhmico del electrolito $E_{\text{IR}} = 0,229\text{V}$, utilizando:

$$E_{\text{IR}} = I * r * d * s^{-1}$$

donde: $I = 3,306 \text{ A}$ (Numeral 4.4.2), corriente promedio de las pruebas en el reactor; $r = 595.3 \text{ m}\Omega.\text{cm}$, resistividad de la solución; $d = 1,5\text{cm}$, distancia entre ánodo y cátodo; $s = 10,29 \text{ cm}^2$, área transversal de flujo.

De acuerdo a las ecuaciones presentadas en el Numeral 2.1.3, se calculó el valor del potencial total de electrólisis para el sistema en estudio ^[3], $E_{\text{ELECTRÓLISIS}} = 1,988\text{V}$.

Este último valor fue el utilizado para definir el rango de variación del voltaje experimental de electrólisis, comprendido entre 1,0 a 3,5V.

La variable respuesta utilizada para determinar la eficiencia del proceso fue el grado de recuperación de cobre expresado en porcentaje así:

$$\%Cu_{\text{Dep.}} = \frac{W_r}{W_s} * 100$$

En donde: W_r = gramos de cobre removidos en el cátodo después de la electrólisis y W_s = gramos de cobre en la solución inicial. Esta ecuación se utilizó para evaluar todos los ensayos experimentales de electrólisis desarrollados en este trabajo.

3.2.5 Implementación del reactor de electrodo de cilindro rotatorio. A partir de la determinación de parámetros básicos, se comprobó el régimen de flujo laminar y comportamiento Newtoniano de la solución sintética, luego se procedió a construir, experimentar e implementar el reactor, con el fin de obtener las mejores condiciones de operación, para finalmente usarlo en ensayos con un efluente real, procedente de los talleres de refinación de oro, de la ciudad de Bucaramanga.

3.2.5.1 Puesta en marcha del reactor

- **Geometría.** En la Tabla 1, se presenta el dimensionamiento del reactor cilíndrico de electrodo de cilindro rotatorio, para un volumen de reacción de 100 ml. Las características de este reactor se fijaron de acuerdo a lo reportado en la tesis de grado de Rivera Fernando Felipe, UNAM, México D.F. [5]; teniendo en cuenta que el reactor debe trabajar en régimen laminar y comportamiento Newtoniano del fluido.

Tabla 1. Dimensiones del reactor de electrodo de cilindro rotatorio con capacidad volumétrica de 100ml de reacción.

Volumen de reacción. (V_r) (cm^3)	100
Diámetro del cilindro (\emptyset) (cm)	1,1
Longitud del cátodo efectivo (cm)	3
Área del cilindro (A_a) en contacto con la solución (cm^2)	11,32
Dimensiones de los ánodos (cm) (largo y ancho en contacto con la solución)	3 x 1,1
Distancia entre ánodo y cátodo (cm)	1,5
Área geométrica anódica en contacto con la solución (A_c) (dos ánodos) (cm^2)	13,2
Área geométrica anódica en contacto con la solución (A_c) (cuatro ánodos) (cm^2)	26,4
Área específica del cátodo (a_a) (cm^{-1}) $a_c = \frac{A_a}{V_r}$	0,1132
Área específica del ánodo (a_c) p/ dos ánodos (cm^{-1}) $a_c = \frac{A_c}{V_r}$	0,132
Área específica del ánodo (a_c) p/ cuatro ánodos (cm^{-1}) $a_c = \frac{A_c}{V_r}$	0,264

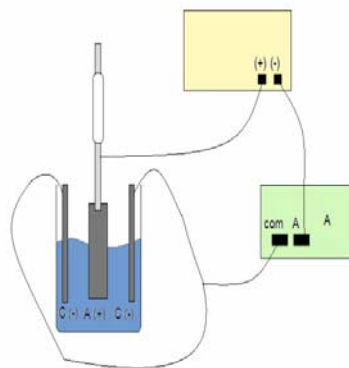
- **Construcción y ensamble del reactor.** Se diseñaron partes fundamentales para la construcción y el funcionamiento del reactor, tales como, el colector de corriente que facilitara la conexión al electrodo rotatorio en movimiento y la tapa del reactor que fuera de fácil manipulación.

A partir del diseño geométrico y los parámetros fundamentales, se procedió a construir sus partes y ensamblar el reactor.

- **Montaje experimental.** En la Figura 5 a) y b), se presenta el esquema y una fotografía del sistema experimental utilizado.

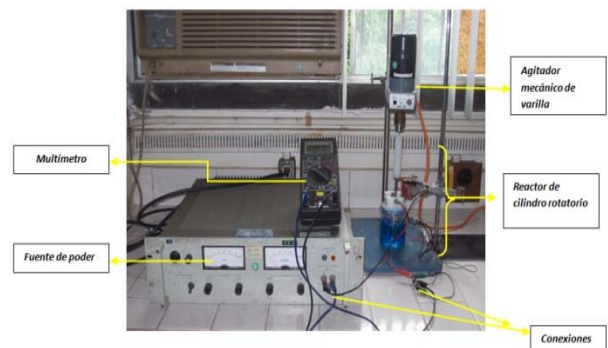
Figura 5. Sistema experimental

(a)



(b)

Figura 13. Fotografía y montaje y Equipos para la puesta a prueba del RCE.



- **Puesta en operación.** Una vez montado el sistema experimental se verificó el funcionamiento del reactor, antes de iniciar las pruebas experimentales, corrigiéndose algunos defectos de construcción de las partes y constatando que los parámetros físicos fueran apropiados a la geometría y funcionamiento del sistema (**Anexo 5**).

3.2.5.2 Ensayos experimentales con solución sintética. Para determinar las mejores condiciones de operación del reactor, se planificaron y desarrollaron diferentes pruebas experimentales (**Anexo 11**) con el fin de:

1. Delimitar experimentalmente el tiempo de electrólisis más apropiado.

2. Seleccionar el material del ánodo entre el acero inoxidable y el plomo.
3. Verificar el potencial al cual se debe operar el reactor.
4. Determinar la cantidad de electrodos planos estáticos.
5. Determinar la velocidad de agitación del electrodo rotatorio.
6. Determinar la mejor configuración entre electrodos:
 - 6.1 Cuatro cátodos planos rectangulares y el cilindro rotatorio como ánodo.
 - 6.2 Cuatro ánodos planos rectangulares y el cilindro rotatorio como cátodo.

El electrodo rotatorio se trabajó como ánodo en el desarrollo de las pruebas de 1 a 6.1, y en las pruebas 6.2 se trabajó como cátodo.

3.2.5.3 Ensayos experimentales con solución real. A partir de los resultados obtenidos en las pruebas anteriores, se realizaron ensayos con los efluentes reales con el fin de determinar el tiempo de electrólisis y la configuración de electrodos más apropiados para recuperar la mayor cantidad de cobre (**Anexo 6**).

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS FÍSICOS BÁSICOS DEL EFLUENTE

4.1.1 Densidad y viscosidad de la solución sintética. El valor de la densidad de la solución sintética fue: $\rho_{\text{sln sintética}} = 1.1536\text{g/cm}^3$.

En las figuras 6 y 7 se presentan los resultados del **Anexo 9**, relacionados con la determinación de la viscosidad de las soluciones de trabajo.

Figura 6. Esfuerzo de corte vs rapidez de deformación

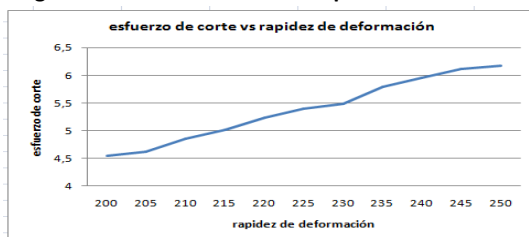
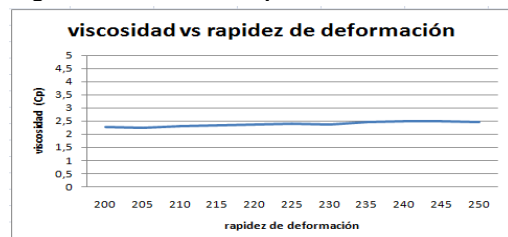


Figura 7. Viscosidad vs rapidez de deformación



Interpretando las gráficas anteriores, se puede observar en la Figura 6, el esfuerzo de corte Vs la rapidez de deformación para la solución sintética con cobre, en donde se obtiene un comportamiento lineal, característico de un fluido Newtoniano, y cuya pendiente es la viscosidad, obtenida a una temperatura de 22°C y presión de 680 mmHg.

De la Figura 7, se puede deducir que el valor de la viscosidad de la solución sintética es de 2,45 Cp.

4.1.2 Cálculo del número de Reynolds. Utilizando la ecuación

$$Re = \frac{\Omega R^2 \rho}{\mu}$$

Donde, $\Omega = 420$ rpm (Velocidad angular de la solución sintética en el reactor), $R = 2,5$ cm (Radio exterior del reactor), $\rho = 1.1536$ g/cm³ (Densidad de la solución sintética con cobre), $\mu = 2.45$ Cp (Viscosidad de la solución sintética con cobre), se obtiene que $Re = 20.6$.

El número de Reynolds ^[4] (Ec. 3.5-14) calculado, ratifica que la solución sintética con cobre, dentro del reactor operando, se encuentra en régimen laminar sin ondulaciones. Por otra parte, como se dijo anteriormente (Numeral 3.2.2), el electrolito de trabajo dentro del reactor presenta comportamiento Newtoniano. Con estos resultados se ratifica los requerimientos de diseño y trabajo que debe cumplir el electrolito dentro del reactor operando.

4.1.3 Determinación de la conductividad. A partir del resultado del valor de la resistividad de la solución sintética, $r = 595.3$ mΩ.cm, obtenido a partir de la curva de Niquist resultante de la aplicación de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (**Anexo 8**), se calculó el valor de la conductividad, $k = 1.68$ mS/cm. Este valor se puede considerar alto, ya que si se toma como punto de referencia el agua de mar, ésta tiene una conductividad de 0.05 mS/cm.

Dado que en los experimentos de electrólisis con solución real, se obtuvieron mejores resultados (Numeral 4.4.3.3) comparados con los obtenidos con soluciones sintéticas, fue necesario determinar la conductividad de la solución real utilizada en la implementación del reactor RCE con el fin de encontrar una respuesta a este mejor comportamiento.

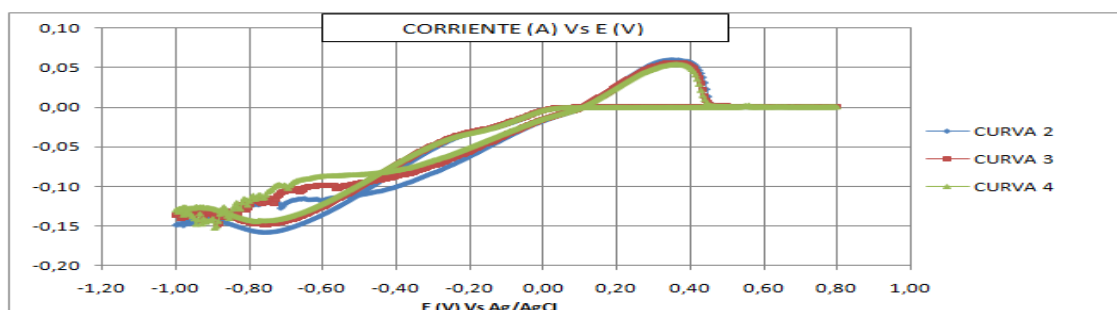
Utilizando el mismo método de espectroscopia de impedancia electroquímica se determinó el valor de la conductividad del efluente real, $k = 2,88\text{mS/cm}$. Este valor resulto estar un 58,3% por encima de la conductividad del efluente sintético, lo cual puede ser explicado por la presencia, además del cobre, de otros iones metálicos y no metálicos en los efluentes reales de refinación de oro; como se pudo comprobar al analizar la solución real de trabajo. Al analizar el efluente real se determinó que este contenía 65279 ppm de cobre (superior a la concentración de la solución sintética), 83.5 ppm de níquel, 16 ppm de hierro y 0.32 ppm de plata, entre otros metales y especies químicas.

El valor de la conductividad se utiliza para calcular el potencial requerido para vencer la resistencia óhmica del electrolito (Numeral 2.1.3).

4.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL SISTEMA CATÓDICO

4.2.1 Voltametría cíclica. En las figuras 8 a 12, se observa los voltagramas para los tres diferentes tipos de electrodos de trabajo en la solución sintética.

Figura 8. Voltagramas para 3 ciclos en sentido catódico con electrodo de trabajo de Acero 316, en una solución sintética con 55.9g/L Cu⁺⁺ y 2 M HNO₃



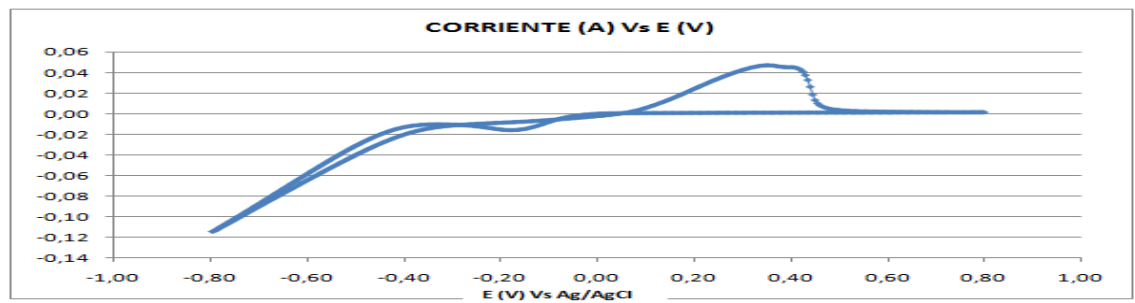
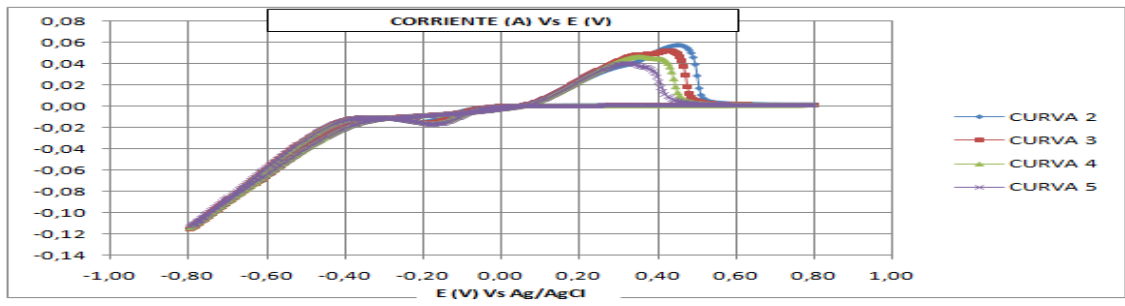
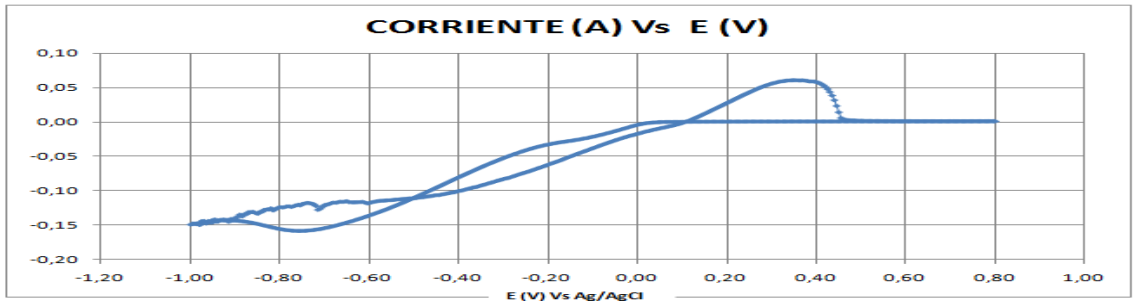
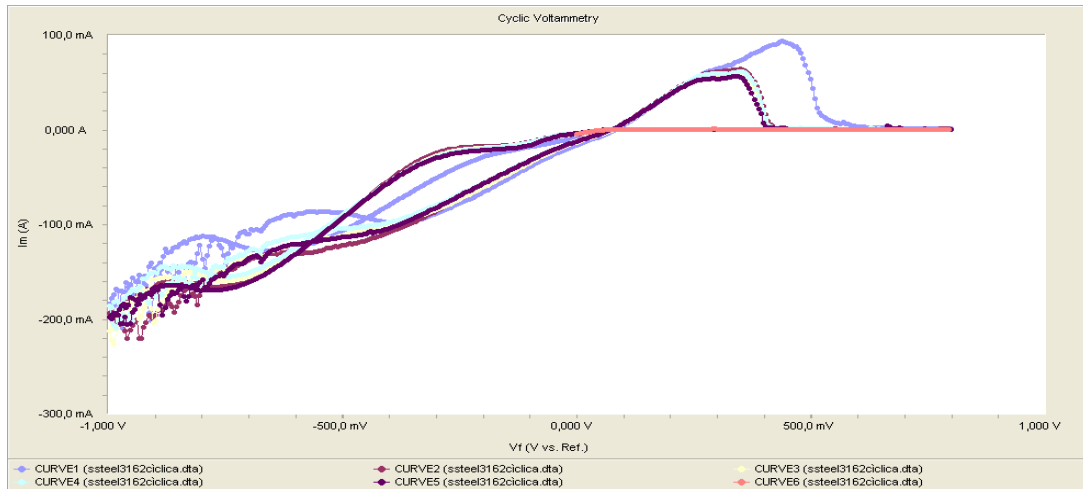


Figura 12. Voltagramas para 3 ciclos en sentido catódico con electrodo de trabajo de Acero 1020, en una solución sintética con 55.9g/L Cu⁺⁺ y 2 M HNO₃



En las figuras 8 y 9, se pueden apreciar los voltagramas resultantes del Acero 316, cuyo potencial de reducción se encuentra en -748 mV (-0,748V), al que corresponde una corriente de -160 mA (-0,16A). A este potencial, no se ve exactamente el pico pronunciado de reducción de cobre, lo que se observa es un pico o curva muy suave, posiblemente por la superposición del efecto no solo de la reducción del cobre, sino que también simultáneamente se estén reduciendo el agua a H_{2(g)} y el NO₃⁻ a NO_x. La formación de burbujas de hidrógeno y de óxidos nitrosos sobre el cátodo, conlleva a suponer que el proceso está limitado por transporte de masa ^[6]. Además, ciertos materiales como el Acero inoxidable 316, en presencia de nitratos, hacen que los potenciales de reducción del cobre y del agua sean casi iguales ^[6]. Por otro lado, cuanto más pequeño sea el potencial de reducción, el criterio de aceptar o no un material como cátodo, es positivo ^[7]. Con este criterio, se debería seleccionar el grafito, puesto que con este material se presentó el menor potencial de reducción, -0,183V; pero debido a que con este mismo material se presenta la menor intensidad de corriente, -0,02 A, Figura 10, indica una cinética lenta con baja precipitación del cobre, a la presentada con los otros dos materiales. Lo anterior se debe a que se presenta un fenómeno de

adsorción del medio que tapa el área efectiva del electrodo ^[5], ocasionando un depósito lento del cobre, característica indeseable a la hora de seleccionar el material del cátodo. En cuanto al Acero 1020, Figura. 12, se observa que el pico de reducción del cobre es muy parecido al obtenido con el acero inoxidable, pero al invertir la dirección del barrido, inicialmente se observan señales bastante ruidosas, coincidiendo esto con el fenómeno de degradación del material electrodo observado experimentalmente. El potencial de este material fue de -0,739V con una corriente de -0,184 A. En la Tabla 2 se presenta un resumen de las características electroquímicas de los tres materiales de experimentación.

Tabla 2. Resumen de las características electroquímicas de los tres materiales de experimentación.

Material catódico	Potencial (E)	Corriente (A)
Acero AISI 316	-748 mv	-160 mA
Grafito	-183 mv	-20 mA
Acero AISI 1020	-739 mv	-184 mA

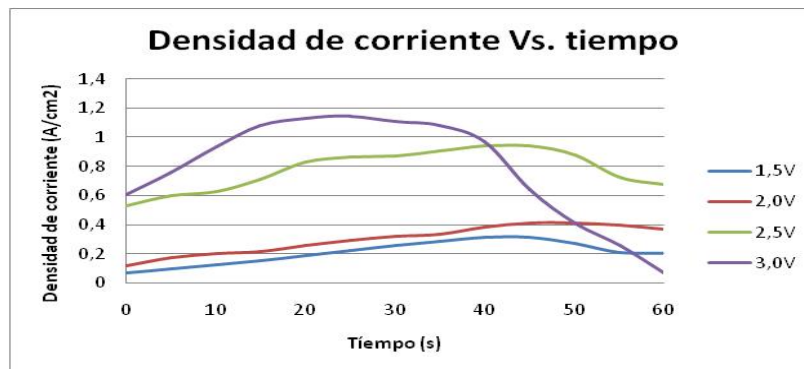
4.2.2 Propuesta del sistema catódico. Después de analizar los resultados de voltametría cíclica, se determinó el Acero 316, como el material más indicado, entre el Acero 1020 y el grafito, para ser el material catódico del RCE; debido a que presentó una alta intensidad de corriente y mostró una menor degradación del material electrodo sumergido en el medio con ácido nítrico.

4.3 PRUEBAS PRELIMINARES DE RECUPERACIÓN ELECTROLÍTICA DE COBRE

A un potencial de 1V, fue imposible reportar datos de corriente, debido a que no se pudo cuantificar estos valores en el equipo de medición.

Para el potencial de 3,5 V, se presentó inestabilidad en la corriente, causada principalmente por la formación de gases, como la evolución de hidrógeno y óxidos nitrosos (cátodo) y la evolución de oxígeno y oxidación (disolución) del material anódico. Por tal motivo, se redujo el rango de potencial a experimentar: 1,5, 2,0, 2,5 y 3,0V.

En la Figura 13, se muestra el promedio de variación de la densidad de corriente Vs tiempo de electrólisis, a diferentes voltajes de experimentación (**Anexo 10**).



El criterio más importante a tener en cuenta para seleccionar el potencial más adecuado, fue el de observar cuál de estas curvas presenta la mayor densidad de corriente, sin que se vea afectada la integridad del material de los electrodos.

En las curvas de 2,5 y 3V de la Figura 13, se puede observar que son las curvas que presentan la mayor densidad de corriente. Sin embargo, a este voltaje, se evidenció experimentalmente la desintegración del material anódico, lo cual no es conveniente a la hora de implementarlo en el reactor. Para un voltaje de 1,5V, se presenta la menor densidad de corriente. Por tanto, el voltaje seleccionado para la implementación del reactor fue el de 2V. Con este valor no se presentaron problemas en la degradación del material electrodo. Por otra parte, este valor es muy próximo al valor de potencial de electrólisis calculado (1,988V).

4.4 IMPLEMENTACIÓN DEL REACTOR RCE EN LA RECUPERACIÓN ELECTROLÍTICA DE COBRE

4.4.1 Geometría, construcción y montaje. En las figuras 14, 15 y 16, se presenta la geometría, los esquemas y las dimensiones de las partes principales del reactor a construir. En la Figura 15, se observa en la sección cuadrada las 4 perforaciones, que se utilizaron para fijar con tornillos, arandelas y tuercas, las láminas de Acero inoxidable AISI-SAE 316. El colector de corriente, uno de los elementos más importantes para el trabajo eficiente del reactor se muestra en detalle en la Figura 16. Los elementos constitutivos de este colector, se presentan en el Anexo 4. El recipiente utilizado como contenedor de la solución se presenta en el Anexo 7. En la Figura 17, se muestra el montaje de la celda de electrodo de cilindro rotatorio con el cual se realizaron los ensayos experimentales, montaje similar al esquema del reactor mostrado en la Figura 1.

Figura 14. Esquema y dimensiones del electrodo de cilindro rotatorio y el aislante de teflón.

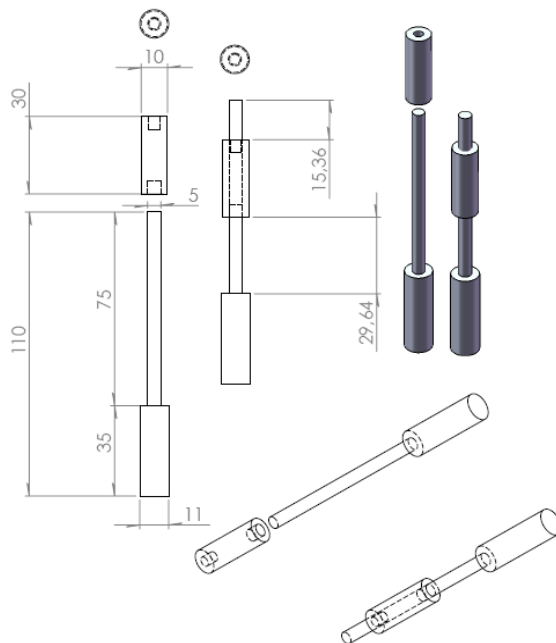


Figura 15. Esquema y dimensiones de la tapa del RCE.

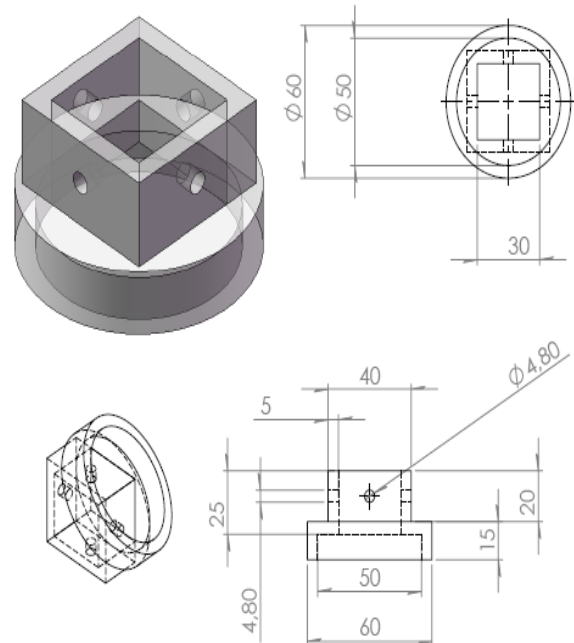
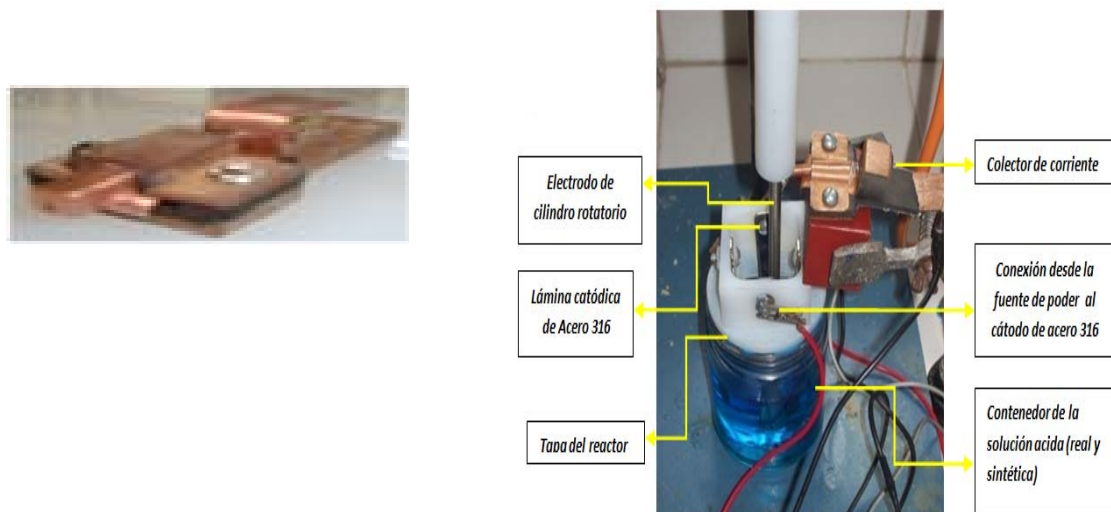


Figura 16. Fotografía del colector de corriente.



4.4.2 ENSAYOS EXPERIMENTALES CON SOLUCIÓN SINTÉTICA

4.4.2.1 Tiempo experimental de electrólisis. Experimentalmente se observó que el tiempo total para recuperar el cobre debe ser inferior a 1 hora, pues más allá de éste tiempo, se presenta deterioro de los electrodos y reacciones secundarias indeseables (evolución de hidrógeno y óxidos nitrosos), que afectan el funcionamiento eficiente del reactor. Por esta razón, todos los experimentos realizados, se hicieron a un tiempo de 60 minutos.

4.4.2.2 Selección del material anódico. Inicialmente se realizaron pruebas con ánodos de plomo metálico, con base en los trabajos de Camurri Carlos y su equipo de investigación (Departamento de ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción Chile) ^[13]. Al realizar las pruebas electrolíticas, el ánodo de plomo se desintegró totalmente, debido posiblemente a la alta concentración del ácido nítrico en la solución electrolítica ($\text{pH} < 0.4$). Por tal motivo, se continuaron las pruebas experimentales usando como material anódico el Acero Inoxidable AISI-SAE 316, material recomendado en la literatura técnica ^[13].

4.4.2.3 Determinación del voltaje de electrólisis. En la Tabla 3, se presentan los resultados obtenidos de los ensayos de electrólisis a voltajes de 1,5 y 2V, con un tiempo de electrólisis de 60 minutos y utilizando un ánodo de Acero Inoxidable AISI-SAE 316.

Tabla 3. Resultados de pruebas de electrólisis en el reactor RCE a dos valores de voltaje.

VOLTAJE	pH		VARIACIÓN DE COBRE EN EL EFLUENTE				PRECIPITACIÓN DE COBRE		CORRIENTE	PESO TEÓRICO (g)	EFICIENCIA DE CORRIENTE (%)	TIEMPO REDUCCIÓN DE Cu (h)
	pH _i	pH _f	ppm Cu inicial	ppm Cu final	W Cu inicial (g)	W Cu final (g)	ΔW _R Cu (g)	% Cu Recuperado	Corriente Promedio (A)	$W_T = \frac{I \cdot t \cdot W_{eq,Cu}}{96500}$	$\eta = \frac{W_R}{W_T}$	$t_r = \frac{W_T \cdot 96500}{I \cdot W_{eq,Cu}}$
1,5	0,4	0,39	55898	34202	5,589	3,420	2,169	38,8%	2,386	2,826	76,8%	1,98
2,0	0,4	0,36	55898	18300	5,589	1,830	3,760	67,3%	3,306	3,916	96%	1,43

Figura 18. Variación de densidad de corriente en función del tiempo de electrólisis, a 1,5 y 2V

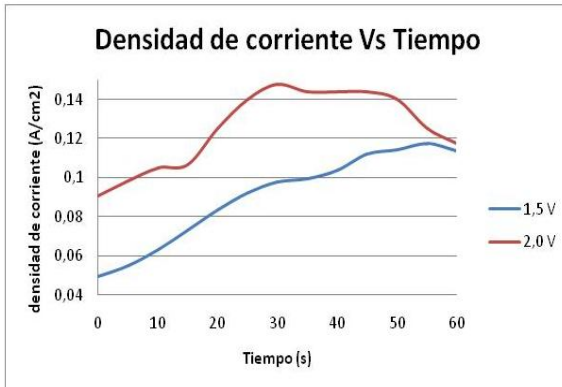
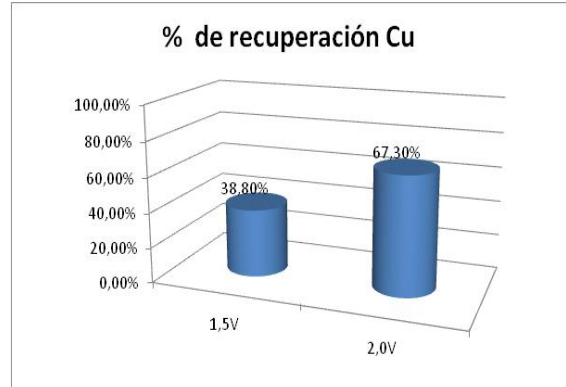


Figura 19. Porcentaje de recuperación de cobre en función del voltaje, a 1,5 y 2V



En la Figura 18, se puede observar que a un potencial de 2V, se presenta la mayor densidad de corriente, condición que se confirma en la Figura 19, al obtenerse mayor porcentaje de cobre recuperado.

A voltajes mayores, no se realizaron más ensayos, debido a que se confirmó con las pruebas preliminares en la celda rectangular, que al aumentar el potencial, se presentaban daños en el material de los electrodos.

4.4.2.4 Determinación del número de cátodos. En la Tabla 4, se presentan los resultados obtenidos de los ensayos de electrólisis con 2 y 4 cátodos, con un tiempo de electrólisis de 60 minutos, utilizando un ánodo de Acero Inoxidable AISI-SAE 316 y voltaje de 2V.

Tabla 4. Resultados de pruebas de electrólisis en el reactor RCE con dos diferentes números de electrodos.

Número de electrodos	pH		VARIACIÓN DE COBRE EN EL EFLUENTE				PRECIPITACIÓN DE COBRE		CORRIENTE	PESO TEÓRICO (g)	EFICIENCIA DE CORRIENTE (%)	TIEMPO REDUCCIÓN DE CU (h)
	pH _i	pH _f	ppm Cu inicial	ppm Cu final	W Cu inicial (g)	W Cu final (g)	ΔW Cu (g)	% Cu Recuperado	Corriente Promedio (A)	W _{teórico Cu}	$\eta = \frac{W_{Cu}}{W_T}$	$t_F = \frac{W_{Cu}}{I \cdot W_{Cu}}$
2 electrodos catódicos	0,4	0,37	55898	38587	5,589	3,860	1,730	30,94%	1,636	1,940	89%	2,9
4 electrodos catódicos	0,4	0,36	55898	18300	5,589	1,830	3,760	67,3%	3,306	3,916	96%	1,43

Figura 20. Variación de densidad de corriente en función del tiempo de electrólisis, con 2 y 4 cátodos.

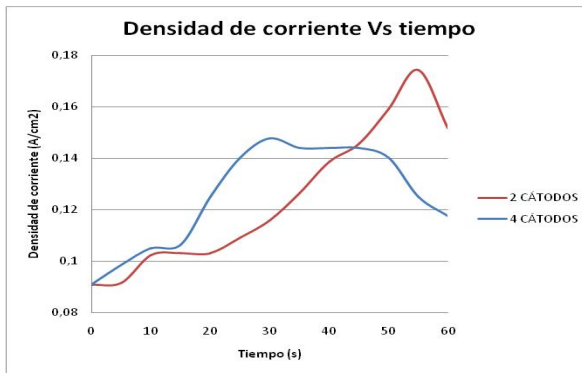
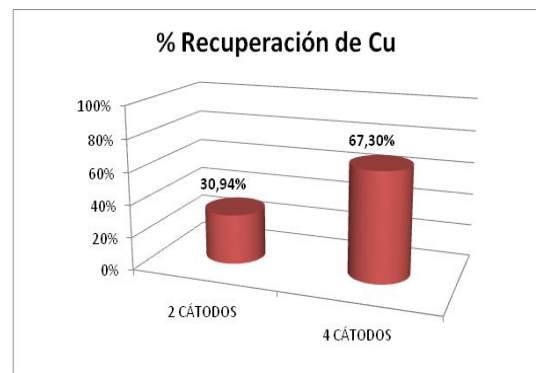


Figura 21. Porcentaje de recuperación de cobre en función del número de cátodos, con 2 y 4 cátodos.



De los resultados obtenidos, Figura 21, se puede deducir que al usar dos cátodos, faltó remover el 69,1% del cobre presente en la solución, justificado al presentar menor densidad de corriente, Figura 20. Por lo anterior, se decidió tomar la configuración con 4 cátodos planos, pues con este número de cátodos se recuperó el 67,30% de cobre.

4.4.2.5 Determinación de la velocidad de agitación. En la Tabla 5, se presentan los resultados obtenidos de los ensayos de electrólisis con velocidades de agitación a 300, 400 y 500 rpm, con un tiempo de electrólisis de 60 minutos, utilizando un ánodo de Acero Inoxidable AISI-SAE 316, voltaje de 2V y 4 cátodos.

Tabla 5. Resultados de pruebas de electrólisis en el reactor RCE con tres velocidades de agitación.

REVOLUCIONES POR MINUTO (RPM)	pH		VARIACIÓN DE COBRE EN EL EFLUENTE				PRECIPITACIÓN DE COBRE		CORRIENTE	PESO TEÓRICO (g)	EFICIENCIA DE CORRIENTE (%)	TIEMPO REDUCCIÓN DE Cu (h)
	pH_i	pH_f	ppm Cu inicial	ppm Cu final	W Cu inicial (g)	W Cu final (g)	ΔW_{Cu} (g)	% Cu Recuperado	Corriente Promedio (A)	$W_T = \frac{zFW_{eq,Cu}}{3600 \times \eta}$	$\eta = \frac{W_R}{W_T}$	$t_T = \frac{W_T \times 3600}{I W_{eq,Cu}}$
300	0,4	0,37	55898	27729	5,589	2,773	2,816	50,4%	3,028	3,586	78,52%	1,56
400	0,4	0,37	55898	21824	5,589	2,182	3,407	61%	3,189	3,777	90,2%	1,48
500	0,4	0,36	55898	18300	5,589	1,830	3,760	67,3%	3,306	3,916	96%	1,43

Figura 22. Variación de densidad de corriente en función del tiempo de electrólisis, a 300, 400 y 500rpm

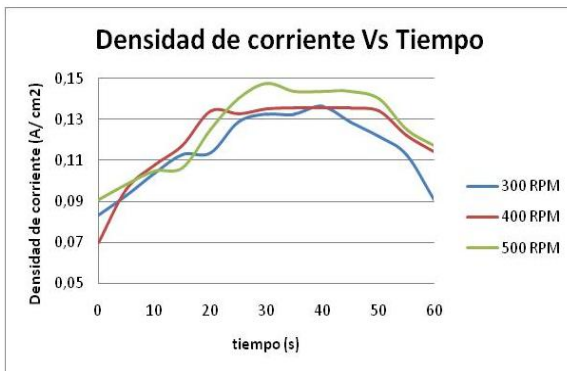
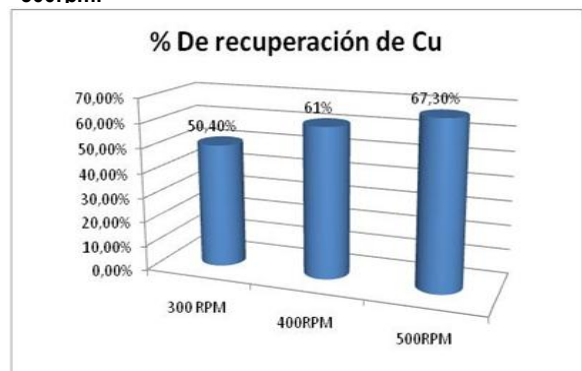


Figura 23. Porcentaje de recuperación de cobre en función de la velocidad de agitación, a 300, 400 y 500rpm.



En la Figura 23, se puede observar que a medida que aumenta la velocidad de agitación, aumenta la recuperación del cobre. Así, a la mayor velocidad de agitación, 500 rpm, se obtuvo el mayor porcentaje de recuperación de cobre, 67,3%. Lo anterior puede ser explicado porque el grado agitación es lo suficiente para provocar los efectos de transferencia de cantidad de movimiento y transporte de masa. A su vez, estos fenómenos ayudan al incremento de la densidad de corriente, Figura 22, debido a la uniformidad del gradiente de concentración de las especies reaccionantes en la superficie de los cátodos [14]. A 600 rpm, se presentó desbordamiento de la solución, debido al incremento de la agitación en el reactor.

4.4.2.6 Disposición del electrodo de cilindro rotatorio como ánodo o cátodo.

En la Tabla 6, se presentan los resultados obtenidos de los ensayos de electrólisis con las configuraciones del electrodo de cilindro rotatorio como ánodo o como cátodo, con un tiempo de electrólisis de 60 minutos, utilizando el otro electrodo de Acero Inoxidable AISI-SAE 316, voltaje de 2V, 4 cátodos y velocidad de agitación a 500 rpm.

Tabla 6 Resultados de pruebas de electrólisis en el reactor RCE con las dos configuraciones del electrodo de cilindro rotatorio.

CONFIGURACIÓN	SOLUCIÓN	pH		VARIACIÓN DE COBRE EN EL EFLUENTE				PRECIPITACIÓN DE COBRE		CORRIENTE Promedio (A)	PESO TEÓRICO (g)	EFICIENCIA DE CORRIENTE (%)	TIEMPO REDUCCIÓN DE Cu (h)
		pH _i	pH _f	ppm Cu inicial	ppm Cu final	W _{Cu} inicial (g)	W _{Cu} final (g)	ΔW _R Cu (g)	% Cu Recuperado				
4 ELECTRODOS ANODICOS 1 CILINDRO CATODICO	SINTÉTICA	0,4	0,38	55898	21048	5,589	2,105	3,490	54,4%	3,057	3,621	96,39%	1,55
4 ELECTRODOS CATODICOS, 1 CILINDRO ANODICO	SINTÉTICA	0,4	0,36	55898	18300	5,589	1,830	3,760	67,3%	3,306	3,916	96%	1,43

Figura 24. Variación de densidad de corriente en función del tiempo de electrólisis, con disposiciones del cilindro rotatorio como ánodo o cátodo.

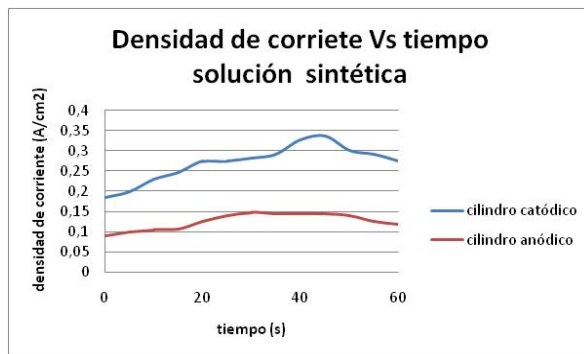
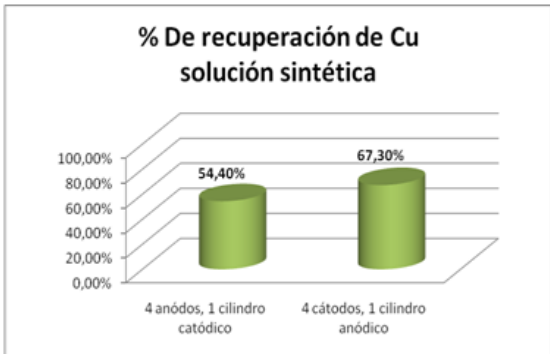


Figura 25. Porcentaje de recuperación de cobre en función de las diferentes disposiciones del cilindro rotatorio como ánodo o cátodo.



Se experimentó con dos configuraciones para el electrodo de cilindro rotatorio, una de ellas, fue tomarlo como cátodo y la otra como ánodo. En la figura 24, se puede observar, que tomando el cilindro como cátodo, se presenta la mayor densidad de corriente, debido a que existe una mayor distribución de la corriente a través de los ánodos, pues allí el área de contacto con la solución es de

26,42cm²; mientras, si se toma el cilindro con la otra configuración, la densidad de corriente disminuye debido a que la corriente suministrada, solo es distribuida por un área de contacto con la solución de 11,32cm², con este comportamiento se podría deducir que tomando el cilindro rotatorio como cátodo sería la mejor alternativa. Sin embargo, de la Figura 25, se puede deducir que tomando el cilindro rotatorio como ánodo, se obtiene la mayor recuperación del cobre, 67.30%; debido a que el área catódica, en donde se recupera el cobre de la solución, es mayor respecto a la otra configuración.

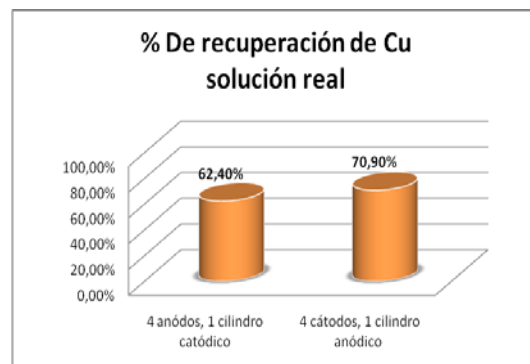
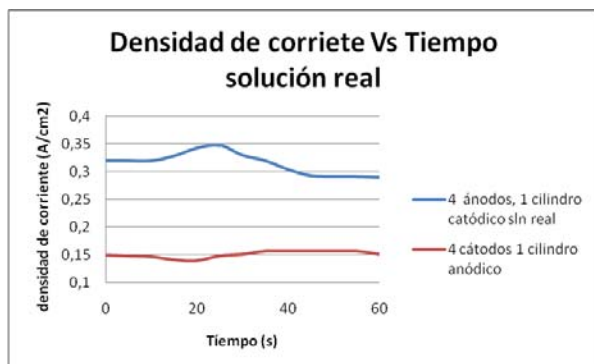
Como conclusión de este estudio experimental, se puede concluir que la mejor alternativa para la remoción de cobre es tomar el electrodo de cilindro rotatorio como ánodo.

4.4.3 ENSAYOS EXPERIMENTALES CON SOLUCIÓN REAL

4.4.3.1 Configuración entre ánodos y cátodos. En la Tabla 7, se presentan los resultados obtenidos de los ensayos de electrólisis con las configuraciones del electrodo de cilindro rotatorio como ánodo o como cátodo, con un tiempo de electrólisis de 60 minutos, utilizando el otro electrodo de acero inoxidable AISI-SAE 316, voltaje de 2V, 4 cátodos y velocidad de agitación a 500 rpm.

Tabla 7. Resultados de pruebas de electrólisis en el reactor RCE con las dos configuraciones del electrodo de cilindro rotatorio.

CONFIGURACIÓN	SOLUCIÓN	pH		VARIACIÓN DE COBRE EN EL EFLUENTE				PRECIPITACIÓN DE COBRE		CORRIENTE Corriente Promedio (A)	PESO TEÓRICO (g) $W = \frac{ItM_{Cu}}{96500}$	EFICIENCIA DE CORRIENTE (%) $\eta = \frac{W_R}{W_T}$	TIEMPO REDUCCIÓN DE Cu (h) $t_T = \frac{W_T \cdot 96500}{I \cdot W_{Cu}}$
		pH _i	pH _f	ppm Cu inicial	ppm Cu final	w Cu inicial (g)	w Cu final (g)	Δw_R Cu (g)	% Cu Recuperado				
4 ELECTRODOS ANODICOS 1 CILINDRO CATODICO	REAL	0,6	0,55	65279	24519	6,528	2,452	4,076	62,4%	3,600	4,264	95,6%	1,31
4 ELECTRODOS CATODICOS, 1 CILINDRO ANODICO	REAL	0,6	0,54	65279	18992	6,527	1,899	4,630	70,9%	3,978	4,712	98%	1,19



En la Figura 26, se puede apreciar una mayor densidad de corriente tomando el cilindro rotatorio como cátodo, debido a como se dijo anteriormente a la mayor distribución de la corriente en el área anódica en contacto con la solución. Además, esta gran densidad de corriente, posiblemente puede deberse también a la presencia de otros metales además del cobre, como el níquel, hierro y plata, entre otros, los cuales incrementan la conductividad de la solución electrolítica del efluente real.

En la Figura 27, se puede ver que el mayor porcentaje de recuperación de cobre se obtuvo tomando el electrodo de cilindro rotatorio como ánodo, comportamiento similar al observado en la solución sintética.

Por otra parte, teniendo en cuenta que la configuración en donde se toma al cilindro rotatorio como cátodo es difundida en la literatura como la mejor alternativa para remover cobre en una solución, se puede observar en los resultados obtenidos, que esta no resultó ser la mejor opción para dicho propósito.

4.4.3.2 Ensayos experimentales con el tiempo teórico de electrólisis. El tiempo teórico de electrólisis se calculó utilizando la ecuación general de Faraday. En esta ecuación se reemplazó el W_T , peso real de cobre, a partir del volumen de prueba y la concentración inicial de cobre en el efluente. La intensidad de corriente

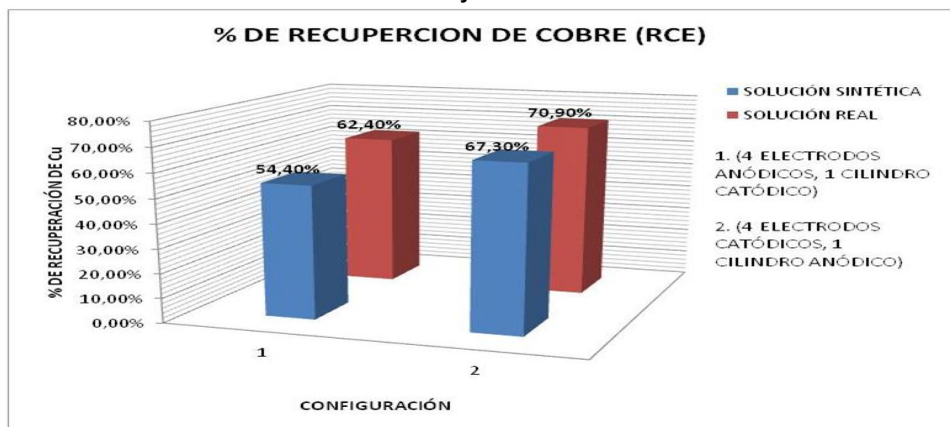
l se fijo de acuerdo a los valores promedio resultantes de los ensayos con soluciones reales (Numeral 4.4.3.1).

El tiempo teórico calculado para recuperar las 65279 ppm de cobre presentes en el efluente real, fue de 1 hora y 19 minutos, sin embargo al cabo de este tiempo, se presentó un deterioro severo del material anódico, efecto negativo a la hora de tenerlo en cuenta en la implementación del reactor.

4.4.3.3 Resultados comparativos entre la solución sintética y el efluente real.

La presencia de otros metales hace que la solución real sea un 58.3% más conductora que la solución sintética (Numeral 4.1.3), por tanto, esto explica los mejores resultados que se obtuvieron cuando la electrólisis se hizo con efluente real, tal como se puede apreciar en la Figura 28.

Figura 28, Porcentaje de recuperación de cobre en función de las diferentes disposiciones del cilindro rotatorio como sistema anódico o catódico en solución sintética y efluente real.



4.4.3.4 Implementación de un reactor de electrodo de cilindro rotatorio.

Teniendo en cuenta que el propósito principal de este trabajo fue implementar a nivel de laboratorio un reactor de electrodo de cilindro rotatorio RCE con el objeto de recuperar la mayor cantidad de cobre presente en los efluentes de refinación de oro con ácido nítrico, se pudo llegar a comprobar que efectivamente este tipo de reactores puede ser utilizado para este propósito, de acuerdo a los resultados obtenidos. Así por lo tanto, los mayores porcentajes de recuperación de cobre,

71%, se obtuvieron de pruebas experimentales bajo las siguientes condiciones: potencial de 2V, material catódico de Acero inoxidable AISI-SAE 316, material anódico de Acero AISI-SAE 316, velocidad de agitación 500 rpm, 4 cátodos planos, cilindro rotatorio como ánodo, tiempo de 60 minutos.

Finalmente, en la Figura 29 a) se muestra y se puede apreciar el estado final de las 4 láminas de acero inoxidable utilizadas como cátodo y, en la Figura 29 b) el cobre metálico precipitado electrolíticamente en la prueba donde se obtuvo la mayor recuperación.

Figura 29. Fotografía de a) 4 láminas utilizadas como cátodo y b) cobre recuperado en el reactor de electrodo de cilindro rotatorio

a)



b)



5. CONCLUSIONES

- A partir de la aplicación de la técnica electroquímica de voltametría cíclica, se seleccionó como material catódico el Acero Inoxidable AISI-SAE 316, descartando el Acero AISI-SAE1020 por motivos de corrosión y el grafito por presentar baja densidad de corriente y por lo tanto cinética lenta.
- Los ensayos experimentales realizados en el reactor de cilindro rotatorio mostraron una recuperación de cobre del orden del 71%, bajo las siguientes condiciones: potencial de 2V, material catódico de Acero inoxidable AISI-SAE 316, material anódico de Acero AISI-SAE 316, velocidad de agitación 500 rpm, 4 cátodos planos, cilindro rotatorio como ánodo, tiempo de 60 minutos.
- El tiempo total de electrólisis, debe ser del orden de los 60 minutos, pues más allá de este tiempo, se ve afectada la integridad del material de los electrodos.
- El uso de un reactor de electrodo de cilindro rotatorio es una alternativa conveniente para la recuperación de cobre desde un efluente de refinación de oro con ácido nítrico,

6. RECOMENDACIONES

- Continuar con la tarea de mejorar el reactor de electrodo de cilindro rotatorio, con el fin de mitigar la problemática ambiental de los vertimientos de efluentes contaminantes, buscando otros parámetros que permitan además aumentar el porcentaje de recuperación de cobre.
- Verificar el funcionamiento del reactor de electrodo de cilindro rotatorio en la recuperación de metales en otros tipos de efluentes contaminados.
- Promover un proyecto que busque el escalamiento de este tipo de reactores para aplicaciones industriales.
- Buscar las condiciones más apropiadas para que el reactor de electrodo de cilindro rotatorio pueda ser implementado para la recuperación de otros metales.

7. BIBLIOGRAFIA

1. AFRICANO. L y PINZÓN. R. Tratamiento descontaminante de los efluentes generados en el proceso de refinación de oro con ácido nítrico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Fisicoquímica, Departamento de Ingeniería Química, 2004
2. ELECTROCHEMICAL REACTOR WITH A ROTATING CYLINDER ELECTRODE. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **77**, 465–472 (2002).
3. ESTEBAN M. DOMIC M. Hidrometalurgia: fundamentos procesos y aplicaciones. Chile. 2001. Capítulo 18
4. B. BIRD, W. STEWART Y E. LIGHTFOOT, Fenómenos de Transporte, Reverte, México, 1993.
5. R. Fernando Felipe, aplicación de un reactor electroquímico con electrodo de cilindro rotatorio (RCE) al tratamiento de un enjuague de cobrizado generado por una industria de cromado de plásticos, UNAM, 2006.
6. LOW, J., PONCE DE LEÓN, C. AND WALSH, F. C., The rotating cylinder electrode (RCE) and its application to electrodeposition of metals. *Aust. J. Chem.*, **58**, 246–262 (2005).
7. PLETCHER, D. AND WALSH, F.C., *Industrial Electrochemistry*. Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK, (1990).
8. GABE, D.R. AND WALSH, F.C., Enhanced mass transfer at the rotating cylinder electrode. I. Characterization of a smooth cylinder and roughness

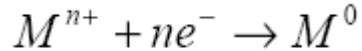
- development in solutions of constant concentration. *J. Appl. Electrochem.*, **14**, 555–564 (1984).
9. GABE, D.R., WILCOX, G.D., GONZÁLEZ-GARCIA, J. AND WALSH, F.C., The rotating cylinder electrode: its continued development and application. *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 759–780 (1998).
 10. P.S., WALLACE, J.M., 2002. Turbulent Flow: Analysis, Measurement, and Prediction. John Wiley & Sons, New Jersey. Deconick, J., 2000. Current Distributions and Electrode Shape Changes in Electrochemical
 11. CABRERA, R.; CRUZ, J.; GONZÁLEZ, I. la utilización de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para identificar diferentes estados superficiales en el procesos de corrosión del acero al carbono en medios amargos, Universidad Autónoma metropolitana, México D.F.
 12. VAZQUEZ, M. Programa Integración de Tecnologías de la información y la comunicación a la docencia, Instituto de Química, Universidad de Antioquia.
 13. C. CARLOS, A. EUGENIA, L. MARTA, P. ANTONIO. mejora de las propiedades mecánicas de ánodos base plomo utilizados en la electroobtención de cobre.
 14. JARAMILLO, C.A.; JARAMILLO, A.; TABORDA, G. Construcción de un reactor electroquímico para electrocuagulación como método alternativo en la descontaminación de aguas residuales. Universidad de Caldas
 15. HAMILTON SIMPSON ELIS cálculos de química analítica séptima edición editorial Mc Graw Hill

16. NAVA, J.L., SOSA, E., PONCE DE LEÓN, C. AND OROPEZA, M.T., Effectiveness factors in an electrochemical reactor with rotating cylinder electrode for the acid-cupric/copper cathode interface process. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 2695–2702 (2001).
17. BARKEY, D.P., MULLER, R.H., TOBIAS, C.W., 1989. Roughness development in metal electrodeposition. *Journal of the Electrochemical Society* 136,2199–2207. Bazan,
18. J.C., BISANG, J.M., 2004. Electrochemical removal of from dilute aqueous sulfate solutions using a rotating cylinder electrode of expanded metal. *Journal of Applied Electrochemistry* 34,501–506. Bernard,
19. M. TOBIAS, C.W., WILKE, C.R., 1954. Ionic mass transfer and concentration polarization rotating electrode. *Journal of the Electrochemical Society* 101, 306–320.
20. GABE, D.R., WILCOX, G.D., GONZALEZ GARCIA, J., WALSH, F.D., 1998. The rotating cylinder electrode: its continued development and application. *Journal of Applied Electrochemistry* 28,759–780.
21. FORNARI, P. AND ABBRUZZESE, C., Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions. *Hydrometallurgy*, **52**, 209–222 (1999).
22. WALSH, F.C., *A First Course in Electrochemical Engineering*, The Electrochemical Consultancy, Romsey, UK (1993).

ANEXOS

ANEXO 1. Mecanismo general de depósito de metales

Durante los procesos que involucran reacciones electroquímicas de depósito de metales de la forma:



Se presenta un mecanismo que puede incluir 5 pasos para cualquier tipo de geometría de electrodo. El mecanismo de electrodeposición, se muestra de manera general en la Figura 1.4, e incluye los siguientes pasos[Miranda, 1999]: 1.- Transferencia de masa del ión metálico, del medio electrolítico a la interfase del electrodo, 2.- Transferencia de carga en la interfase Electrodo/Solución, 3.- Adsorción del metal en la superficie del electrodo (formación de adaptamos), 4.- Formación de pequeños grupos de átomos (clusters), que inician la formación de los primeros cristales, 5.- Los primeros cristales formados, se vuelven los centros de formación de la nueva fase

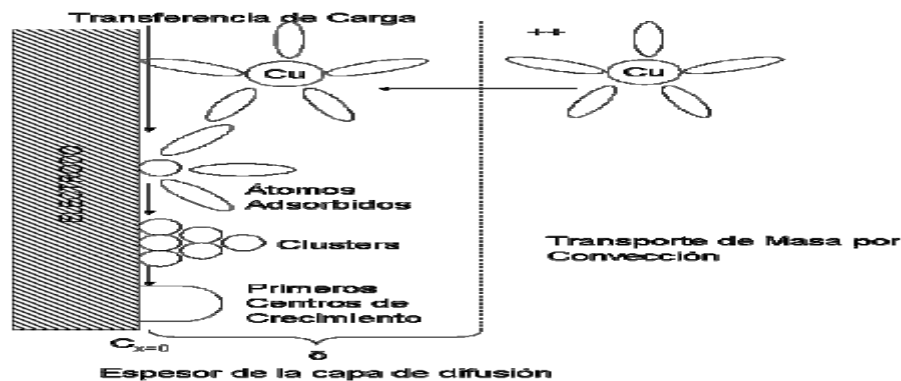


Figura 2. Esquema del mecanismo de una reacción de electrodeposición metálica en la superficie de un electrodo.

Como se puede observar en la Figura 2, las reacciones de deposición de metales, presentan fenómenos de transporte, asociados con la transferencia de masa del

bulto al electrodo y la transferencia de carga en la superficie del electrodo con las subsecuentes etapas de formación de la nueva fase. De esta manera, en este tipo de procesos se pueden presentar dos casos generales, donde el proceso global se encuentre limitado por la transferencia de carga o la transferencia de masa. En el segundo caso, si se seleccionan las densidades de corriente adecuadas, así como la velocidad angular en el electrodo rotatorio, es posible la formación de dendritas metálicas, que además, de provocar que se presenten velocidades globales de proceso muy rápidas ^[6].

ANEXO 2. Variables que afectan la electrodeposición

- Densidad de corriente: esta regula
- el espesor y la calidad del depósito. Es la principal variable ya que de ella depende en gran proporción los costos de producción
- Concentración del electrolito: a bajas concentraciones se mejora la producción de polvo, debido a que cuando mas diluido es el electrolito las partículas son más finas. Un incremento en la concentración del electrolito aumentaría la cantidad de corriente que se requiere para el depósito del metal.
- Temperatura: aumentando la temperatura se aumenta la tasa de crecimiento de los cristales, favoreciendo la formación de un depósito grueso.
- Agitación del electrolito: Al aumentar el grado de agitación, mayores son los tamaños de partícula depositados. Esto se debe a que se disminuye el espesor de capa límite, lo que determina mayor velocidad de difusión.
- Reacciones electroquímicas del proceso: Para que una reacción electroquímica proceda basta con aplicar una FEM fuerza electromotriz, que equivale a la suma de los voltajes requeridos por las reacciones anódicas y catódicas respectivamente.

ANEXO 3. Material fotográfico, pruebas de voltametría cíclica

Electrodo de referencia



Materiales usados en las pruebas de caracterización del material catódico

Electrodo de referencia

Electrodos de trabajo

- Acero 316
- Acero 1020
- Grafito



Balón de tres bocas

Tapones para el balón de tres bocas

Contraelectrodo de grafito

GAMRY equipo para pruebas de voltametría cíclica

Computador
conectado al
potenciostat

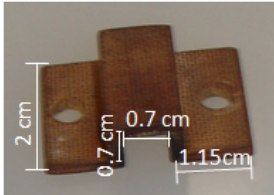


Potenciostato
GAMRY

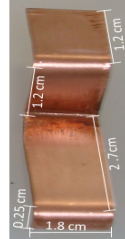
Cables de Conexión del potenciostato al
contraelectrodo, electrodo de trabajo y de referencia

Anexo 4. Partes del colector de corriente para el cilindro rotatorio

Contenedor de la barra de cobre
actualmente el material es cobre



Placa deslizador de cobre



Aislante de la base y la barra desplazadora



Placa base del contactor



Barra de cobre con
resorte, el resorte es
para ejercer presión en
la flecha del cilindro

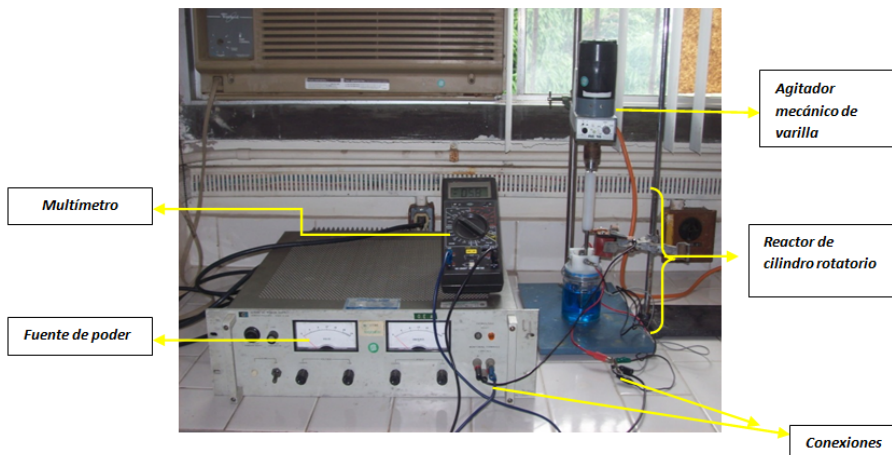


Comienza armado

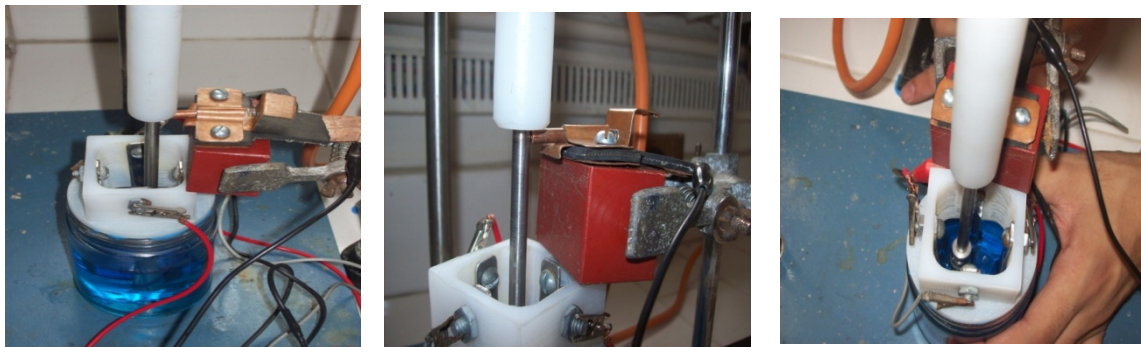


Anexo 5. Montaje del reactor de electrodo de cilindro rotatorio

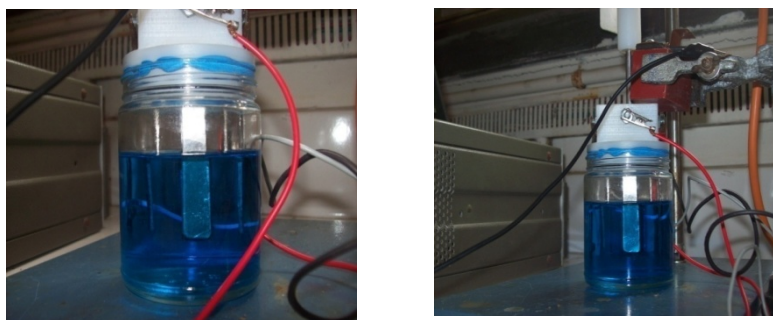
Figura 13. Fotografía y montaje y Equipos para la puesta a prueba del RCE.



Colector de corriente en contacto con el cilindro rotatorio de acero 316



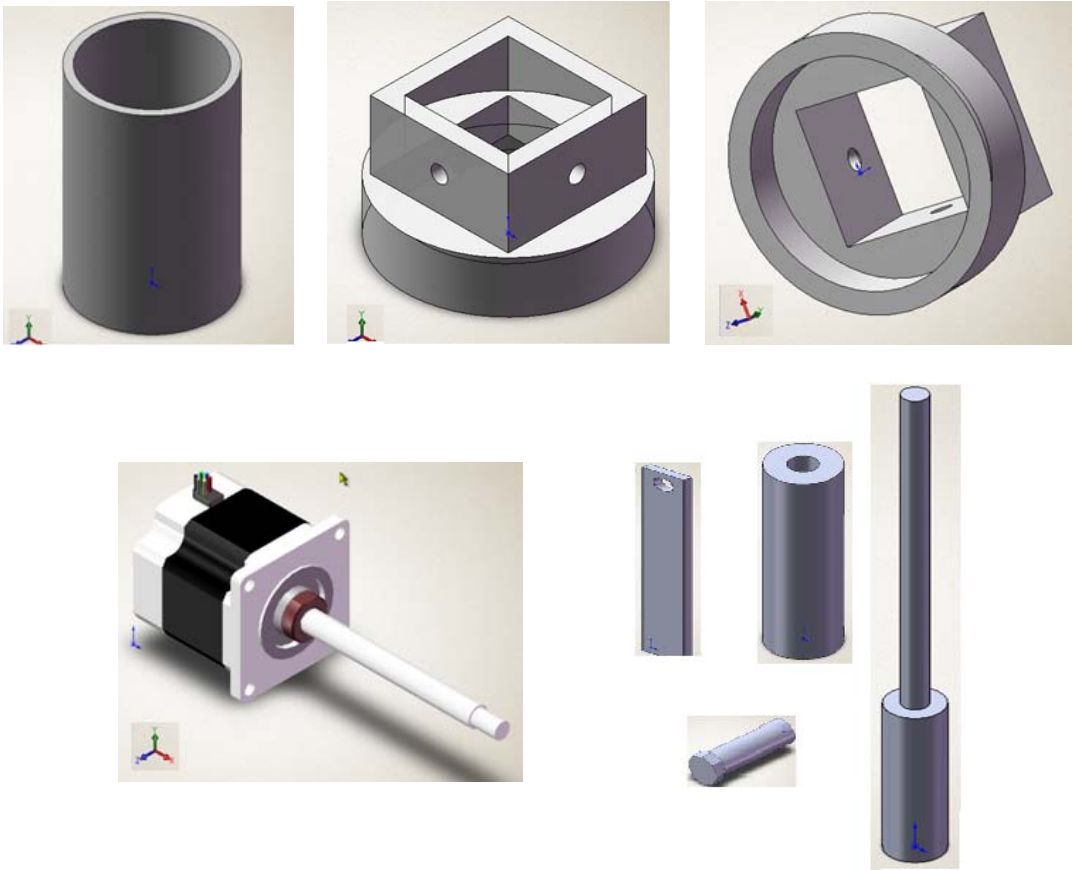
4 láminas catódicas de acero 316 en contacto con la solución ácida



Anexo 6. Cobre recuperado después de la electrólisis con el RCE



Anexo 7. Partes diseñadas del reactor RCE simuladas en SOLID WORK 3D



ANEXO 8. Resultados de las pruebas de conductividad

Solución sintética

Number	Frequency/Hz	Impedance	R/Ohm
1	2,00E+05	5,98E-01	1,03E+00
2	1,44E+05	5,88E-01	7,38E-01
3	1,04E+05	5,82E-01	5,21E-01
4	7,46E+04	5,80E-01	3,59E-01
5	5,37E+04	5,80E-01	2,36E-01
6	3,86E+04	5,83E-01	1,39E-01
7	2,78E+04	5,88E-01	5,99E-02
8	2,00E+04	5,95E-01	-1,09E-02
9	1,44E+04	6,07E-01	-7,86E-02
10	1,04E+04	6,23E-01	-1,49E-01
11	7,46E+03	6,44E-01	-2,26E-01
12	5,37E+03	6,74E-01	-3,17E-01
13	3,86E+03	7,11E-01	-4,24E-01
14	2,78E+03	7,57E-01	-5,55E-01
15	2,00E+03	8,09E-01	-7,20E-01
16	1,44E+03	8,64E-01	-9,33E-01
17	1,04E+03	9,21E-01	1,22E+00
18	7,46E+02	9,79E-01	1,61E+00
19	5,37E+02	1,05E+00	2,15E+00
20	3,86E+02	1,12E+00	2,89E+00
21	2,78E+02	1,22E+00	3,91E+00
22	2,00E+02	1,34E+00	5,32E+00
23	1,44E+02	1,56E+00	7,24E+00
24	1,04E+02	1,83E+00	9,83E+00
25	7,46E+01	2,20E+00	1,33E+01

Solución real

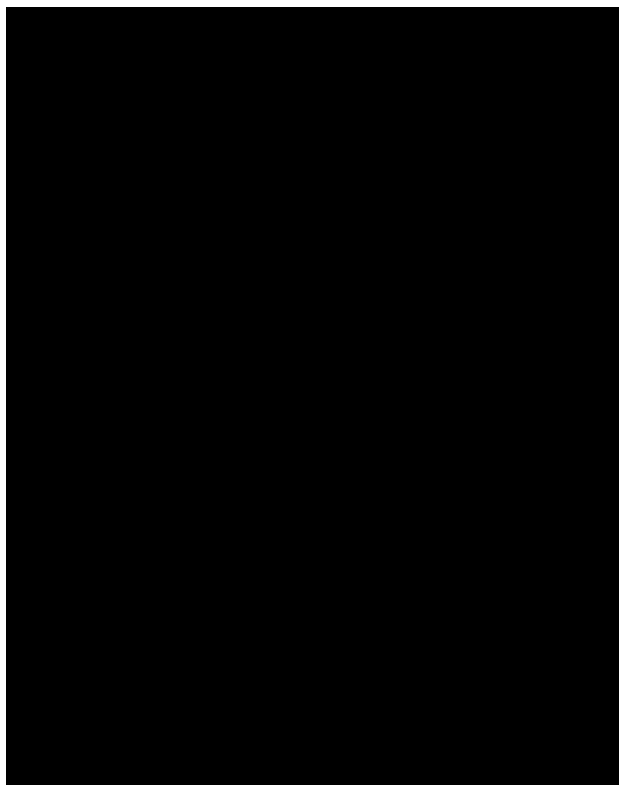
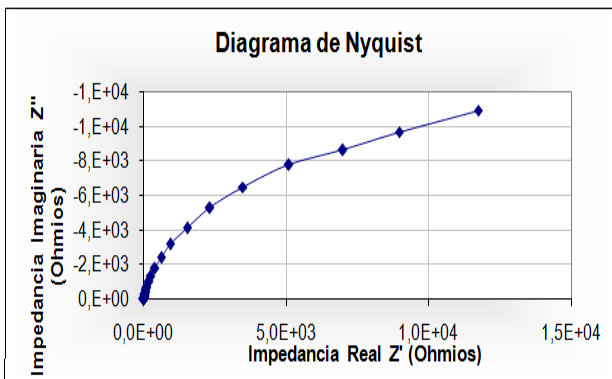


Figura A7 Diagrama de Nyquist

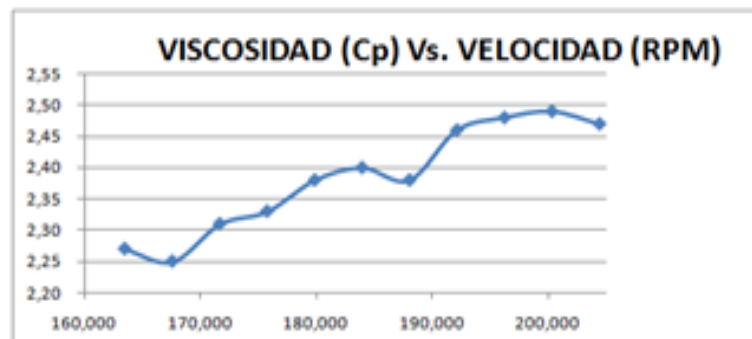


ANEXO 9. Resultados de pruebas de viscosidad

Number	Viscosity (Cp)	Speed (RPM)	% Torque	Shear Stress	Shear Rate (1/sec)	Temperature	Time Interval
1	1.39	73.59	1.6	1.25	100.00	23.6	00:30.2
2	1.33	81.77	1.7	1.33	100.00	23.5	00:30.2
3	1.42	89.94	2.0	1.57	110.00	23.5	00:30.2
4	1.57	98.12	2.4	1.88	120.00	23.4	00:30.2
5	1.69	106.30	2.8	2.19	130.00	23.4	00:30.2
6	1.68	114.47	3.0	2.35	140.00	23.3	00:30.2
7	1.77	122.65	3.4	2.66	150.00	23.3	00:30.2
8	1.91	130.83	3.9	3.05	160.00	23.2	00:30.2
9	1.93	139.00	4.2	3.29	170.00	23.1	00:30.2
10	2.00	147.18	4.6	3.60	180.00	23.1	00:30.2
11	2.06	155.36	5.0	3.91	190.00	23.1	00:30.2
12	2.23	163.53	5.7	4.46	200.00	23.0	00:30.2
13	2.27	171.71	6.1	4.77	210.00	22.9	00:30.2
14	2.31	179.89	6.5	5.09	220.00	22.9	00:30.2
15	2.35	188.06	6.9	5.40	230.00	22.8	00:30.2

Number	Viscosity (Cp)	Speed (RPM)	% Torque	Shear Stress	Shear Rate (1/sec)	Temperature	Time Interval
1	2.27	163.53	5.8	4.54	200.00	21.7	00:30.2
2	2.25	167.62	5.9	4.62	205.00	21.7	00:30.2
3	2.31	171.71	6.2	4.85	210.00	21.7	00:30.2
4	2.33	175.80	6.4	5.01	215.00	21.6	00:30.2
5	2.38	179.89	6.7	5.24	220.00	21.6	00:30.2
6	2.40	183.97	6.9	5.40	225.00	21.7	00:30.2
7	2.38	188.06	7.0	5.48	230.00	21.6	00:30.2
8	2.46	192.15	7.4	5.79	235.00	21.6	00:30.2
9	2.48	196.24	7.6	5.95	240.00	21.6	00:30.2
10	2.49	200.33	7.8	6.11	245.00	21.6	00:30.2
11	2.47	204.42	7.9	6.18	250.00	21.6	00:30.2

Figura A4. Grafica viscosidad (Cp) Vs. Velocidad (RPM)



ANEXO 10. Resultados de las pruebas de electrólisis en una celda rectangular PARA 1,5 V

Prueba 1

t (min)	corriente (A)	densidad de corriente
0	0,2	0,1
5	0,28	0,14
10	0,34	0,17
15	0,46	0,23
20	0,53	0,265
25	0,57	0,285
30	0,63	0,315
35	0,65	0,325
40	0,7	0,35
45	0,72	0,36
50	0,63	0,315
55	0,54	0,27
60	0,42	0,21

prueba2

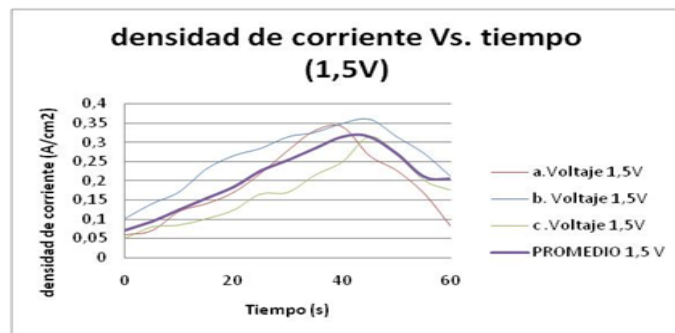
t (min)	corriente (A)	densidad de corriente
0	0,12	0,06
5	0,14	0,07
10	0,24	0,12
15	0,28	0,14
20	0,34	0,17
25	0,44	0,22
30	0,56	0,28
35	0,66	0,33
40	0,68	0,34
45	0,53	0,265
50	0,45	0,225
55	0,33	0,165
60	0,16	0,08

prueba 3

t (min)	corriente (A)	densidad de corriente
0	0,1	0,05
5	0,16	0,08
10	0,17	0,085
15	0,2	0,1
20	0,25	0,125
25	0,33	0,165
30	0,34	0,17
35	0,43	0,215
40	0,5	0,25
45	0,63	0,315
50	0,54	0,27
55	0,4	0,2
60	0,35	0,175

PROMEDIO

t (min)	corriente (A)	densidad de corriente
0	0,14	0,07
5	0,19	0,095
10	0,25	0,125
15	0,31	0,155
20	0,37	0,185
25	0,45	0,225
30	0,51	0,255
35	0,57	0,285
40	0,63	0,315
45	0,63	0,315
50	0,54	0,27
55	0,42	0,21
60	0,41	0,205



PARA 2V

Prueba 1

t (min)	corriente (A)	densidad de corriente
0	0,21	0,105
5	0,36	0,18
10	0,39	0,195
15	0,41	0,205
20	0,56	0,28
25	0,75	0,375
30	0,79	0,395
35	0,83	0,415
40	0,94	0,47
45	0,92	0,46
50	0,91	0,455

prueba 2

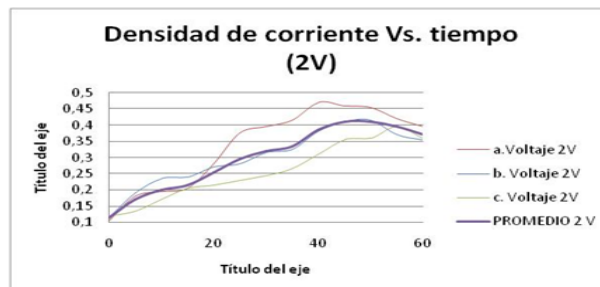
t (min)	corriente (A)	densidad de corriente
0	0,23	0,115
5	0,38	0,19
10	0,47	0,235
15	0,48	0,24
20	0,54	0,27
25	0,56	0,28
30	0,63	0,315
35	0,65	0,325
40	0,76	0,38
45	0,82	0,41
50	0,83	0,415
55	0,74	0,37
60	0,71	0,355

prueba 3

t (min)	corriente (A)	densidad de corriente
0	0,24	0,12
5	0,27	0,135
10	0,34	0,17
15	0,41	0,205
20	0,43	0,215
25	0,46	0,23
30	0,49	0,245
35	0,53	0,265
40	0,62	0,31
45	0,71	0,355
50	0,72	0,36
55	0,79	0,395
60	0,72	0,36

PROMEDIO

t (min)	corriente (A)	densidad de corriente
0	0,23	0,115
5	0,34	0,17
10	0,4	0,2
15	0,43	0,215
20	0,51	0,255
25	0,59	0,295
30	0,64	0,32
35	0,67	0,335
40	0,77	0,385
45	0,82	0,41
50	0,82	0,41
55	0,79	0,395
60	0,74	0,37



PARA 2,5V

Prueba 1

t (min)	corriente (A)	densidad de corriente
0	1,01	0,505
5	1,17	0,585
10	1,26	0,63
15	1,4	0,7
20	1,8	0,9
25	1,91	0,955
30	1,87	0,935
35	1,91	0,955
40	1,96	0,98
45	1,85	0,925
50	1,66	0,83
55	1,36	0,68
60	1,3	0,65

prueba 2

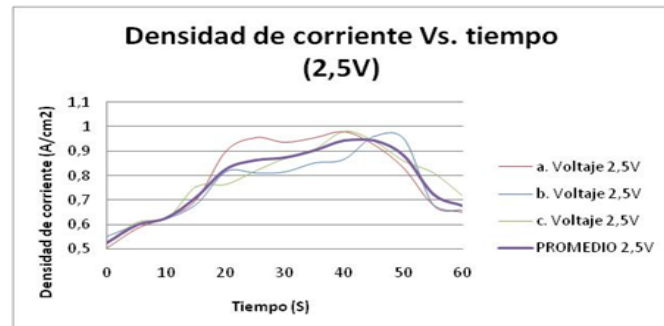
t (min)	corriente (A)	densidad de corriente
0	1,1	0,55
5	1,2	0,6
10	1,25	0,625
15	1,37	0,685
20	1,63	0,815
25	1,62	0,81
30	1,63	0,815
35	1,7	0,85
40	1,73	0,865
45	1,92	0,96
50	1,9	0,95
55	1,36	0,68
60	1,32	0,66

prueba 3

t (min)	corriente (A)	densidad de corriente
0	1,05	0,525
5	1,22	0,61
10	1,25	0,625
15	1,51	0,755
20	1,53	0,765
25	1,64	0,82
30	1,74	0,87
35	1,81	0,905
40	1,96	0,98
45	1,88	0,94
50	1,72	0,86
55	1,62	0,81
60	1,43	0,715

PROMEDIO

t (min)	corriente (A)	densidad de corriente
0	1,05	0,53
5	1,20	0,60
10	1,25	0,63
15	1,43	0,71
20	1,65	0,83
25	1,72	0,86
30	1,75	0,87
35	1,81	0,90
40	1,88	0,94
45	1,88	0,94
50	1,76	0,88
55	1,45	0,72
60	1,35	0,68



PARA 3 V

Prueba 1

t (min)	corriente (A)	densidad de corriente
0	1,11	0,555
5	1,81	0,905
10	2,27	1,135
15	2,38	1,19
20	2,38	1,19
25	2,29	1,145
30	2,17	1,085
35	2	1
40	1,63	0,815
45	0,9	0,45
50	0,39	0,195
55	0,01	0,005
60	0	0

prueba 2

t (min)	corriente (A)	densidad de corriente
0	1,63	0,815
5	1,93	0,965
10	2,34	1,17
15	2,38	1,19
20	2,49	1,245
25	2,59	1,295
30	2,6	1,3
35	2,8	1,4
40	2,86	1,43
45	1,24	0,62
50	0,37	0,185
55	0,33	0,165
60	0,21	0,105

prueba 3

t (min)	corriente (A)	densidad de corriente
0	0,9	0,45
5	0,82	0,41
10	1	0,5
15	1,73	0,865
20	1,92	0,96
25	2	1
30	1,87	0,935
35	1,7	0,85
40	1,34	0,67
45	1,7	0,85
50	1,7	0,85
55	1,2	0,6
60	0,2	0,1

PROMEDIO

t (min)	corriente (A)	densidad de corriente
0	1,21	0,61
5	1,52	0,76
10	1,87	0,94
15	2,16	1,08
20	2,26	1,13
25	2,29	1,15
30	2,21	1,11
35	2,17	1,08
40	1,94	0,97
45	1,28	0,64
50	0,82	0,41
55	0,51	0,26
60	0,14	0,07

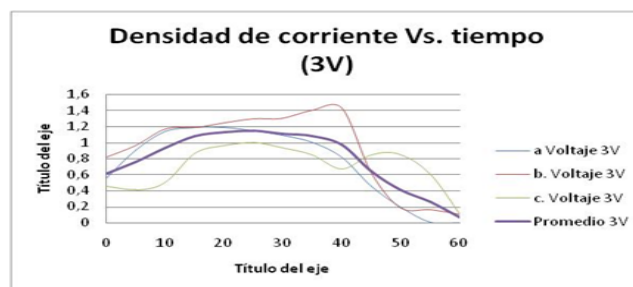


Tabla A6. Resultados de la determinación de potencial en las pruebas preliminares de recuperación electrolítica de cobre

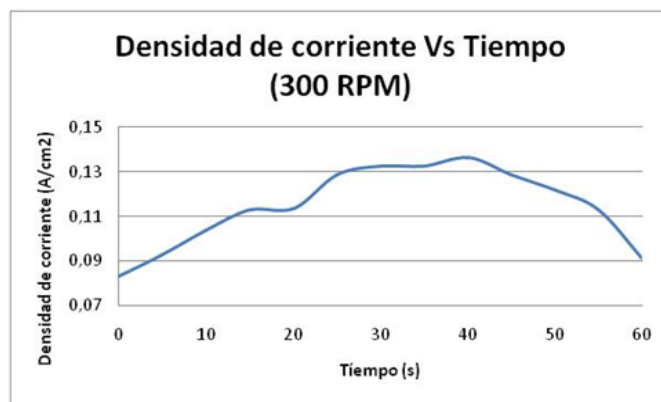
EXPERIMENTOS	VOLTAJE (V)	pH		VARIACIÓN DE COBRE EN EL EFLUENTE				PRECIPITACIÓN DE COBRE		CORRIENTE Promedio (A)	PESO TEÓRICO (g)	EFICIENCIA DE CORRIENTE (%)	TIEMPO REDUCCIÓN DE Cu (h)
		pH _i	pH _f	ppm Cu inicial	ppm Cu final	W Cu inicial (g)	W Cu final (g)	ΔW_{Cu} (g)	% Cu Recuperado				
A	1,5v	0,4	0,38	55898	52471	5,589	5,247	0,347	6,20	0,379	0,450	76	12,45
B		0,4	0,38	55898	52062	5,589	5,206	0,383	6,85	0,513	0,610	62,7	9,19
C		0,4	0,39	55898	55187	5,589	5,322	0,267	4,77	0,339	0,400	66,8	13,94
PROMEDIO		0,4	0,383	55898	53240	5,589	5,324	0,331	5,94	0,410	0,487	68,5	11,86
$\sigma_{1,5V}$		0	0,0047	0	1386,9	0	1,386	0,048	0,869	0,0746	0,0896	5,56	1,984
A	2,0 V	0,4	0,37	55898	50979	5,589	5,098	0,491	8,78	0,67	0,794	61,8	7,1
B		0,4	0,37	55898	52391	5,589	5,239	0,35	6,26	0,6	0,415	84,3	7,9
C		0,4	0,37	55898	54983	5,589	5,198	0,391	7,521	0,52	0,62	63,1	9,1
PROMEDIO		0,4	0,37	55898	52784,3	5,589	5,28	0,411	7,52	0,597	0,61	69,73	8,03
σ_{2V}		0	0	0	1658,12	0	1,66	0,059	1,029	0,061	0,155	10,314	0,822
A	2,5V	0,4	0,35	55898	51606	5,589	5,16	0,429	7,68	1,574	1,86	23,06	3
B		0,4	0,37	55898	51057	5,589	5,11	0,479	8,57	1,518	1,79	26,76	3,1
C		0,4	0,35	55898	52149	5,589	5,22	0,369	6,60	1,566	1,86	19,84	3
PROMEDIO		0,4	0,357	55898	51604	5,589	5,163	0,4257	7,62	1,553	1,84	23,22	3,03
$\sigma_{2,5V}$		0	0,0094	0	445,81	0	0,045	0,045	0,806	0,025	0,033	2,827	0,047
A	3,0V	0,4	0,35	55898	52713	5,589	5,27	0,319	5,7	1,4877	1,76	18,13	3,2
B		0,4	0,34	55898	51192	5,589	5,12	0,469	8,4	1,8285	2,166	21,65	2,58
C		0,4	0,34	55898	52007	5,589	5,12	0,389	7	1,3908	1,647	23,62	3,39
PROMEDIO		0,4	0,343	55898	51970,7	5,589	5,2	0,392	7,03	1,569	1,856	21,13	3,6
$\sigma_{3,0V}$		0	0,0047	0	621,48	0	0,062	0,061	1,103	0,188	0,223	2,271	0,346

ANEXO 11. Pruebas para la implementación del reactor de electrodo de cilindro rotatorio

- Resultados de las pruebas para la determinación de la velocidad de agitación.

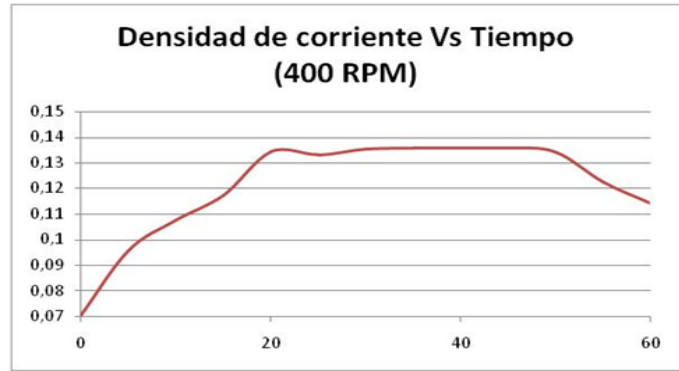
300 RPM

t (min)	corriente (A)	densidad de corriente
0	2,2	0,083333333
5	2,45	0,09280303
10	2,74	0,103787879
15	2,98	0,112878788
20	3	0,113636364
25	3,4	0,128787879
30	3,5	0,132575758
35	3,5	0,132575758
40	3,6	0,136363636
45	3,4	0,128787879
50	3,21	0,121590909
55	2,98	0,112878788
60	2,4	0,090909091



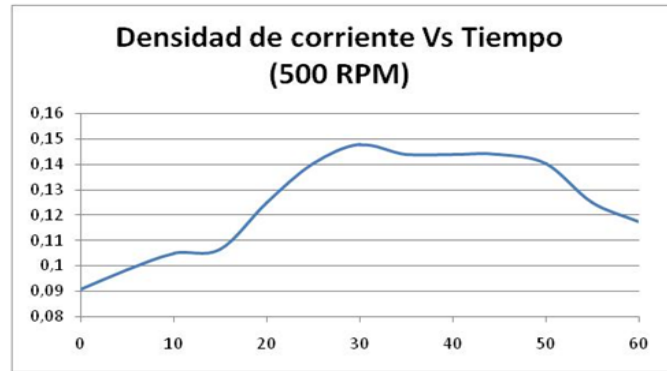
400 RPM

t (min)	corriente (A)	densidad de corriente
0	1,85	0,070075758
5	2,53	0,095833333
10	2,84	0,107575758
15	3,1	0,117424242
20	3,54	0,134090909
25	3,51	0,132954545
30	3,57	0,135227273
35	3,58	0,135606061
40	3,58	0,135606061
45	3,58	0,135606061
50	3,54	0,134090909
55	3,23	0,122348485
60	3,01	0,114015152



500 RPM

tiempo (min)	Corriente (A)	Densidad de corriente
0	2,4	0,090909091
5	2,6	0,098484848
10	2,77	0,104924242
15	2,81	0,106439394
20	3,3	0,125
25	3,7	0,140151515
30	3,9	0,147727273
35	3,8	0,143939394
40	3,8	0,143939394
45	3,8	0,143939394
50	3,7	0,140151515
55	3,3	0,125
60	3,1	0,117424242

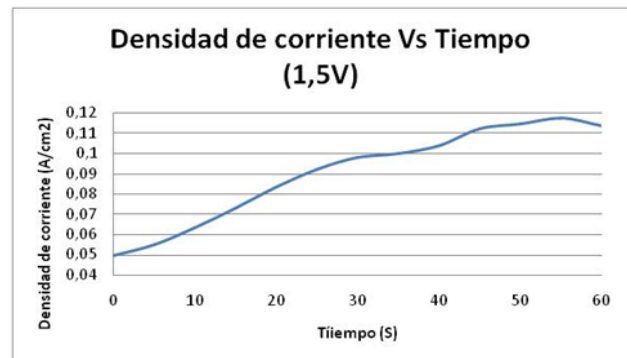


- **Resultados de las pruebas para la determinación del potencial de electrólisis.**

1.5V

PRUEBA 1

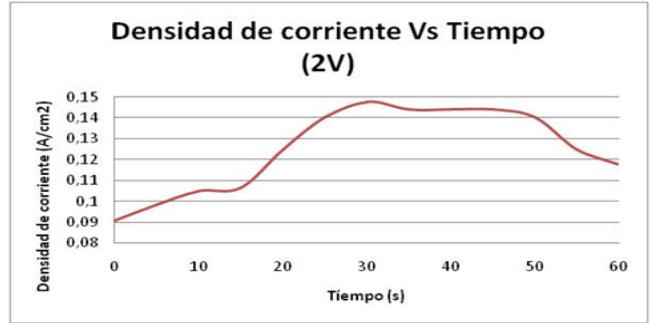
tiempo (min)	Corriente (A)	Densidad de corriente
0	1,31	0,049621212
5	1,45	0,054924242
10	1,67	0,063257576
15	1,93	0,073106061
20	2,2	0,083333333
25	2,43	0,092045455
30	2,58	0,097727273
35	2,63	0,099621212
40	2,74	0,103787879
45	2,96	0,112121212
50	3,02	0,114393939
55	3,1	0,117424242
60	3	0,113636364



2V

2,0V

tiempo (min)	Corriente (A)	Densidad de corriente
0	2,4	0,090909091
5	2,6	0,098484848
10	2,77	0,104924242
15	2,81	0,106439394
20	3,3	0,125
25	3,7	0,140151515
30	3,9	0,147727273
35	3,8	0,143939394
40	3,8	0,143939394
45	3,8	0,143939394
50	3,7	0,140151515
55	3,3	0,125
60	3,1	0,117424242



- **Resultados de las pruebas para determinar el número de electrodos en el rector**

2placas Catódicas, 1Cilindro anódico sintética

PRUEBA 1

tiempo (min)	Corriente (A)	Densidad de corriente
0	0,76	0,057575758
5	0,81	0,061363636
10	0,84	0,063636364
15	0,85	0,064393939
20	0,86	0,065151515
25	1,04	0,078787879
30	1,06	0,08030303
35	1,07	0,081060606
40	1,22	0,092424242
45	1,34	0,101515152
50	1,77	0,134090909
55	1,79	0,135606061
60	1,74	0,131818182

4 placas catódicas 1 cilindro anódico sintética

PRUEBA1

tiempo (min)	Corriente (A)	Densidad de corriente
0	2,4	0,090909091
5	2,6	0,098484848
10	2,77	0,104924242
15	2,81	0,106439394
20	3,3	0,125
25	3,7	0,140151515
30	3,9	0,147727273
35	3,8	0,143939394
40	3,8	0,143939394
45	3,8	0,143939394
50	3,7	0,140151515
55	3,3	0,125
60	3,1	0,117424242

- **Resultados de las pruebas para la determinar la disposición del electrodo de cilindro rotatorio como ánodo o cátodo**

4 placas catódicas 1 cilindro anódico sin sintética

tiempo (min)	Corriente (A)	Densidad de corriente
0	2,4	0,090909091
5	2,6	0,098484848
10	2,77	0,104924242
15	2,81	0,106439394
20	3,3	0,125
25	3,7	0,140151515
30	3,9	0,147727273
35	3,8	0,143939394
40	3,8	0,143939394
45	3,8	0,143939394
50	3,7	0,140151515
55	3,3	0,125
60	3,1	0,117424242

4 placas anódicas 1 cilindro catódico sintética

Tiempo (min)	Corriente (A)	Densidad de corriente
0	2,09	0,184628975
5	2,25	0,198763251
10	2,6	0,229681979
15	2,8	0,247349823
20	3,1	0,27385159
25	3,1	0,27385159
30	3,2	0,282685512
35	3,3	0,291519435
40	3,7	0,326855124
45	3,8	0,335689046
50	3,4	0,300353357
55	3,3	0,291519435
60	3,1	0,27385159

4 placas catódicas 1 cilindro anódico real

tiempo (min)	Corriente (A)	Densidad de corriente
0	3,95	0,149621212
5	3,91	0,148106061
10	3,88	0,146969697
15	3,73	0,141287879
20	3,69	0,139772727
25	3,91	0,148106061
30	3,98	0,150757576
35	4,12	0,156060606
40	4,14	0,156818182
45	4,15	0,15719697
50	4,13	0,156439394
55	4,12	0,156060606
60	4	0,151515152

4 placas anódicas 1 cilindro catódico real

tiempo (min)	Corriente (A)	Densidad de corriente
0	3,62	0,319787986
5	3,62	0,319787986
10	3,62	0,319787986
15	3,71	0,327738516
20	3,88	0,342756184
25	3,93	0,347173145
30	3,72	0,328621908
35	3,62	0,319787986
40	3,43	0,303003534
45	3,31	0,292402827
50	3,29	0,290636042
55	3,29	0,290636042
60	3,27	0,288869258