

**SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN SISTEMA
CATÓDICO PARA LA REMOCIÓN DE COBRE EN SOLUCIONES
CIANURADAS DILUIDAS**

CARLOS MARTIN PEDRAZA BAUTISTA

FREDY FABIAN RODRIGUEZ CORTES

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

2008

**SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN SISTEMA
CATÓDICO PARA LA REMOCIÓN DE COBRE EN SOLUCIONES
CIANURADAS DILUIDAS**

CARLOS MARTIN PEDRAZA BAUTISTA

FREDY FABIAN RODRIGUEZ CORTES

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

Director: Mcs. Julio Elías Pedraza Rosas

Codirector: Ing. Prospero Acevedo Peña

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

2008

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresamos nuestros más sinceros agradecimientos a:

Al profesor Julio Elías Pedraza Rosas, director de este proyecto, por su invaluable colaboración y contribución en la formación intelectual y personal.

Al Ingeniero Próspero Acevedo Peña, codirector de este proyecto, por sus aportes dados durante la realización de este trabajo.

Al grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalúrgica y Ambiente (GIMBA).

A Olger Giovanni Mendoza V. Químico del laboratorio (GIMBA) por su gran colaboración.

A Ambrosio Carrillo, técnico del laboratorio de corrosión de la Escuela de ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

La Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la UIS por el soporte económico a través del proyecto 5430 “REMOCIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE IONES METÁLICOS. UNA ALTERNATIVA PROMISORIA PARA LA PROBLEMÁTICA AMBIENTAL”

A La Universidad Industrial de Santander por permitirnos formar como profesionales con calidad académica y humana.



DEDICATORIA

A Dios, por ser fuente de vida, amor y sabiduría, por permitirme alcanzar una de las etapas más importantes y anheladas.

A mis padres Roso y Custodia, a quienes debo todo lo que soy. Gracias.

A Eloísa porque gracias a su apoyo, amor y comprensión he alcanzado las metas propuestas y alcanzaremos las que nos proponamos.

A mi hija Laura Daniela, por ser la fuente de inspiración y dar sentido a mi vida.

A mis hermanos, Elsa, Miguel, Rosaura, Reinaldo. A Elsa por su apoyo y comprensión a quién tengo gran admiración y agradecimiento.

A mi madre Custodia y mi hermana Rosaura quienes ya no están presentes pero me enseñaron que la verdad, la sencillez, la humildad y la sinceridad son virtudes que hacen a un hombre grande. A ustedes dos que **DJOS LAS TENGA EN SU REJNO.**

Carlos Martín Pedraza Bautista.

**A DIOS POR ESTAR CONMIGO, DANDOME LA FUERZA PARA SEGUIR
ADELANTE.**

**A MI MADRE LUCILA, POR SU AMOR Y APOYO PARA CUMPLIR ESTE
LOGRO. ERES LO MAS PRECIADO QUE DIOS ME DIO.**

**A TODOS MIS AMIGOS Y PROFESORES, QUE ME APOYARON Y ME
BRINDARON SU AMISTAD.**

FREDY FABIAN RODRIGUEZ CORTES

CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCION.	1
2. CONCEPTOS TEORICOS.	3
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	7
3.1 ETAPA 1. SELECCION Y ADQUISICION DE EQUIPOS, REACTIVOS Y MATERIALES PARA LAS PRUEBAS ELECTROLITICAS YELECTROQUIMICAS.	7
3.2 ETAPA 2. EVALUACION DE LA ELECTRODEPOSICION DE COBRE POR ELECTROLISIS.	8
3.2.1 Montaje y adecuación de la celda.	8
3.2.2 Pruebas preliminares del proceso de electrólisis.	9
3.2.3 Pruebas experimentales.	11
3.2.4 Cálculos y análisis de resultados.	12
3.3 ETAPA 3. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUIMICA DEL SISTEMA CATODICO.	13
3.3.1 Selección de técnicas Electroquímicas.	13
3.3.2 Pruebas experimentales para la Voltametría y Cronoamperometría.	14
3.3.3 Análisis de resultados.	15
3.4 ETAPA 4: PROPUESTA DEL SISTEMA CATODICO.	15
4. RESULTADOS Y ANALISIS.	16
4.1 EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE COBRE POR LA ELECTRÓLISIS.	16
4.1.1 Pruebas de Conductividad.	16
4.1.2 Pruebas preliminares de Electrólisis.	16

4.1.3 Pruebas experimentales.	18
4.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUIMICA DEL SISTEMA CATODICO.	22
4.2.1 Voltametría Cíclica.	22
4.2.1.1 Estudio Anódico.	24
4.2.2 Cronoamperometría.	26
4.3 PROPUESTA DEL SISTEMA CATODICO.	29
5. CONCLUSIONES	30
6. RECOMENDACIONES	31
7. BIBLIOGRAFIA	32
8. ANEXOS	35

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Esquema de una celda electrolítica.	3
Figura 2. Diagrama de Pourbaix para el Cu-CN a 700 ppm Cu (11.10 mM) y de 900 ppm CN ⁻ (34.60 mM) a 25 °C.	5
Figura 3. Diagrama de especiación para el Cu-CN, a 700 ppm Cu (11.10 mM) y de 900 ppm CN ⁻ (34.60 mM) a 25 °C.	6
Figura 4. Metodología para el desarrollo experimental.	7
Figura 5. Sistema experimental: (a) Celda electrolítica, (b) Tapa de la celda, (c) Montaje del sistema de electrólisis.	9
Figura 6. Geometría de los ánodos y cátodos.	11
Figura 7. Diagrama y montaje de la celda electroquímica.	14
Figura 8. Corriente Vs Tiempo de las pruebas preliminares de electrólisis a pH 12.	17
Figura 9. Corriente Vs. Tiempo de las pruebas de electrólisis: (a) pH 10, (b) pH 12.	18
Figura 10. Porcentaje de recuperación de Cu (a) voltaje 2 V y (b) voltaje 3 V.	19
Figura 11. Porcentaje de eficiencia de corriente a voltaje a) Voltaje 2 V, b) Voltaje 3 V	20
Figura 12. Cantidad de cobre depositado electrolíticamente en los ánodos de acero 316 de una solución conteniendo inicialmente 350 mg de cobre (a) pH 10, (b) pH 12.	21
Figura 13. Voltagramas para los diferentes electrodos de trabajo	

a diferentes condiciones. (a) Cobre, (b) Acero, (c) Grafito.	23
Figura 14. Voltagramas para los diferentes electrodos de trabajo a diferentes condiciones. (a) 900 pm CN, (b) pH 10, (c) pH 12.	25
Figura 15. Cronoamperograma para el electrodo de (a) grafito a 900ppm de CN y 700 ppm Cu a pH 12. (b) Acero Inoxidable 316 a 900ppm de CN y 700 ppm Cu a pH 12.	26
Figura 16. Carga Vs Potencial de los cronoamperogramas	27
Figura 17. Voltagramas anódicos para el electrodo de acero 316.	28

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Valores de concentración de electrolito y de voltaje para las pruebas de electrólisis.	10
Tabla 2. Condiciones experimentales para realizar las pruebas de Electrólisis.	12
Tabla 3. Condiciones de operación de las pruebas electroquímicas.	15
Tabla 4. Pruebas de conductividad para el NaCN y KCN con electrolito soporte KOH.	16
Tabla 5. Eco para los distintos materiales a pH 10 y 12.	22

LISTA DE ANEXOS

	Pág
ANEXO 1: RESULTADOS DE PRUEBAS PRELIMINARES DE ELECTROLISIS.	35
ANEXO 2: RESULTADOS PARA LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES DE ELECTROLISIS.	37
ANEXO 3 DIAGRAMA DE OXIDACION ELECTROQUIMICA DEL CUPROCIANURO, PROVENIENTE DE DIFERENTES MECANISMOS EN SOLUCIONES DIFERENTE .	44
ANEXO 4 PROTOCOLOS PARA EL TRATAMIENTO DE LOS ELECTRODOS PARA LAS PRUEBAS ELECTROLÍTICAS Y ELECTROQUÍMICAS.	45
ANEXO 5 REGISTRO FOTOGRAFICO.	47

RESUMEN

TITULO

SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN SISTEMA CATÓDICO PARA LA REMOCIÓN DE COBRE EN SOLUCIONES CIANURADAS DILUIDAS*

AUTORES: PEDRAZA, Carlos, RODRIGUEZ, Fredy**

PALABRAS CLAVE

Electro-obtención, materiales catódicos, limpieza de efluentes, electrorecuperación, Soluciones cianuradas diluidas.

DESCRIPCIÓN

Los procesos de electrodeposición, de tratamiento de superficies y otros con trabajo de metales, causan contaminación a través de descargas de aguas de enjuagues, las cuales contienen substanciales cantidades de metales pesados y tóxicos. La electrólisis es una alternativa que no solo podría llevar a la recuperación de los metales y a descontaminar dichos efluentes, sino que permitiría pensar en la reutilización de metales y aguas de enjuagues, obteniéndose una reducción de los costos de manejo y disposición de los residuos.

El objetivo de este proyecto fue seleccionar tanto el material catódico comercial adecuado como los principales parámetros de electrólisis (concentración, pH, voltaje, corriente), para remover el cobre presente en soluciones cianuradas diluidas, por medio de los resultados experimentales obtenidos al realizar pruebas electrolíticas y de caracterización electroquímica. La metodología experimental, comenzó con la selección de los materiales y reactivos para el sistema catódico así: Acero 316, Acero 1020, Grafito comercial y cobre electrolítico, KCN, CuCN, y KOH. Seguidamente se realizaron pruebas electrolíticas donde se analizó el efecto del material catódico, voltaje de electrólisis y el pH del electrolito. Posteriormente se realizaron pruebas de caracterización electroquímica utilizando las técnicas de Voltametría Cíclica y Cronoamperometría. Finalmente, se propuso un sistema catódico para la remoción de cobre de soluciones cianuradas diluidas.

De los resultados obtenidos, se pudo seleccionar para una solución con concentración de 700 ppm de Cu y 900 ppm de CN⁻, como material catódico el cobre electrolítico y las siguientes variables de proceso: pH 12, voltaje de 3V, KOH 0,1 M como electrolito. De este estudio se pudo corroborar que realizando pruebas electrolíticas complementadas con algunas técnicas electroquímicas, se puede evaluar eficientemente tanto el sistema anódico como el catódico para una celda electrolítica.

Trabajo de grado*

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Ingeniería Química, Director: M.Sc. JULIO ELÍAS PEDRAZA ROSAS. Codirector: Ing. PRÓSPERO ACEVEDO PEÑA.

ABSTRACT

TITLE

ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION AND SELECTION OF CATHODIC SYSTEM FOR RECOVERY OF COPPER IN DILUTE CYANIDE SOLUTIONS.*

AUTHORS: PEDRAZA , Carlos, RODRIGUEZ, Fredy**

KEY WORDS: Electrowinning, cathodic materials, effluent purification process, electroplating, dilute cyanide solutions.

DESCRIPTION

The electrowinning process, metals work and other with surface treatment across rinsing water discharge, pollutions cause which contents toxics and heavy metals amount substantially. The electrolysis it is alternative that not only could to go off the metals recovery and his remains not only could allow think in the metals reusing and rinsing waters management to keep down obtaining and waste disposal.

The objective of this project was select suitable commercial cathodic material as well as the electrolysis parameters main (concentration, pH, voltage, amperage) for recovery copper present in dilute cyanide solutions, by means of experimentaly studied results obtained to carry out electrolytical test and the characterization electrochemical. The experimental methodology became with selection of materials and reagent for the cathodic system so: Steel 316, Steel 1020, commercial graphite and electrolytic copper, KCN, CuCN, KOH. The following step was to carry out test electrolyticals where in the cathodic material effect analyzed, the electrolysis voltage and pH. After, to carry out characterization electrochemical, chronoamperometry and Cyclic voltametry, technics test. Finally, could propose a cathodic system for recovery of copper in dilute cyanide solutions.

Off the obtained results, 900 ppm CN^- , 700 ppm Cu, could select concentration for solution, as well as the cathodic material electrolytic of copper and the following process variables: pH 12, Voltage 3V, 0.1M KOH as electrolyte. In this study could prove that to carrying out electrolytic complemented test with some electrochemicals technics, can evaluate efficiency so much the anodic system as cathodic for electrolytic cell

Degree work *

**Faculty of Phisical-Chemistry Engineerings, Chemical Engineering, Managing: M.Sc. JULIO ELIAS PEDRAZA ROSAS. Co-Managing: Ing. PROSPERO ACEVEDO PEÑA.

1. INTRODUCCIÓN

Los procesos de electrodeposición, de tratamiento de superficies y otros con trabajo de metales, causan contaminación a través de descargas de aguas de enjuagues, las cuales contienen substanciales cantidades de metales pesados y tóxicos.

Para dar solución a este problema existen diversos procesos de tratamiento, dentro de los cuales están los de filtración por membranas, absorción por carbón activado, resinas de intercambio iónico y precipitación química; sin embargo estos métodos son procesos de concentración, en los cuales los metales no pueden ser destruidos o recuperados, sino que se concentran en solución o en lodos. La electrólisis es una alternativa que no solo podría llevar a la recuperación de los metales y a descontaminar dichos efluentes, sino que permitiría pensar en la reutilización de los metales y agua de enjuagues, obteniéndose una reducción de los costos de manejo y disposición de los residuos [1].

Uno de los problemas en la aplicación de la electrólisis es la falta de suficiente conocimiento sobre este proceso en el tratamiento de efluentes. Si las aguas industriales contienen iones metálicos complejos, se hace más difícil su tratamiento y se reduce la eficiencia de remoción de los metales; ya sea por precipitación, electrólisis u otras formas de tratamiento [2].

La literatura sobre recuperación electrolítica de metales describe una amplia variedad de configuraciones y tipos de electrodos [3], en los que para disminuir las concentraciones de iones metálicos en aguas contaminadas a valores permitidos para su vuelco, deben ser utilizados electrodos más eficientes [4].

En investigaciones recientes se han estudiado mecanismos mediante procesos electroquímicos [5] y electrolíticos [6] que pueden contribuir a la limpieza

ambiental. La electrodeposición, es el procedimiento que se utiliza para recuperar metales. Su característica principal radica en que el metal ya está en la solución y solamente se trata de recuperarlo depositándolo en el cátodo.

Actualmente, a nivel mundial, se está investigando en el proceso de electrólisis combinado con el de fotocátalisis [7], [8], y específicamente en la UIS, el Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente, está desarrollando el proyecto “Remoción fotoelectroquímica de iones metálicos, una alternativa promisorio para la problemática ambiental”, del cual hace parte este trabajo de grado.

Por lo anterior, la siguiente fue la Hipótesis de este trabajo: De los resultados experimentales obtenidos al realizar pruebas electrolíticas y de caracterización electroquímica, se podrá seleccionar tanto el material catódico comercial adecuado como los principales parámetros de electrólisis, para remover el cobre presente en soluciones cianuradas diluidas.

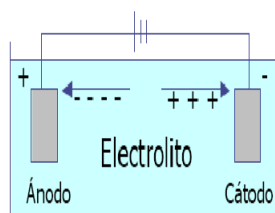
Como objetivo general se planteó: Seleccionar y caracterizar electroquímicamente un sistema catódico para la remoción de iones de cobre en soluciones cianuradas diluidas. Y como objetivos específicos: 1. Evaluar el efecto de las principales variables (pH, voltaje, material catódico) del proceso electrolítico sobre la remoción del cobre. 2. Evaluar mediante la aplicación de algunas técnicas electroquímicas diferentes sistemas catódicos que pueden ser utilizados en la remoción electrolítica del cobre.

Como conclusión general de este trabajo se puede decir que, con la experimentación realizada referente a las pruebas de electrólisis y de caracterización electroquímica, se pudo proponer un sistema catódico para la remoción electrolítica del cobre contenido en soluciones cianuradas diluidas, el cual puede ser utilizado en una celda fotoelectrolítica.

2. CONCEPTOS TEÓRICOS

La electrólisis de los metales es el proceso electroquímico o de oxido-reducción que se realiza al aplicar energía eléctrica a un sistema con iones metálicos, regido por el principio de conservación de la materia, en donde los electrones son transferidos desde o hacia reactantes o productos, y estos son donados o aceptados por los electrodos y como tal deben ser vistos como reactivos o productos. La aplicación de una corriente eléctrica continua se hace mediante un par de electrodos conectados a una fuente de alimentación eléctrica continua, electrodos que están sumergidos en una disolución o electrolito. El electrodo conectado al polo negativo se conoce como cátodo, y el conectado al positivo, como ánodo, como se muestra en la Figura 1. Cada electrodo mantiene atraídos a los iones de carga opuesta. Así, los iones positivos o cationes, son atraídos al cátodo, mientras que los iones negativos o aniones, se desplazan hacia el ánodo. En el ánodo ocurren reacciones de oxidación y en el cátodo reacciones de reducción. El medio de unión entre el agente oxidante y el reductor son los electrones ganados ó perdidos, los cuales se transportan por los conductores externos de la celda.

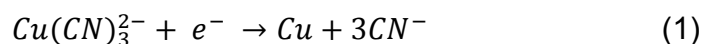
Figura 1. Esquema de una celda electrolítica.



El proceso de electroobtención de metales es afectado por diversos factores, y entre los principales están el voltaje, la densidad de corriente, la conductividad del electrolito, el movimiento o turbulencia aplicado al baño, la temperatura, la concentración de los iones metálicos, el pH y la distancia entre electrodos. En este

proceso existe competencia entre la deposición de metal y la formación de hidrógeno, que depende del pH y de la naturaleza del metal con que está elaborado el cátodo. Operar a pHs bajos puede causar reacciones anódicas no deseadas, y por el contrario a pHs altos, puede desmejorar la remoción del metal [5].

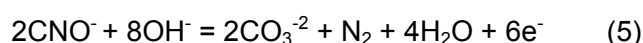
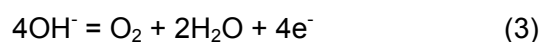
En los procesos de recubrimiento electrolítico para cobrizado, el electrolito se prepara teniendo en cuenta que el cianuro de cobre puede ser disuelto en presencia de cianuro en exceso para formar los iones cianocupratos: $\text{Cu}(\text{CN})_2^{-1}$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$, en solución acuosa. Tal como se puede apreciar en el diagrama de Pourbaix (Figura 2), a pHs básicos, la especie predominante es el tricianuro cúprico $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$, especialmente cuando la relación molar CN:Cu es >3 ; lo cual coincide con lo concluido por JIANMING LU [9], quien afirma, según sus investigaciones, que esta especie está presente en una proporción de hasta 98%. Esto también se puede observar en el diagrama de especiación para dichas concentraciones diluidas, como lo muestra la Figura 3. Por este motivo, los efluentes de los procesos de recubrimiento electrolítico con cobre, en presencia de cianuro, el cobre a recuperar electrolíticamente estará en forma de $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$, por tanto la reacción que sucede en el cátodo será:



Además en el cátodo sucede la reacción de evolución de hidrógeno, la cual compite con la del cobre:



En el ánodo ocurren las reacciones de evolución de oxígeno y de oxidación del cianuro:



Una herramienta útil e interesante para estudiar los sistemas electroquímicos, como es el caso del proceso de electrólisis, y obtener datos termodinámicos y cinéticos de los procesos involucrados, es la aplicación de diversas técnicas electroquímicas, las cuales se basan en los principios fundamentales de las reacciones de electrodo y las propiedades eléctricas de la interface electrodo-

Figura 2. Diagrama de Pourbaix para el Cu-CN, a 700 ppm Cu (11.10 mM) y de 900 ppm CN^- (34.60 mM) a 25 °C.

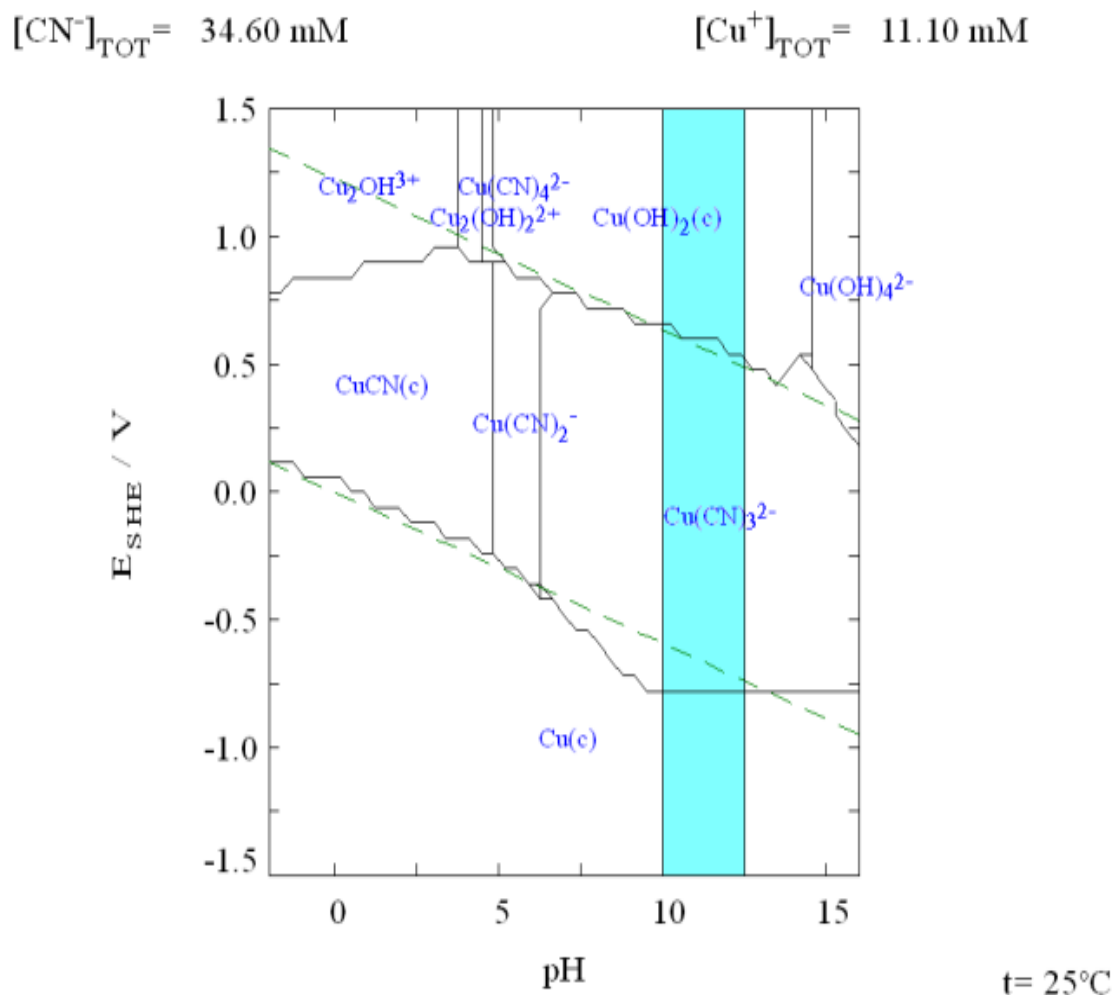
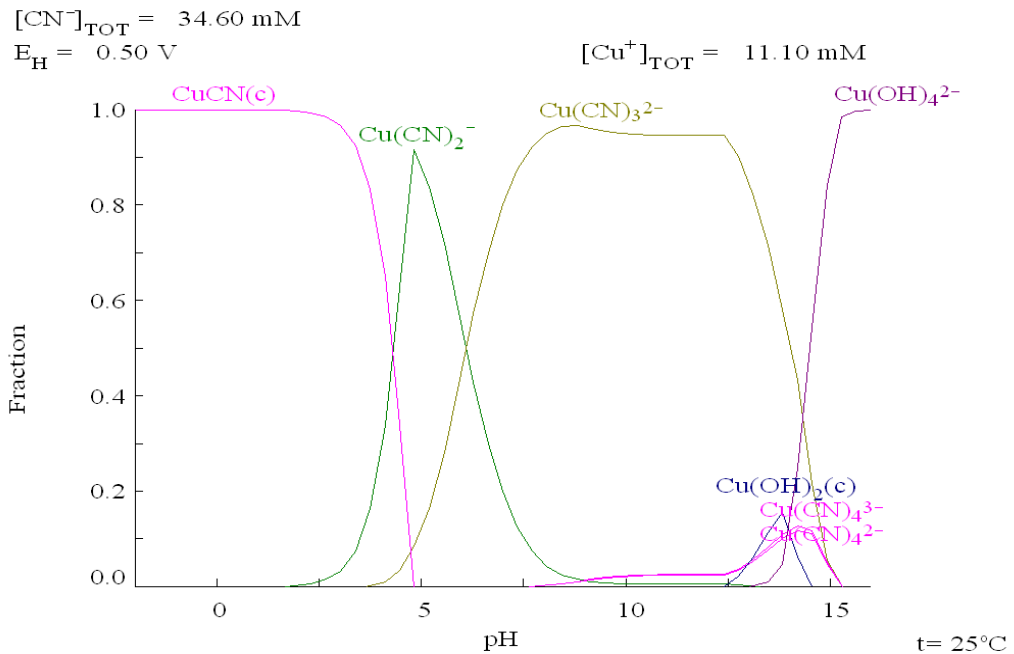


Figura 3. Diagrama de especiación para el Cu-CN, a 700 ppm Cu (11.10 mM) y de 900 ppm CN⁻ (34.60 mM) a 25 °C.

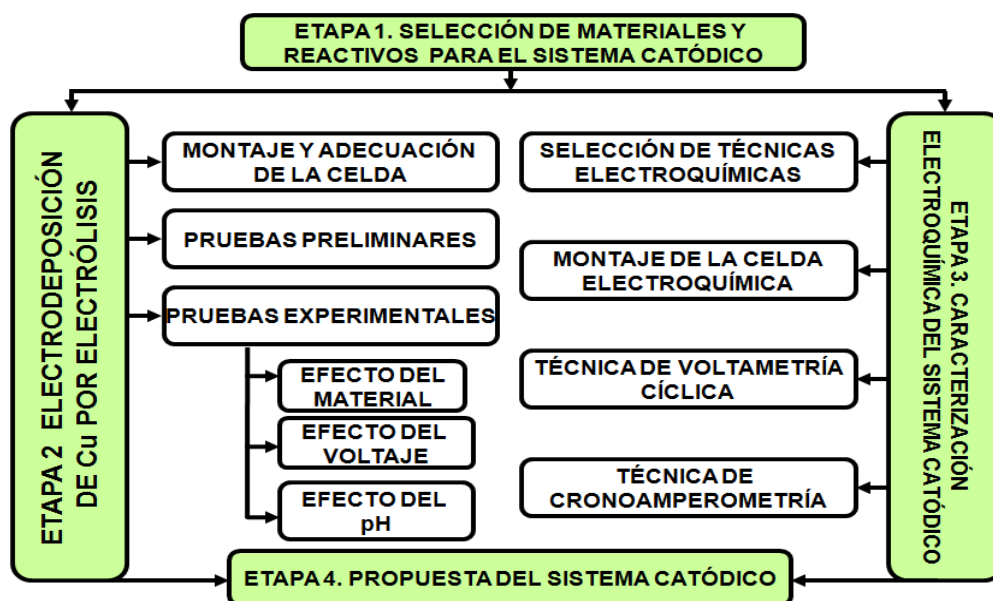


solución [10]. Actualmente existen diversas técnicas disponibles, que se pueden seleccionar y utilizar, según lo que se quiera investigar, con el objeto de cuantificar algunos parámetros y determinar los fenómenos que pueden estar involucrados en los procesos estudiados (transporte de masa y de carga). Estas técnicas se dividen en dos grandes categorías, estáticas y dinámicas, en función de cómo operan las celdas electroquímicas, en ausencia o presencia de agitación [11]. Dependiendo de la forma en que se desarrolla las técnicas sin agitación, a corriente constante o a voltaje constante, se denominan galvanostáticas o potencioestáticas, respectivamente. Entre éstas son de gran utilidad la voltametría lineal y cíclica, la cronoamperometría, la espectrometría de impedancia electroquímica, la resistencia a la polarización, las pendientes de Tafel, entre otras.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para evaluar y seleccionar el sistema catódico, se decidió trabajar experimentalmente realizando ensayos de electrólisis y aplicando algunas técnicas electroquímicas. La metodología experimental seguida en esta investigación se presenta en Figura 4.

Figura 4. Metodología para el desarrollo experimental.



3.1 ETAPA 1. Selección y adquisición de equipos, reactivos y materiales para las pruebas electrolíticas y electroquímicas

El trabajo experimental se inició con la selección y adquisición de los equipos, reactivos y materiales, necesarios para el desarrollo del proyecto. Estos fueron:

Equipos de laboratorio:

- pH metro Metrohm.
- Conductímetro Metrohm.
- Baño ultrasónico Branson.
- Packarcd 17-15-A.
- Estufa Heraeus.
- Espectrófotometro de A.A. Buck Scientif 210 VGP.

- Bipotenciostato con rotor Pine.
- Balanza analítica Mettler-Toledo.
- Micropipeta Brand Transferpette de 1000 μ ml y 250 μ ml.
- Electrodo auxiliar de platino.
- Multímetros UT33C.

Materiales y elemento de laboratorio:

- Acero inoxidable ASI 316.
- Acero ASI 1020.
- Cobre grado electrolítico.
- Grafito comercial para hornos eléctricos.
- Celda electrolítica en acrílico.
- Celda electroquímica de vidrio Pyrex.
- Electrodo de referencia de Ag/AgCl.

Reactivos:

- Cianuro de Sodio (NaCN), 97% Sigma-Aldrich.
- Cianuro de Cobre (CuCN), 99% Aldrich.
- Cianuro de Potasio (KCN), 99% Aldrich.
- Hidróxido de Sodio (NaOH), 97% Aldrich.
- Hidróxido de Potasio (KOH); 97% Aldrich.

3.2 ETAPA 2. Evaluación de la remoción de cobre por electrólisis.

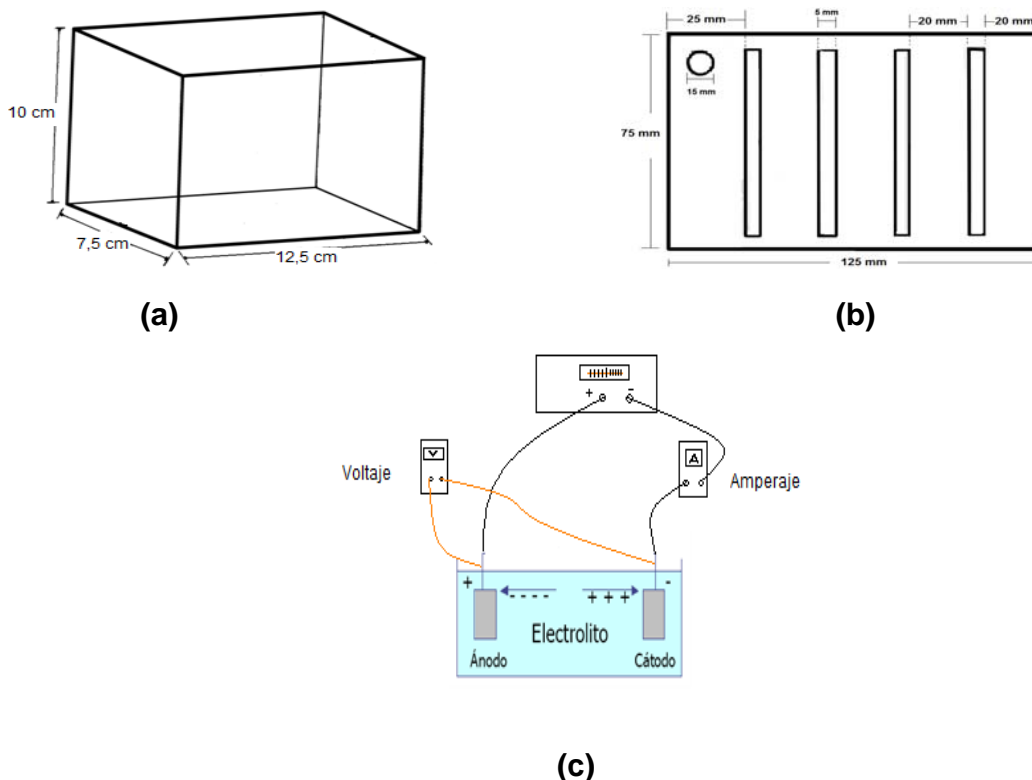
En esta etapa, se realizó el estudio del proceso de electrodeposición de cobre en medio cianurado con el fin de seleccionar los electrolitos y los materiales utilizados como cátodos.

3.2.1 Montaje y Adecuación de la Celda.

La celda electrolítica de experimentación se construyó en acrílico, con dimensiones de 125x75x100 mm y capacidad de 937,5 mL, provista con tapa y distancia entre ranuras de 25 mm (Figura 5, a y b). Se utilizó una fuente de poder marca Hewlett Packard y dos multímetros, los cuales uno se conectó en serie y el otro en paralelo para la medición de la intensidad de corriente y el voltaje,

respectivamente (Figura 5c). Se utilizó un volumen de electrolito de 500 mL para la realización de cada una de las pruebas de electrólisis.

Figura 5. Sistema experimental: (a) Celda electrolítica, (b) Tapa de la celda, (c) Montaje del sistema de electrólisis.



3.2.2 Pruebas Preliminares del Proceso de Electrólisis.

Inicialmente se efectuaron pruebas de conductividad con los electrolitos KCN, NaCN y CuCN a concentraciones de 700 ppm de Cu y 900 ppm de CN⁻, con el objeto de decidir cuáles reactivos utilizar, según los más altos valores de conductividad. Luego se realizaron pruebas preliminares de electrólisis, utilizando acero inoxidable y grafito, como materiales catódicos y como ánodo un electrodo de plomo, variando el voltaje. En la Tabla 1 se muestran los valores experimentales respectivos.

Tabla 1. Valores de concentración de electrolito y de voltaje para las pruebas de electrólisis.

Concentración		pH	Voltaje	Tiempo min
Cu	CN-			
700	900	12	4, 3, 2.5 y 1.5	60

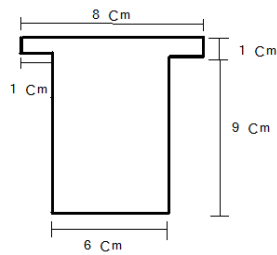
Las concentraciones de cobre y de cianuro que se utilizaron, fueron seleccionadas con base en la concentración media de los efluentes de una industria de electrorecubrimientos típica de Bucaramanga [12].

El rango de voltaje a experimentar se escogió de 1.5 hasta 4 voltios teniendo presente que el voltaje del proceso de electrólisis estará dado por el potencial electroquímico necesario para que se desarrollen las diferentes reacciones químicas, mas un sobrepotencial, necesario para vencer, la resistencia óhmica del electrolito, las perdidas por polarización anódica y catódica y las perdidas por contactos eléctricos. Con la ecuación de Nernst, se puede calcular que el valor del potencial electroquímico para las reacciones de este tipo de procesos electrolíticos, en donde se involucra la reducción de cobre es cercano a 1 voltio, y según datos de tipo industrial [13] para plantas de electroobtención de cobre el sobrepotencial puede estar entre 0,5 y 1,5 voltios, por consiguiente el voltaje total de electrólisis estará entre 1,5 y 3 voltios. Teniendo en cuenta que en este proyecto se iba a trabajar con soluciones muy diluidas (700 ppm de cobre), entonces el valor calculado del potencial para las reacciones de reducción de cobre será un poco mayor de 1 voltio, por lo que se decidió trabajar hasta valores de 4 voltios.

La geometría de los materiales catódicos y del ánodo de plomo fue en forma de T, (Figura 6), con un área efectiva de contacto con el electrolito por una sola cara de $6\text{cm} \times 5\text{cm} = 30\text{ cm}^2$. Entonces el área total A_T para el acero en contacto con la solución fue de: $30 \times 2 = 60\text{ cm}^2$. El grosor del cátodo de grafito poroso fue de 0,35

cm, presentando una área geométrica total de contacto con el electrolito de 65.6 cm². La distancia entre electrodos fue de 2,5 cm, siendo ésta la más acorde con las referencias bibliográficas [14].

Figura 6. Geometría de los ánodos y cátodos.



A cada electrodo de trabajo, antes de utilizarlo, se les sometía a un pretratamiento de limpieza consistente en un pulido a espejo con lijas, desengrasado, lavado con agua y alcohol y finalmente secado (Anexo 4. Protocolo de limpieza de electrodos).

De estas pruebas preliminares se obtuvo información de algunos parámetros del proceso cuyos valores se utilizaron en los siguientes ensayos experimentales. Además, puesto que en estas pruebas preliminares el trabajar con ánodos de plomo interfería significativamente en el proceso, se decidió cambiar el ánodo de plomo por otro de Acero inoxidable 316.

3.2.3 Pruebas Experimentales

Para estas pruebas se utilizó como ánodo el Acero inoxidable 316, y como materiales catódicos: Acero inoxidable 316, Grafito, Cobre y Acero 1020.

En cada una de las pruebas de electrólisis se realizaron las siguientes mediciones: pH inicial y pH final, conductividad, voltaje, corriente, tiempo, cuantificación gravimétrica de cobre depositado en cada uno de los diferentes materiales catódicos y análisis químico por absorción atómica del electrolito, al inicio y al final de cada prueba.

Las condiciones experimentales en que se realizaron las pruebas se muestran en la Tabla 2:

Tabla 2. Condiciones experimentales para realizar las pruebas de electrólisis.

Concentración Total		pH	Voltaje	Tiempo min.
Cu	CN-			
700	900	10 y 12	2 y 3	60

Las concentraciones totales de CN⁻ y Cu se fijaron en 900ppm y 700ppm (composición media de efluentes industriales [12] respectivamente, para una proporción molar CN⁻/Cu de 3.1.

3.2.4 Cálculos y análisis de resultados

De los resultados experimentales se observó y analizó el comportamiento de los sistemas catódicos utilizados para remover el cobre de soluciones diluidas. Se analizó el porcentaje de Cu total removido tanto en los cátodos como en los ánodos. Además, la eficiencia de la corriente utilizada en la electrólisis.

El porcentaje de Cu depositado se calculó por la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Cu}_{\text{Dep.}} = (W_r / W_s) \times 100 \quad (6)$$

En donde: W_r = gramos de Cu removido en cátodo y/o ánodo después de la electrólisis, determinado por gravimetría y W_s = gramos de Cu en la solución inicial, determinado por análisis químico de absorción atómica.

La eficiencia de corriente se obtuvo con ayuda de la siguiente expresión:

$$\% \text{ Eficiencia de Corriente} = (W_R / W_T) \times 100 \quad (7)$$

En donde: W_R = peso experimental de cobre depositado y W_T = peso teórico de cobre depositado.

$$W_T, \text{ en gramos, se deriva de las leyes de Faraday: } W_T = (I * t * PM) / (F * n) \quad (8)$$

En donde: I = intensidad de corriente en Amperios; t = tiempo de deposición en segundos; PM = peso atómico del metal que se deposita; F = Constante de Faraday (96500 Coulombs) y n = valencia o número de carga.

El término $I \cdot t$ en la ecuación (8), que representa la carga eléctrica que pasa a través de los electrodos, fue derivado del área bajo la curva de las mediciones de corriente cada 10 minutos durante todo el tiempo de prueba de electrólisis, que se estableció en una hora.

3.3 ETAPA 3. Caracterización electroquímica del sistema catódico.

En esta etapa, se realizó una caracterización electroquímica del sistema utilizado en las pruebas de electrólisis.

3.3.1 Selección de técnicas electroquímicas

Las técnicas seleccionadas para las pruebas, fueron la voltametría cíclica y la cronoamperometría con base, en la revisión bibliográfica y las diferentes técnicas electroquímicas disponibles en la Universidad.

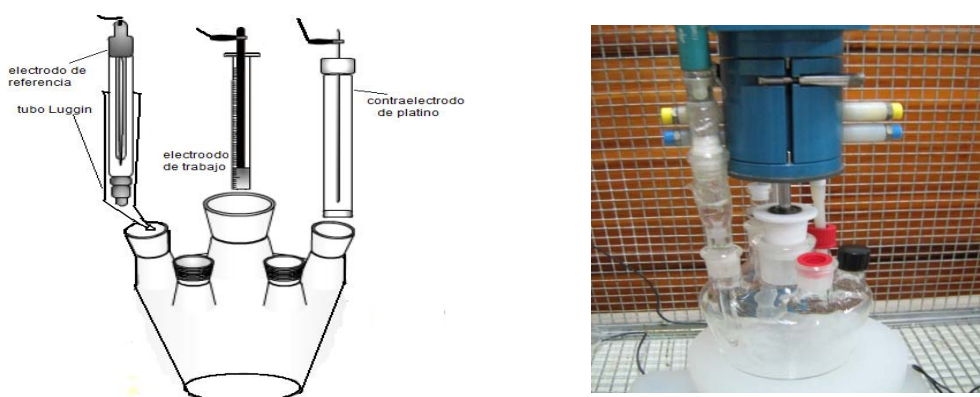
El programa de potencial empleado para la obtención de los voltamperogramas fue el siguiente: iniciando desde el potencial de circuito abierto (ocp), medido una vez el electrodo se sumergió en el electrolito, se realizó el barrido de potencial, a una velocidad de 20 mV/s, en sentido catódico hasta un potencial límite inferior de -1.5 V. Una vez en este potencial, la dirección del barrido se invirtió hasta un potencial límite superior en el cual no se presentaba la reacción de evolución de oxígeno sobre el material (típico para cada material); finalmente el barrido era invertido hasta llegar al potencial en el cual se había iniciado la medición. En las pruebas para la caracterización anódica del ánodo de acero, la medición se realizó de forma similar, pero el barrido se iniciaba en sentido anódico. La finalidad de estas pruebas fue determinar las posibles reacciones que pudieran suceder sobre el electrodo de trabajo, después de varios ciclos, en la ventana de potencial seleccionada.

Con ayuda de los voltamperogramas obtenidos, se halló los rangos de potencial, a partir del potencial de circuito abierto (ocp), para la obtención de los cronoamperogramas, pruebas que consisten en la aplicación de una corriente en un tiempo determinado, a un potencial constante. De los cronoamperogramas se halló la carga empleada para la reducción de cobre.

3.3.2 Pruebas Experimentales para la voltametría y cronoamperometría.

Con la finalidad de obtener medidas confiables, durante las pruebas electroquímicas se realizó el montaje de la celda electroquímica (Figura 7), la cual se aisló de los efectos externos empleando una celda de Faraday. Se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3M de KCl 0,207 V vs. SHE a 25 °C), y un tubo de Luggin para minimizar el error debido a la caída de potencial en el electrolito y para no contaminar el electrodo de referencia.

Figura 7. Diagrama y montaje de la celda electroquímica.



Un electrodo auxiliar de platino y electrodos de trabajo de Cobre, Acero inoxidable 316 y Grafito, se utilizaron en un volumen de solución de 230 mL a temperatura ambiente. Se desoxigenó con N_2 por 20 min. Antes de ser utilizados los electrodos de trabajo mencionados, se pulían con lijas N° 1000 y 1500, y se limpiaban por baño ultrasónico durante 5 minutos. Luego se conectaban al bipotenciostato, modelo AFCBP1 Pine Instrument Company, controlado con el software Pine Chem

2.7. Las pruebas de voltametría cíclica, se efectuaron con una velocidad de barrido de 20 mV/s. El área de contacto de los electrodos de acero AISI 316 y de grafito fue de 0,23 cm², mientras que la del cobre fue de 0,5 cm².

Una vez definida la ventana de potencial para cada material, se obtuvieron los voltamperogramas a las diferentes condiciones de la solución. Luego con ayuda de los resultados de las curvas voltamperométricas y el potencial de E_{oc} se obtuvieron los cronoamperogramas, a diferentes potenciales constantes. En la Tabla 3, se presenta las condiciones experimentales para las dos técnicas.

Tabla 3. Condiciones de operación de las pruebas electroquímicas.

Prueba	Condiciones
Voltametría cíclica	Potencial: -1,5 V hasta 0,5 V vs. Ag/AgCl; Velocidad de Barrido:20 mV/s
Cronoamperometría	Imposición de diferentes potenciales en las ventanas catódicas a partir del E _{oc} . Tiempo: 3 minutos.

3.3.3 Análisis de resultados

Los resultados obtenidos fueron analizados para cada uno de los materiales y comparados con los resultados de la electrólisis para la selección y propuesta del sistema catódico.

3.4 ETAPA 4. Propuesta del sistema catódico

Con los mejores resultados obtenidos de la evaluación electrolítica y de la caracterización electroquímica, se propuso un sistema catódico apropiado para la remoción del complejo de cobre Cu(CN)₃⁻² a partir de soluciones cianuradas diluidas.

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Evaluación de la remoción de cobre por electrólisis

4.1.1 Pruebas de Conductividad.

Los resultados obtenidos de las pruebas de conductividad se muestran en la Tabla 4; resultados que ayudan en la selección del electrolito base para la realización de las pruebas experimentales.

Tabla 4. Pruebas de conductividad para el NaCN y KCN con electrolito soporte KOH.

Solución	Concentración ppm	Conductividad pH 10 [mS/cm ²]	Conductividad pH 12 [mS/cm ²]
NaCN	CN- 900	2.810	4.855
KCN	CN- 900	4.024	6.106
NaCN + CuCN	CN- 900	2.406	5.005
	Cu 700		
KCN + CuCN	Cu 700	5.955	7.038
	CN- 900		

Se observa que la solución de KCN presenta una mayor conductividad frente a la solución de NaCN en los pH 10 y 12. Cuando la solución contiene Cobre, las conductividades se comportan de igual forma, siendo la más alta la que tiene como electrolito el KCN.

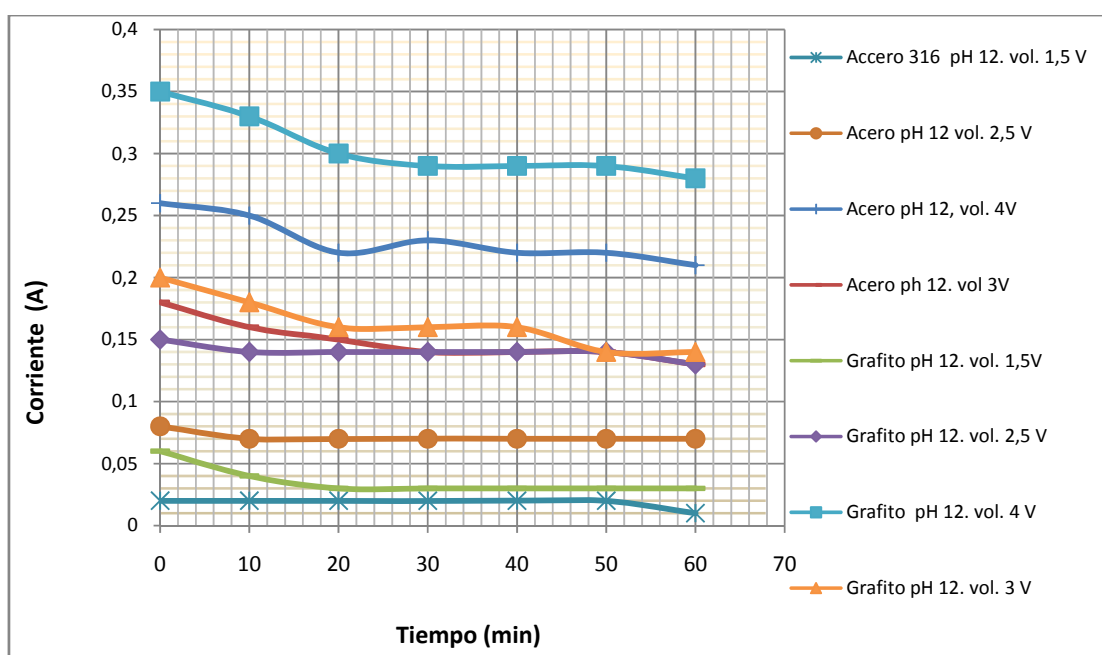
Esto se explica a la mayor capacidad del ion K⁺ para conducir la corriente eléctrica en el electrolito. Por lo tanto, se seleccionó para las pruebas experimentales de electrólisis y electroquímicas el KCN como electrolito.

4.1.2 Pruebas preliminares de electrólisis

En la Figura 8, para un pH de 12, se muestra la variación de la corriente eléctrica a medida que pasa el tiempo de electrólisis. Como se observa en la figura, trabajar

a pequeños voltajes, 1,5 y 2,5 voltios, se obtienen corrientes muy bajas. A potenciales de 3 y 4 voltios, además de obtenerse un alto burbujeo de gases tanto en el ánodo (O_2) como en el cátodo (H_2), se observó la formación y desprendimiento de los compuestos formados sobre el ánodo de plomo, lo cual producía un decaimiento de la corriente y de la turbidez de la solución. Puesto que las capas de compuestos sólidos formados sobre el ánodo de plomo, producto de las reacciones en el sistema electrolítico, interferían en las observaciones experimentales, se tomó la decisión de cambiar el ánodo de plomo por uno de acero inoxidable, sin entrar a investigar sobre este fenómeno, ya que el objeto de este estudio era el sistema catódico, y no el anódico.

Figura 8. Corriente Vs Tiempo de las pruebas preliminares de electrólisis a pH 12.



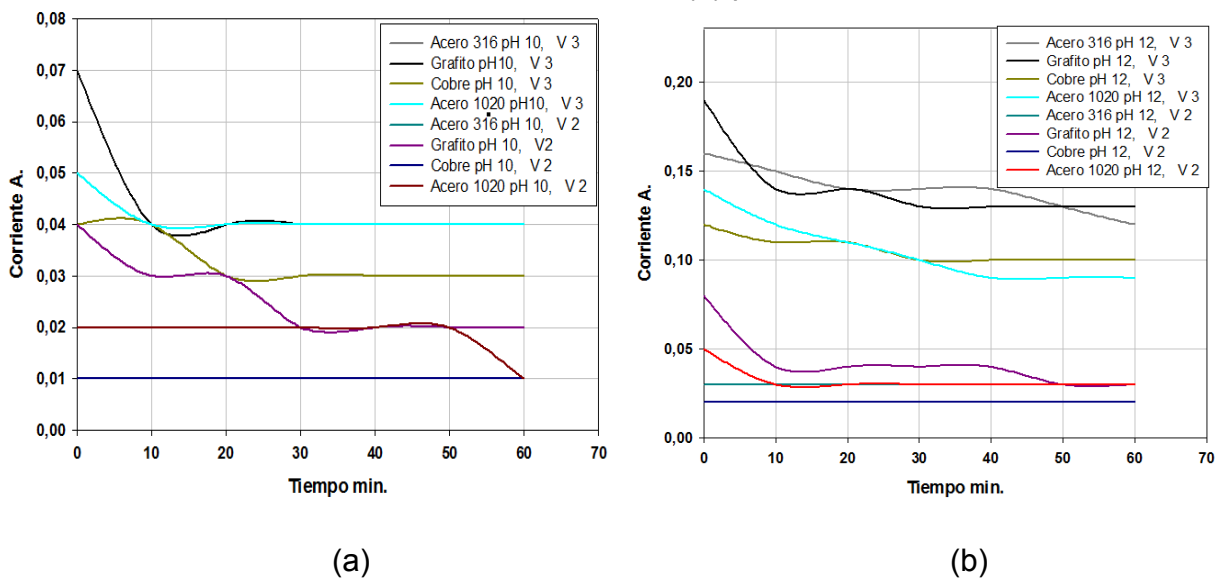
Por lo anterior, se decidió trabajar a voltajes entre 2 y 3 voltios y, con ánodo de acero inoxidable, en la realización de las siguientes pruebas experimentales.

Como se puede apreciar, para este estudio a pH de 10 (Anexo 2), las corrientes fueron menores que las obtenidas a pH de 12.

4.1.3 Pruebas Experimentales

Los resultados del comportamiento de la corriente frente al tiempo de electrólisis con los diferentes materiales, se muestra en la Figura 9. A pH 10 y voltajes de 2 y 3 voltios, se observa que el grafito presenta mayores valores de corriente durante la electrólisis para los dos voltajes, debido posiblemente a que el cátodo de grafito posee una mayor área superficial específica, por ser poroso. También se observa, que cuando se utiliza cátodo de cobre o de acero inoxidable 316, la corriente permanece constante en el tiempo a pH 10 y 2 voltios. Lo mismo sucede con los aceros 316 y 1020 a voltajes de 3 V.

Figura 9. Corriente Vs. Tiempo de las pruebas de pruebas de electrólisis: (a) pH 10, (b) pH 12.

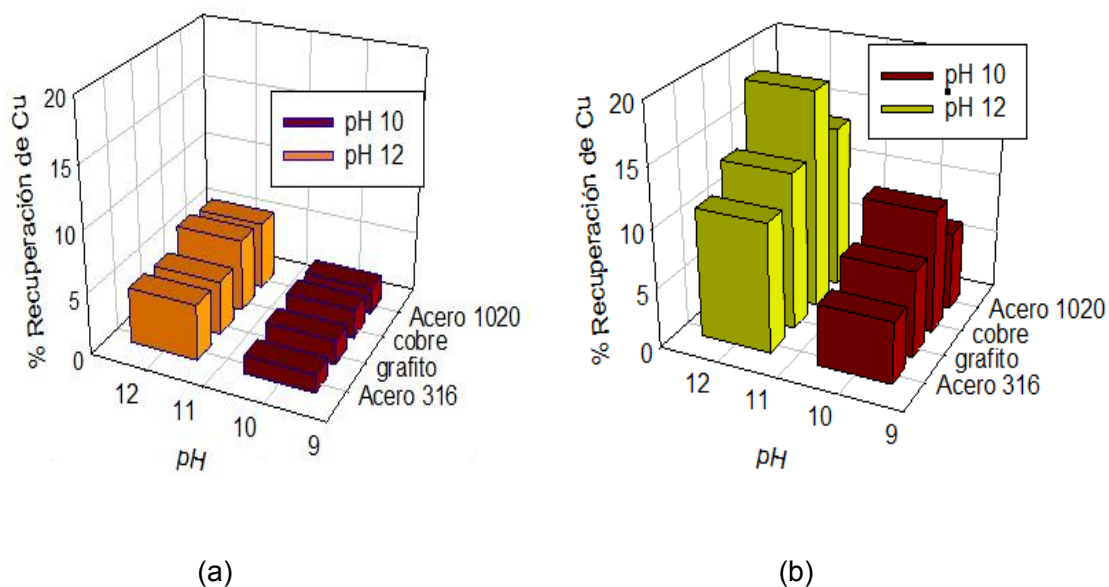


Es importante observar que el cobre, aunque no reporta las mayores corrientes, sí permanecen más estables, dando como resultado mayores depósitos de cobre, como lo muestran los resultados presentados mas adelante (Anexo 2, Tabla A6).

El porcentaje de deposición o recuperación de Cu a los voltajes de 2 y 3 V, a pHs de 10 y 12, se muestran en la Figura 10. Se observa que el material de cobre utilizado como cátodo es el que mejor presenta el porcentaje de recuperación de

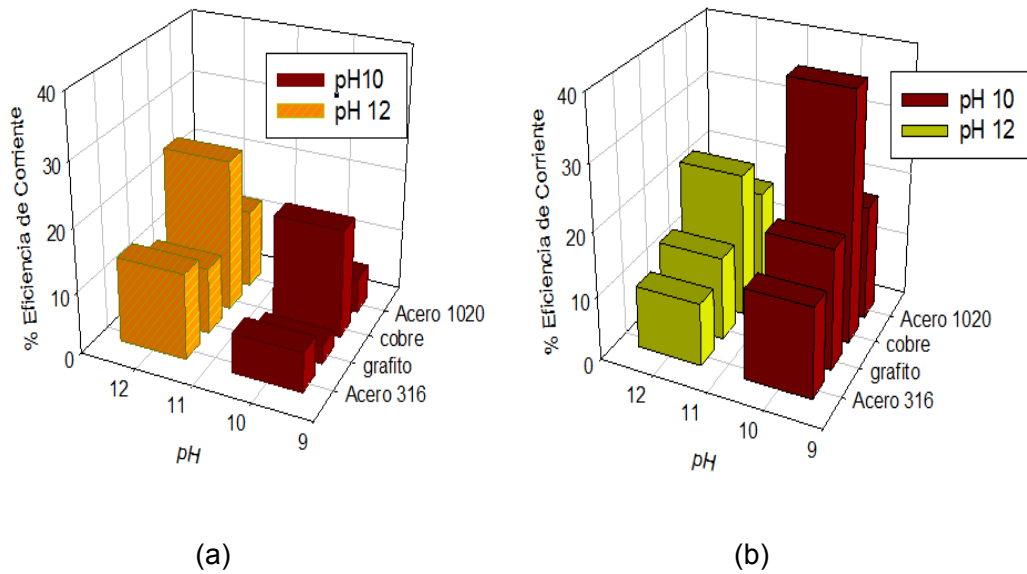
Cu a las diferentes condiciones de pH y voltaje estudiados. Además el cambiar el pH de 10 a 12, afecta significativamente el proceso de deposición electrolítica, incrementando notablemente el porcentaje de recuperación a los dos voltajes. También se observa que, el porcentaje de recuperación de cobre para los dos electrodos de Acero inoxidable 316 y de Acero 1020, es semejante. El cátodo de grafito por sus características de ser poroso, tiene una área superficial específica significativamente mayor a la de los otros cátodos, ocupando el segundo lugar en estos resultados.

Figura 10. Porcentaje de recuperación de Cu (a) voltaje 2 V y (b) voltaje 3 V.



Como se describió en el capítulo de aspectos teóricos, suceden varias reacciones posibles que son potencialmente competitivas a la reacción principal de reducción de cobre, tanto reacciones catódicas como reacciones anódicas, por ende la corriente debe distribuirse para que sucedan todas las reacciones en el sistema y así por tanto la eficiencia de corriente para la deposición de cobre es baja, tal como se muestra en la Figura 11. Como se puede apreciar en esta figura, la eficiencia de corriente aumenta al pasar de un pH de 10 a 12 a un voltaje de 2, pero ocurre lo contrario al trabajar a voltajes de 3.

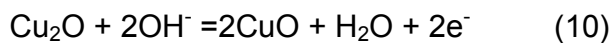
Figura 11. Porcentaje de eficiencia de corriente a voltaje a) Voltaje 2 V, b) Voltaje 3 V.



Como se dijo anteriormente, la pérdida de eficiencia de corriente es debido a la presencia de reacciones secundarias, lo cual hace que el ánodo se pasive, formándose óxidos y otros compuestos, dependiendo principalmente del pH (Anexo 3 Figura A3) [15], [16]. Este fenómeno se pudo observar en nuestras pruebas experimentales, y según Szpyrkowicz, a $\text{pH} \geq 12$, en el ánodo sucede la siguiente reacción:

$$2\text{Cu}^+ + 2\text{OH}^- = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \quad (9)$$

Parte del óxido cuproso es otra vez oxidado electroquímicamente a óxido cúprico:



Estas ecuaciones explican la formación de compuestos sólidos sobre el ánodo, óxidos de cobre: Cu_2O (rojo) y CuO (negro).

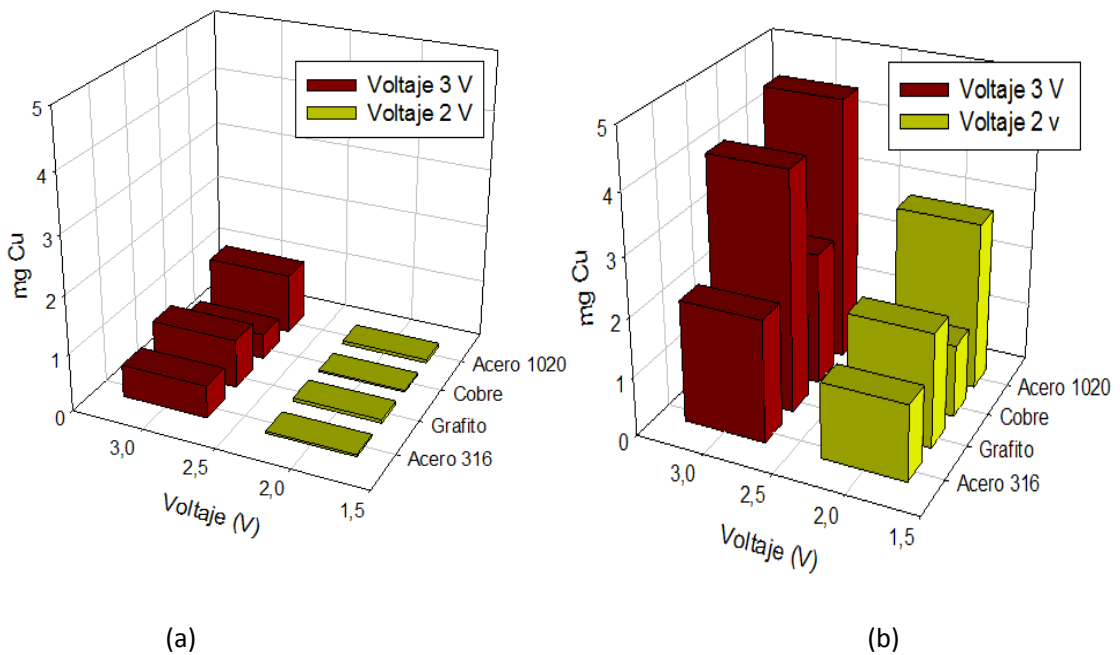
A esta pérdida de eficiencia contribuyen también las reacciones de oxidación anódica del cianuro, corroborándose con la observación de una coloración celeste brillante sobre la superficie del ánodo, compuesto que algunos investigadores han dado en llamar “azulmin”, que es un polímero de C y N [16].

Finalmente, el cobre depositado sobre el ánodo se disolvió en solución de HNO_3 1:1, y luego se cuantificó mediante análisis químico por absorción atómica. Los resultados se muestran en la Figura 12.

Con estos resultados, se corrobora que a pH 10, la deposición de CuO o Cu(OH)_2 en el ánodo de acero 316, es casi nula, en comparación a pH 12, que si se presenta la deposición parcial de los óxidos de cobre.

En la Tabla A6, del Anexo 2, se presentan los resultados de las pruebas de electrólisis para los cuatro materiales a seleccionar.

Figura 12. Cantidad de cobre depositado electroquímicamente en los ánodos de acero 316 de una solución conteniendo inicialmente 350 mg de cobre (a) pH 10, (b) pH 12.



4.2 Caracterización electroquímica del sistema catódico

4.2.1 Voltametría Cíclica

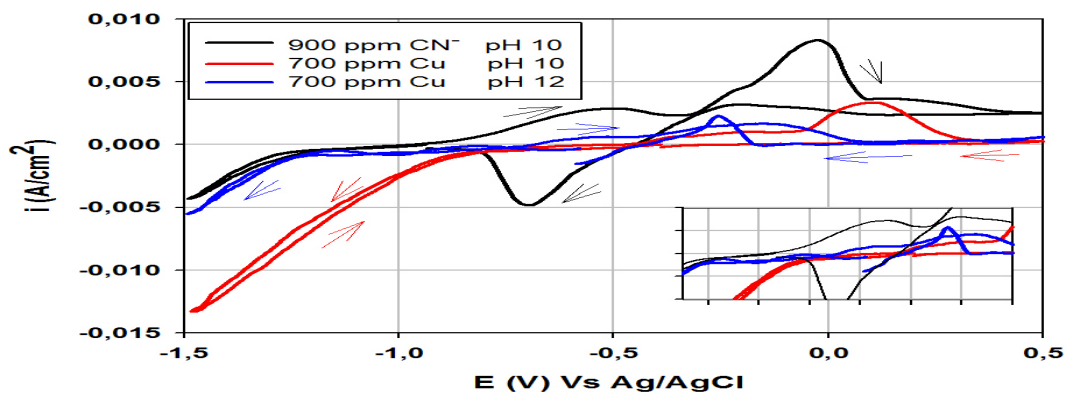
El comportamiento electroquímico a las diferentes condiciones de electrolito con los electrodos de trabajo de cobre, grafito y acero 316, fue estudiado mediante experimentos de voltametría cíclica. La ventana de potencial para los barridos catódicos de los diferentes materiales fue entre -1,5 y 0,5 V. Los potenciales de circuito abierto (E_{oc}), para los diferentes electrodos de trabajo una vez sumergido en la solución se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. E_{oc} para los distintos materiales a pH 10 y 12.

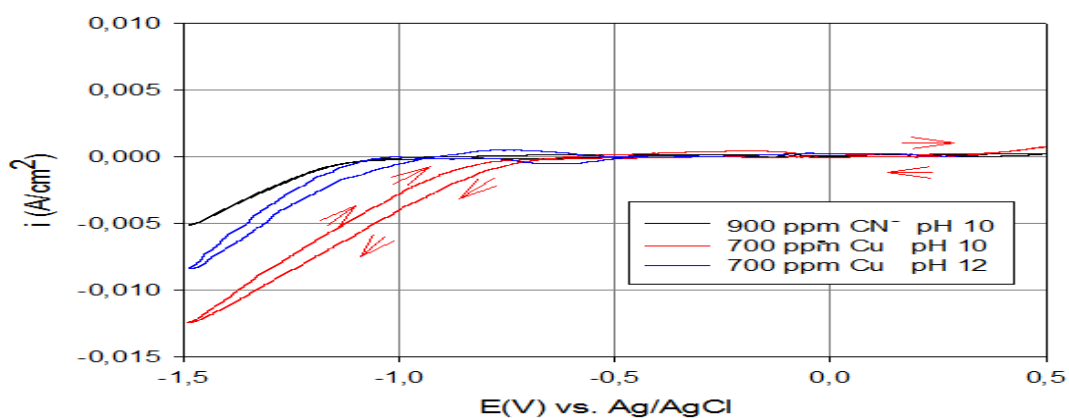
Material	pH	E_{oc} (V)
Acero 316	10	-0,16
Grafito	10	0,15
Cobre	10	-0,38
Acero 316	12	-0,29
Grafito	12	0,70
Cobre	12	-0,55

En la Figura 13 (a), se observa los voltagramas para el electrodo de cobre a distintas condiciones. En la solución con una concentración de 900 ppm de cianuro, muestran los picos de reducción y oxidación del electrodo de cobre en el medio a los potenciales de - 0,67 V y - 0,050V respectivamente. Además, en ausencia de Cu en la solución, el E_{oc} es mucho más negativo, y durante el barrido catódico, la única reacción que se observa es la evolución de H_2 , a diferencia de las curvas obtenidas en presencia de complejos de Cu, donde se observa una primera etapa de reducción del Cu. También se puede ver que la evolución de H_2 empieza a menores sobre-potenciales a pH = 10, lo que puede estar relacionado con los cambios observados respecto a la eficiencia de corriente.

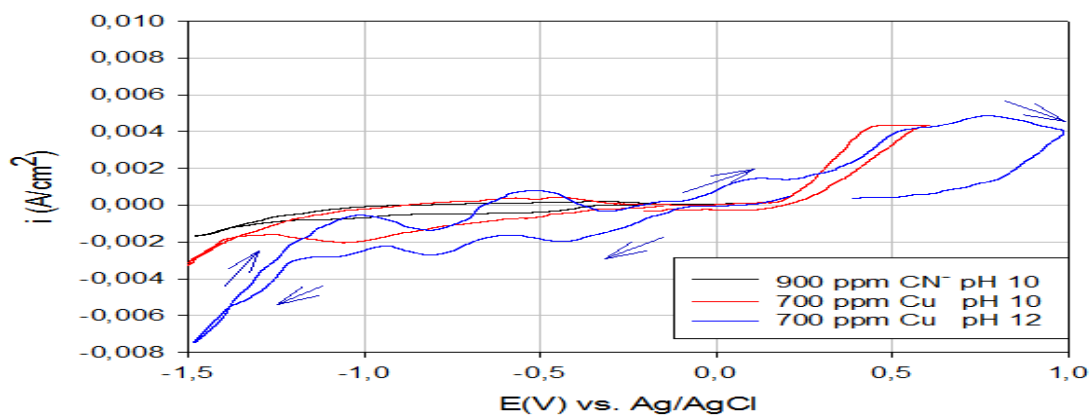
Figura 13. Voltagramas para los diferentes electrodos de trabajo a diferentes condiciones. (a) Cobre, (b) Acero, (c) Grafito.



(a)



(b)



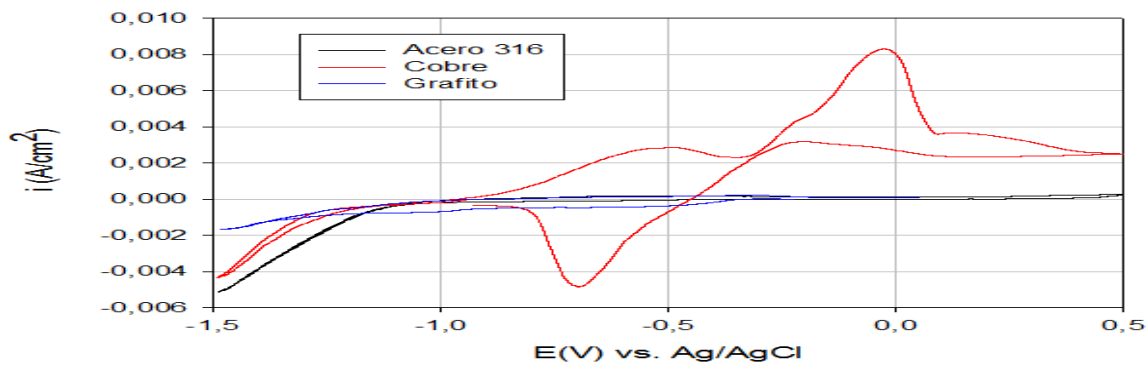
(c)

En la Figura 14, se observa el comportamiento de los diferentes materiales a diferentes condiciones. Para la condición de una solución de solo CN^- , el electrodo de cobre, presenta los picos de oxidación y de reducción en el medio mas grandes que los otros materiales como se muestra en Figura 14 (a). Para la condición de pH 10 Figura 14 (b), el voltagrama de grafito, presenta los procesos de reducción con una mayor corriente y sobre-potenciales menores a diferencia del cobre y acero. Esto debido a que el grafito posee una mayor área superficial. En el electrodo de acero se observa la evolución de hidrógeno a potenciales más bajos que el electrodo de cobre, además que posee un pico menor de reducción, esto se observa en la Figura 14 (c), donde el voltagrama para el cobre es en el que la evolución de hidrogeno ocurre a potenciales mas elevados. Todas estas característica, están de acuerdo con lo observado en la electrólisis, donde los resultados para la recuperación de Cu para el electrodo de acero 316 fueron los de menor cantidad y los de cobre los mas altos.

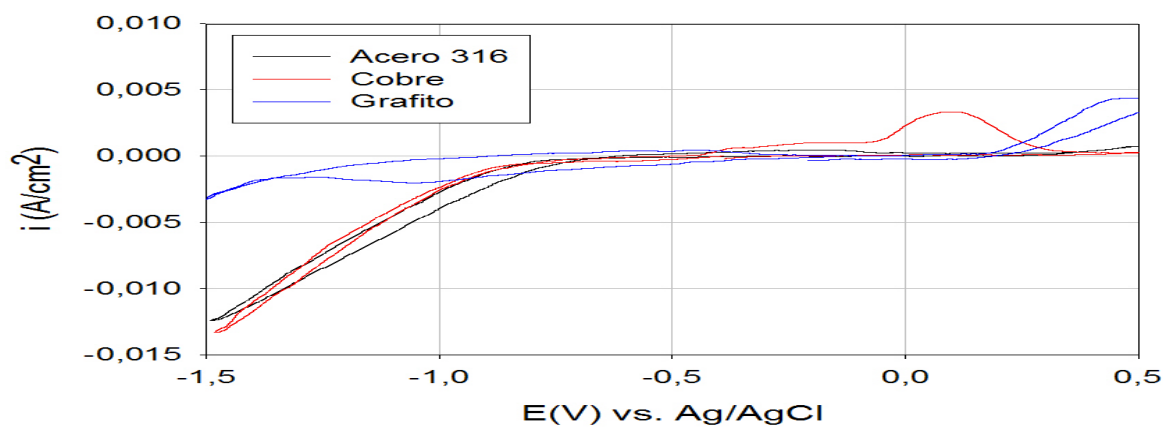
4.2.1.1 Estudio anódico.

El estudio electroquímico se complementa con un análisis de la oxidación que ocurre en el ánodo utilizado para las pruebas de electrólisis a las diferentes condiciones. En la Figura 15, se observa el desplazamiento de las curvas a partir de electrolito base y luego a pH 10 y 12, para las concentraciones de 900 ppm de CN^- y 700 ppm de Cu. Se observa que el pico para las soluciones de solo KCN y pH 10 a un potencial de 1.2 V y 0,84 V respectivamente corresponde para la oxidación del cromo, ya que el acero 316 posee un porcentaje de Cr de 16 – 18 % y lo han reportado para el acero 304L en ese mismo rango de potencial otros autores [17]. También se observa que sólo a pH 12 se presenta un pico de oxidación a un potencial de 0,18 V, mostrando que en estas condiciones se forman productos de oxidación del cobre sobre el ánodo, cuales catalizan la reacción de evolución de oxígeno, ocasionando un incremento de corriente al final del barrido anódico. Este fenómeno también ha sido previamente reportado [14].

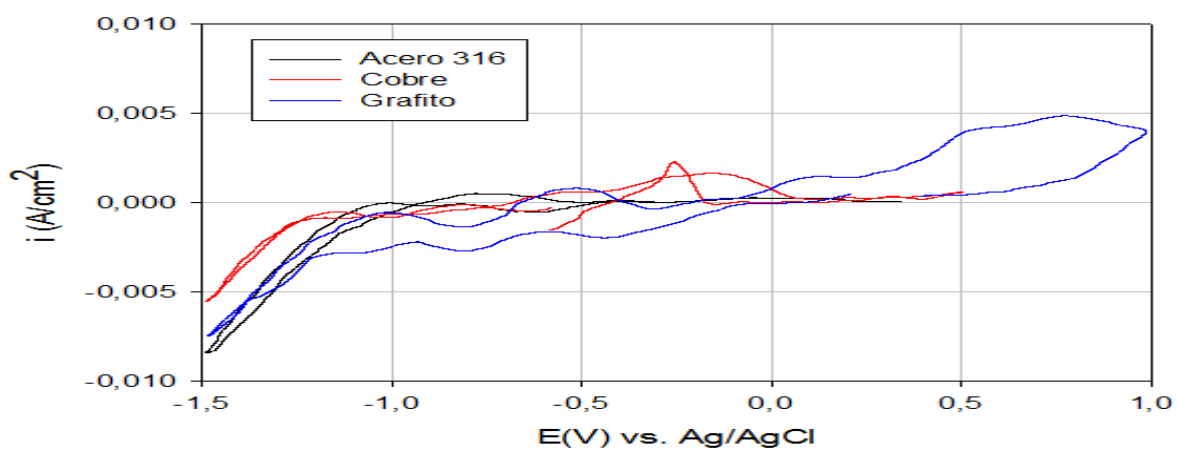
Figura 14. Voltagramas para los diferentes electrodos de trabajo a diferentes condiciones. (a) 900 pm CN, (b) pH 10, (c) pH 12.



(a)



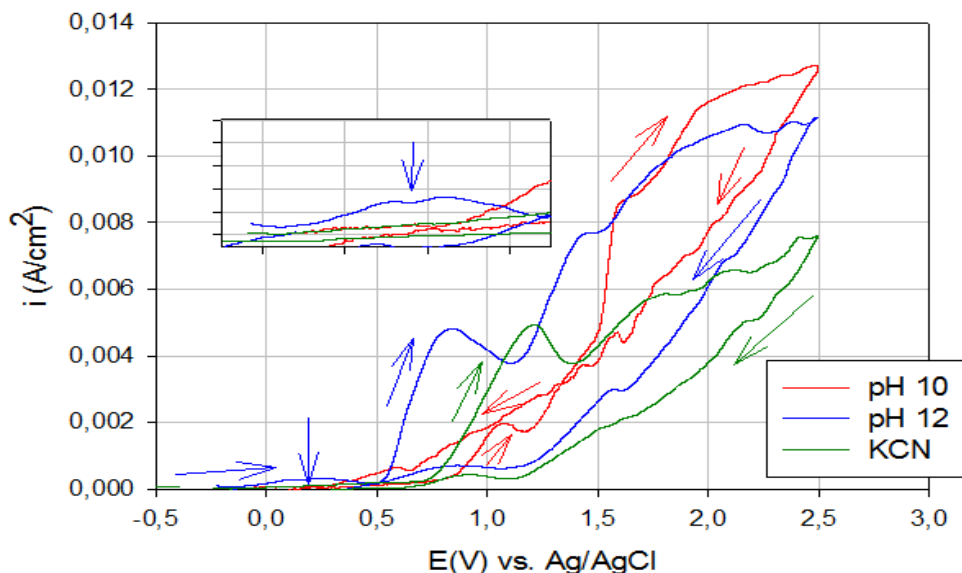
(b)



(c)

Además, en las pruebas de electrólisis, la lectura por absorción atómica de los ánodos para la medición de Cu fue prácticamente cero.

Figura 15. Voltagramas anódicos para el electrodo de acero 316.

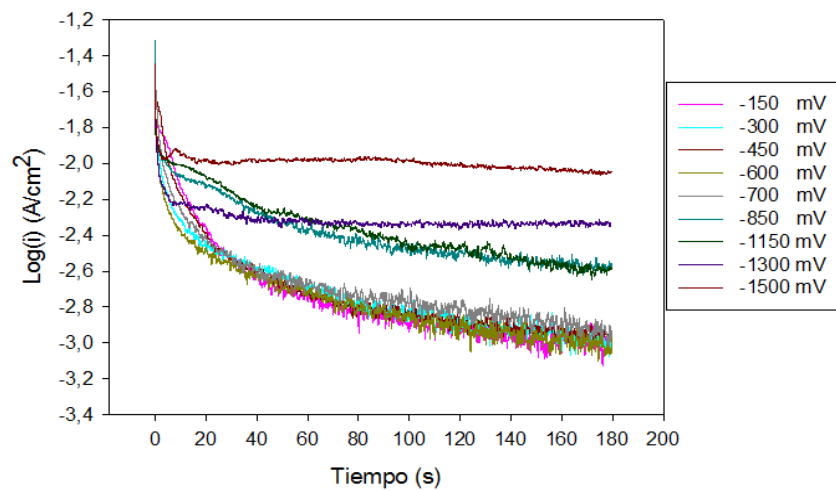


4.2.2 Cronoamperometría

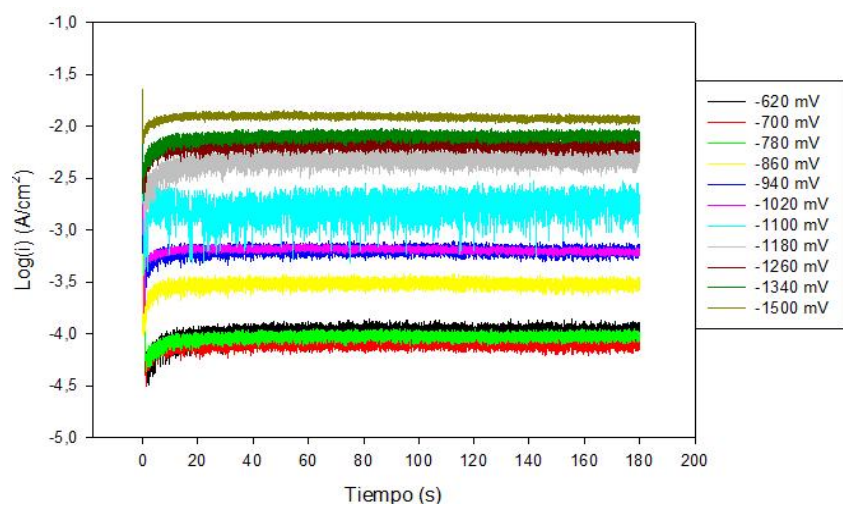
Con la ayuda de los voltagramas y a las condiciones de pH 12 se efectuaron las cronoamperometrías para los diferentes materiales. Estas curvas se construyen al imponer un potencial en el electrodo de trabajo, en el cual ocurren las reacciones de reducción energéticamente favorecidas, generando una alta corriente, debido a que las especies que se reducen en un primer instante son las que están cerca al electrodo; cuando la especie electroactiva se agota en la interface Electrodo/Solución, ésta tiene que difundir desde el seno de la solución hacia el electrodo de trabajo, ocasionando la disminución de la corriente con el tiempo. Al incrementar el potencial impuesto, la reacción de evolución de hidrógeno se presenta como una reacción adicional a la reducción de iones $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$ sobre el electrodo, por lo que la caída de corriente en los cronoamperogramas se hace cada vez menor, ya que el H_2 es formado por la reducción del solvente (H_2O).

En la Figura 16, se muestran los cronoamperogramas obtenidos para el electrodo de grafito y de acero a diferentes potenciales. Se observa que a medida que se aumenta el potencial, la densidad de corriente catódica incrementa.

Figura 16. Cronoamperogramas a las condiciones de 900ppm de CN y 700 ppm Cu a pH 12, para el electrodo de (a) grafito. (b) Acero Inoxidable 316.



(a)

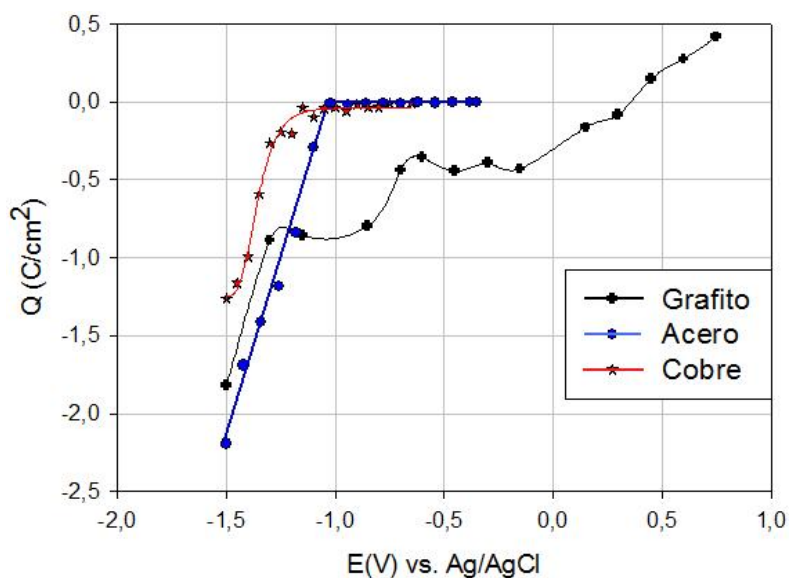


(b)

A partir de los cronoamperogramas de los distintos materiales catódicos se procede a calcular la carga, el área bajo la curva de i vs. t (Figura 16), consumida durante los 180 segundos en que fue impuesto el potencial de reducción.

Mediante la ley de Faraday, esta carga está relacionada con la cantidad de especies electroactivas reducidas, si suponemos que toda la corriente es debida a reacciones Faradaicas (transferencia de electrones). Al graficar carga vs potencial al cual se hizo la prueba, se pueden llegar a distinguir las diferentes zonas en las cuales se presentan las reacciones de reducción sobre electrodo, como se muestra en la Figura 17, donde se presentan las graficas obtenidas para cada material estudiado en el presente trabajo, a pH 12.

Figura 17. Carga Vs Potencial obtenido de los cronoamperogramas.



Se observa que el electrodo de grafito muestra una mayor ventana de potencial en el cual se presentan las distintas cargas anódicas, caracterizado por la presencia de tres zonas, una primera, que comprende desde 0,740 V hasta -0,30 V, que inicia desde potenciales positivos, donde la reducción del complejo de cobre $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$ no es termodinámicamente favorable (Diagrama de Pourbaix. Figura 2), la cual puede ser atribuida al cargado de la doble capa eléctrica, debido a la alta

área superficial del material; una segunda zona que comprende desde -0,450 V hasta -1,40 V, la cual también presentan los demás materiales, donde los complejos de cobre son reducidos; y finalmente la tercer zona desde -1,40 V hasta -1,50 V, donde la reducción de cobre y evolución de hidrógeno se presenta simultáneamente.

Los electrodos de cobre y Acero 316 mostraron sólo la presencia de dos zonas, una reducción del complejo de cobre $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$, y otra de evolución de H_2 simultanea con la reducción del complejo de cobre $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$. Sin embargo, para el caso del cobre, la ventana de potencial en la cual se deposita el cobre selectivamente, es más amplia y muestra mayores cargas. Además, para el caso del acero, cuando se presenta la reacción de evolución de hidrógeno, las cargas incrementan considerablemente, tomando valores superiores que para el electrodo de cobre. Esto lleva a que sobre el acero 316, la reducción de cobre se presente preferiblemente de forma simultánea con la evolución de Hidrógeno, lo que está relacionado con las bajas eficiencias de corriente encontradas para este material.

4.3 Propuesta del sistema catódico

Con base en los resultados de la experimentación de este proyecto, se propone el cobre como material catódico y electrolito de soluciones de KOH y KCN para remover el cobre mediante un proceso de electrólisis desde soluciones cianuradas diluidas con cobre.

Los mejores resultados en cuanto a la remoción electrolítica del cobre a partir de soluciones con el complejo $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$ y de las pruebas electroquímicas, en donde se obtuvo una mayor ventana de potencial y mayores cargas para este material, fueron a las siguientes condiciones experimentales: material de cobre como cátodo, soluciones electrolíticas de 0.1 M de KOH, 900 ppm de CN^- y 700 ppm Cu.

5. CONCLUSIONES

- El cambio de pH de 10 a 12 en soluciones cianuradas diluidas con una relación molar de CN^-/Cu de 3.1, mejoró el porcentaje de reducción del complejo de cobre $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$ en las pruebas realizadas de electrólisis a los voltajes de 2 y 3 V para los cuatro materiales estudiados, pero en mayor proporción al electrodo de cobre, además se observó un descenso de eficiencia de corriente al pasar de un voltaje 2 a 3 V a pH 12 esto debido a las reacciones simultáneas que suceden .
- Por medio del estudio electroquímico de los diferentes electrodos utilizados para la reducción del complejo de cobre $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$, se obtuvo que el material de cobre se comporta mejor que el acero 316 en la utilización de la corriente para la reducción de cobre ya que se obtuvo una mayor ventana de potencial y mayores cargas.
- Realizando en forma conjunta una evaluación electrolítica y una caracterización electroquímica se encontró que el cobre es el material comercial, entre los evaluados en este proyecto que presenta los mejores resultados para utilizarlo como cátodo para la reducción del complejo de cobre $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$, sin embargo, industrialmente se utilizan los aceros inoxidables o aleaciones con cobre ya que estos son menos costosos y de fácil manejo operativo.
- El empleo de KOH como electrolito soporte asegura que la remoción de cobre por electrólisis sea mas eficiente que con electrolito de NaOH.

6. RECOMENDACIONES

- La utilización de un tipo de electrodo más eficiente, como los tridimensionales, los cuales presentan una elevada área superficial específica, proporcionarían una mayor eficiencia de corriente y recuperación de cobre.
- Es importante analizar el efecto de la adición de un agente de sacrificio que puedan aumentar la conductividad y así permitir un mejor desempeño del proceso.
- En un futuro es necesario hacer un análisis de la viabilidad económica del proceso y establecer la forma más sencilla de implementarlo a escala productiva.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. DUTRA A., ROCHA G. POMBO F. Copper recovery and cyanide oxidation by electrowinning from a spent copper-cyanide electroplating electrolyte. Science Direct. 2007
2. JIANMIG Lu. Copper electrowinning from cyanide solutions. Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy. Department of Metal and Materials Engineering. The University of British Columbia. 1999,P 27
3. H. F. VIVES, K. PETELIN, P. DREISH. Remoción electroquímica y reutilización del plomo de efluentes del proceso de recuperación de baterías. Laboratorio Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante. Año 1 N° 2. ISSN 1666 – 6933.
4. M. C. CAICEDO. Electrorecuperación de oro y plata a partir de soluciones de cianuración de minerales auroargentíferos. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, 1996.
5. D.SIMONSSON . Electrochemistry for a cleaner environment. Department of Chemical Engineering and Technology, Applied Electrochemistry, The Royal Institute of Technology, S-100 44.
6. C.S. HWAN , and J.S. BAE. Operational performance of an electrolytic reactor in configuring a greywater treatment system for sewage/wastewater reuse.

Department of environmental engineering, Dongseo University Busan 617-716, Korea. October 28, 2007.

7. K. Tennakone, K.G.U. Wijayantha, Heavy metal extraction from aqueous medium with an immobilized TiO₂ photocatalyst and a solid sacrificial agent, J. Photochem. Photobiol. A 113 (1998) 89-92.

8. T.A. MCMurray, J.A. Byrne, P.S.M. Dunlop, E.T. MCAdams, Photocatalytic and electrochemically assisted photocatalytic oxidation of formic acid on TiO₂ films under UVA and UVB irradiation, J. Appl. Electrochem., 35 (2005) 723-731.

9. In. J. Y. Hwang, Y, Y. Wang and C, C, Wan, "Electrolytic Oxidation of Cuprocyanide Electroplating Waste Waters under Different pH Conditions", J. Appl. Electrochem, Vol. 17, 1987, pp, 684-694.

10. T. SAWYER, R. DAY. Electrochemical Oxidation of Cyanide Ion at Platinum Electrodes. S. Electroanal. Chem., Vol- 5, 1963, pp. 195-203.

11. J. PEREZ, J. TRISTANCHO, L. FLOREZ . Comportamiento electroquímico del cobre en soluciones cianuradas.. *Scientia Et Technica*, septiembre, 2007/vol. XIII, pp. 239-244.

12. GUERRERO G. Javier, ROMERO R. Ludwink. Evaluación de la carga contaminante de las vertientes líquidas de la empresa de herrajes Fantaxias Ltda. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Bucaramanga, 2006.

13. DOMIC, ESTEBAN. Hidrometalurgia. Fundamentos, Procesos y Aplicaciones. Santiago de Chile. 2001.

14. MARTINEZ C. CARLOS. ELECTRORECUPERACION DE ORO Y PLATA A PARTIR DE SOLUCIONES DE CIANURACION DE MINERALES AUROARGENTIFEROS.

15. J.LU, D.P. DREISINGER. Anodic oxidation of copper cyanide on graphite anodes in alkaline solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2002. Vol, 32, pp. 1119-1129.

16. L. SZPYRKOWICZ, F. ZILIOGRANDI, S. N. KAUL and S. RIGONI-STERM, "Electrochemical Treatment of Copper Cyanide Wastewaters Using Stainless Steel Electrodes", *Water Science and Technology*, Vol, 38, 1998, pp.261-268.

17. M. KUCZYNSKA-WYDORSKA, J. FLIS. Corrosion and passivation of low-temperature nitrated AISI 304L and 316L stainless steels in acidified sodium sulphate solution. *Corrosion Science* 50 (2008) 523–533.

8. ANEXOS

ANEXO 1. Resultados de pruebas preliminares de electrólisis.

Amperios(A)	Voltaje (V)	t (minutos)
0,02	1,5	0
0,02	1,5	10
0,02	1,5	20
0,02	1,5	30
0,02	1,5	40
0,02	1,5	50
0,01	1,5	60

Amperios(A)	Voltaje (V)	t (minutos)
0,26	4,0	0
0,25	4,0	10
0,22	4,0	20
0,23	4,0	30
0,22	4,0	40
0,22	4,0	50
0,21	4,0	60

Amperios(A)	Voltaje (V)	t (minutos)
0,08	2,5	0
0,07	2,5	10
0,07	2,5	20
0,07	2,5	30
0,07	2,5	40
0,07	2,5	50
0,07	2,5	60

Amperios(A)	Voltaje (V)	t (minutos)
0,18	3,0	0
0,16	3,0	10
0,15	3,0	20
0,14	3,0	30
0,14	3,0	40
0,14	3,0	50
0,13	3,0	60

Tabla A1. Resultados de las pruebas preliminares para el Acero inoxidable 316 a pH 12.

A	V	t
Amperios	voltios	minutos
0,06	1,5	0
0,04	1,5	10
0,03	1,5	20
0,03	1,5	30
0,03	1,5	40
0,03	1,5	50
0,03	1,5	60

A	V (Voltios)	t (minutos)
(AMPERIO)		
0,2	3,0	0
0,18	3,0	10
0,16	3,0	20
0,16	3,0	30
0,16	3,0	40
0,14	3,0	50
0,14	3,0	60

A (Amperio)	V(Voltios)	t (minutos)
0,15	2,5	0
0,14	2,5	10
0,14	2,5	20
0,14	2,5	30
0,14	2,5	40
0,14	2,5	50
0,13	2,5	60

A	V (Voltios)	t (minutos)
(AMPERIO)		
0,35	4,0	0
0,33	4,0	10
0,3	4,0	20
0,29	4,0	30
0,29	4,0	40
0,29	4,0	50
0,28	4,0	60

Tabla A2. Resultados de las pruebas preliminares para el Grafito a pH 12.

ANEXO 2. Resultados de pruebas experimentales de electrólisis.

pH 10 Y 3 V	Corriente (A)			
Tiempo (min)	Acero 316	Grafito	Cobre	Acero 1020
0	0,05	0,07	0,04	0,05
10	0,04	0,04	0,04	0,04
20	0,04	0,04	0,03	0,04
30	0,04	0,04	0,03	0,04
40	0,04	0,04	0,03	0,04
50	0,04	0,04	0,03	0,04
60	0,04	0,04	0,03	0,04

(a)

pH 10 Y 2 V	Corriente (A)			
Tiempo (min)	Acero 316	Grafito	Cobre	Acero 1020
0	0,01	0,04	0,01	0,02
10	0,01	0,03	0,01	0,02
20	0,01	0,03	0,01	0,02
30	0,01	0,02	0,01	0,02
40	0,01	0,02	0,01	0,02
50	0,01	0,02	0,01	0,02
60	0,01	0,02	0,01	0,01

(b)

pH 12 Y 3 V	Corriente (A)			
Tiempo (min)	Acero 316	Grafito	Cobre	Acero 1020
0	0,16	0,19	0,12	0,14
10	0,15	0,14	0,11	0,12
20	0,14	0,14	0,11	0,11
30	0,14	0,13	0,1	0,1
40	0,14	0,13	0,1	0,09
50	0,13	0,13	0,1	0,09
60	0,12	0,13	0,1	0,09

(c)

Tabla A3. Resultados de las pruebas de electrólisis para la Corriente Vs Tiempo

a: a) pH 10 y 3 V, b) pH 10 y 2 V, c) pH 12 y 3 V

pH 12 Y 2 V	Corriente (A)			
Tiempo (min)	Acero 316	Grafito	Cobre	Acero 1020
0	0,03	0,08	0,02	0,05
10	0,03	0,04	0,02	0,03
20	0,03	0,04	0,02	0,03
30	0,03	0,04	0,02	0,03
40	0,03	0,04	0,02	0,03
50	0,03	0,03	0,02	0,03
60	0,03	0,03	0,02	0,03

Tabla. Corriente Vs Tiempo a pH 12 y 2 V

Condiciones	pH 10 Y 3 V	pH 10 Y 2 V	pH 12 Y 3 V	pH 12 Y 2 V
Tiempo (min)	corriente (A)	corriente (A)	corriente (A)	corriente (A)
0	0,13	0,03	0,33	0,05
10	0,11	0,03	0,33	0,05
20	0,1	0,03	0,31	0,05
30	0,1	0,02	0,3	0,05
40	0,1	0,02	0,28	0,05
50	0,1	0,02	0,28	0,04
60	0,1	0,02	0,28	0,04

Tabla A4. Corriente Vs Tiempo a pH 10 y 3 V para dos cátodos de cobre y dos ánodos de acero 316.

pH 10 Y 3 V	DENSIDAD DE CORRIENTE			
Tiempo (min)	Acero 316	Grafito	Cobre	Acero 1020
0	0,00083333	0,00106707	0,00066667	0,00083333
10	0,00066667	0,00060976	0,00066667	0,00066667
20	0,00066667	0,00060976	0,0005	0,00066667
30	0,00066667	0,00060976	0,0005	0,00066667
40	0,00066667	0,00060976	0,0005	0,00066667
50	0,00066667	0,00060976	0,0005	0,00066667
60	0,00066667	0,00060976	0,0005	0,00066667

Ph 10 Y 2 V	DENSIDAD DE CORRIENTE			
Tiempo (min)	Acero 316	Grafito	Cobre	Acero 1020
0	0,00016667	0,00060976	0,00016667	0,00033333
10	0,00016667	0,00045732	0,00016667	0,00033333
20	0,00016667	0,00045732	0,00016667	0,00033333
30	0,00016667	0,00030488	0,00016667	0,00033333
40	0,00016667	0,00030488	0,00016667	0,00033333
50	0,00016667	0,00030488	0,00016667	0,00033333
60	0,00016667	0,00030488	0,00016667	0,00016667

Ph 12 Y 3 V	DENSIDAD DE CORRIENTE			
Tiempo (min)	Acero 316	Grafito	Cobre	Acero 1020
0	0,00266667	0,00289634	0,002	0,00233333
10	0,0025	0,00213415	0,00183333	0,002
20	0,00233333	0,00213415	0,00183333	0,00183333
30	0,00233333	0,00198171	0,00166667	0,00166667
40	0,00233333	0,00198171	0,00166667	0,0015
50	0,00216667	0,00198171	0,00166667	0,0015
60	0,002	0,00198171	0,00166667	0,0015

Ph 12 Y 2 V	DENSIDAD DE CORRIENTE			
Tiempo (min)	Acero 316	Grafito	Cobre	Acero 1020
0	0,0005	0,00121951	0,00033333	0,00083333
10	0,0005	0,00060976	0,00033333	0,0005
20	0,0005	0,00060976	0,00033333	0,0005
30	0,0005	0,00060976	0,00033333	0,0005
40	0,0005	0,00060976	0,00033333	0,0005
50	0,0005	0,00045732	0,00033333	0,0005
60	0,0005	0,00045732	0,00033333	0,0005

Tabla A5. Densidades de corriente de las pruebas de electrolisis experimentales.

pH inicial	pH final	Conductividad [mS/cm]	Voltaje [V]	Cátodo	i inicial (A)	i final (A)	mg Cu Depositado cátodo	[mg/L] Cu Depositado cátodo	mg Depositado Ánodo	Concentración inicial solución [Cu ppm]	mg de Cu solución inicial (500 ml)	Concentración después electrólisis [Cu ppm]	mg de Cu en slc. después electrólisis (500 ml)	% Precipitación Cátodo	% Cu total Removido	% eficiencia de corriente	Carga (A.s/cm ²)
9,83	9,01	3,032	3	Acero 316	0,05	0,04	13,66	27,32	3,8	692,2500	346,1250	656,3750	328,1875	3,95	5,18	14,11	2,45
10	9,53	3,032	3	Grafito	0,07	0,04	18,9	37,8	2,9	692,2500	346,1250	642,1875	321,0938	5,46	7,23	18,76	2,33
9,83	9,8	3,174	3	Cobre	0,04	0,03	29,8	59,6	2,1	684,9375	342,4688	614,6250	307,3125	8,70	10,27	38,68	1,95
10	9,34	3,102	3	Acero 1020	0,05	0,04	17,3	34,6	1,2	697,1250	348,5625	650,9375	325,4688	4,96	6,63	17,87	2,45
9,72	9,3	2,986	2	Acero	0,01	0,01	1,5	3	2	684,9375	342,4688	674,8750	337,4375	0,44	1,47	6,33	0,60
9,72	7,63	2,986	2	Grafito	0,04	0,02	1,7	3,4	1,5	688,5625	344,2813	675,0625	337,5313	0,49	1,96	2,87	1,37
9,83	9,73	3,174	2	Cobre	0,01	0,01	4,1	8,2	1,2	688,5625	344,2813	672,2500	336,1250	1,19	2,37	17,30	0,60
10	9,57	3,102	2	Acero 1020	0,02	0,01	2,6	5,2	1,1	697,1250	348,5625	682,0625	341,0313	0,75	2,16	5,72	1,15
12	11,86	7,002	3	Acero	0,16	0,12	32,4	64,8	61,2	684,0000	342,0000	609,6250	304,8125	9,47	10,87	9,76	8,40
12	11,6	7,002	3	Grafito	0,19	0,13	42,4	84,8	50,9	684,0000	342,0000	594,0000	297,0000	12,40	13,16	12,93	7,59
12	11,97	6,858	3	Cobre	0,12	0,1	55,8	111,6	13	677,0000	338,5000	553,1250	276,5625	16,48	18,30	22,42	6,30
12,15	11,99	7	3	Acero 1020	0,14	0,09	39,9	79,8	35,6	694,2500	347,1250	598,5625	299,2813	11,49	13,78	16,16	6,25
12	11,95	7	2	Acero	0,03	0,03	9,7	19,4	7,4	657,4375	328,7188	627,6875	313,8438	2,95	4,53	13,64	1,80
12	12	7	2	Grafito	0,08	0,03	10,2	20,4	6,6	677,0000	338,5000	647,3125	323,6563	3,01	4,39	10,54	2,24
12	11,32	7	2	Cobre	0,02	0,02	11,5	23	1,8	657,4375	328,7188	618,5625	309,2813	3,50	5,91	24,26	1,20
12,15	12,1	7	2	Acero 1020	0,05	0,03	9,5	19	4,3	694,2500	347,1250	655,6875	327,8438	2,74	5,55	12,66	1,90

Tabla A6. Resultados de las pruebas electrolíticas de los diferentes materiales catódicos

pH inicial	pH final	Conductividad [mS/cm]	Voltaje [V]	Cátodos	i inicial (A)	i final (A)	mg Cu Depositado cátodo	[mg/L] Cu Depositado cátodo	mg Depositado Ánodo	Concentración inicial solución [Cu ppm]	mg de Cu solución inicial (500 ml)	Concentración después electrólisis [Cu ppm]	mg de Cu en slc. después electrólisis (500 ml)	% Precipitación Cátodo	% Cu total Removido	mg cu ánodo	%eficiencia de corriente	Carga (A.s/cm ²)
10	9	3,1	3	cobre	0,13	0,1	47,7	95,4	1,1	677,875	338,9375	516,5	258,25	14,07	23,81	0,2588	31,96	3,125
				cobre			31,2	62,4	0,7					9,21				
Totales							78,9	157,8	1,8					23,28				
10	9,3	3,1	2	cobre	0,03	0,02	10,5	21	0,7	677,875	338,9375	647,75	323,875	3,10	4,44	0,0025	26,36	0,725
				cobre			4,6	9,2	0,4					1,36				
Totales							15,1	30,2	1,1					4,46				
12,03	12	7,003	3	cobre	0,33	0,28	81,9	163,8	46,9	665,6875	332,84375	392,3125	196,15625	24,61	41,07	6,8638	18,06	9,025
				cobre			46,9	93,8	28,9					14,09				
Totales							128,8	257,6	75,8					38,70				
12,03	11,86	7,003	2	cobre	0,05	0,04	17,5	35	3,2	687,3125	343,65625	592,25	296,125	5,09	13,83	4,0188	37,30	1,425
				cobre			24,5	49	1					7,13				
Totales							42	84	4,2					12,22				

Tabla A7. Resultados de las pruebas electrolíticas con dos cátodos de Cu y dos ánodos de acero ASI 316

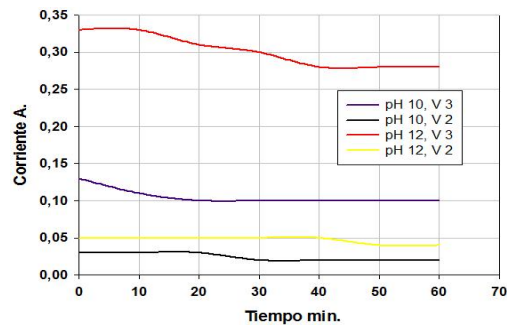


Figura A1. Corriente Vs. Tiempo de las pruebas de pruebas de electrólisis con dos cátodos de Cobre y dos ánodos de Acero 316.

pH inicial	Voltaje [V]	Cátodo	Absorción Atómica (ppm)	mg Cu
9,83	3,00	Acero 316	0,5588	0,5588
10,00	3,00	Grafito	0,8349	0,8349
9,83	3,00	Cobre	0,4384	0,4384
10,00	3,00	Acero 1020	1,0470	1,0470
9,72	2,00	Acero	0,0348	0,0348
9,72	2,00	Grafito	0,0598	0,0598
9,83	2,00	Cobre	0,0280	0,0280
10,00	2,00	Acero 1020	0,0605	0,0605
12,00	3,00	Acero	0,1654	2,0675
12,00	3,00	Grafito	0,3240	4,0500
12,00	3,00	Cobre	0,1803	2,2538
12,15	3,00	Acero 1020	0,3578	4,4725
12,00	2,00	Acero	0,1030	1,2875
12,00	2,00	Grafito	0,1544	1,9300
12,00	2,00	Cobre	0,0983	1,2288
12,15	2,00	Acero 1020	0,2269	2,8363

Tabla A8. Resultados del cobre depositado en el ánodo de acero 316 durante las pruebas de electrólisis.

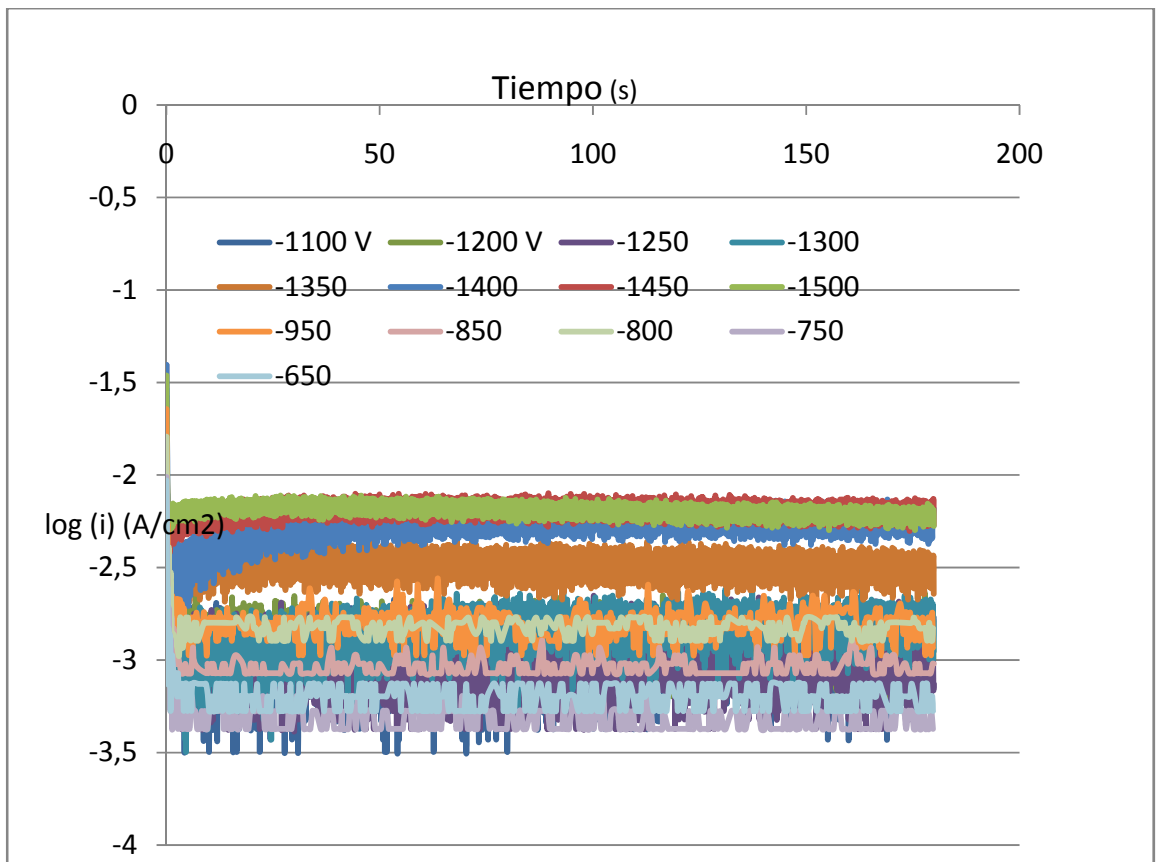


Figura A2. Cronoamperograma para el electrodo de cobre.

ANEXO 3. Diagrama de la Oxidación del cuprocianuro

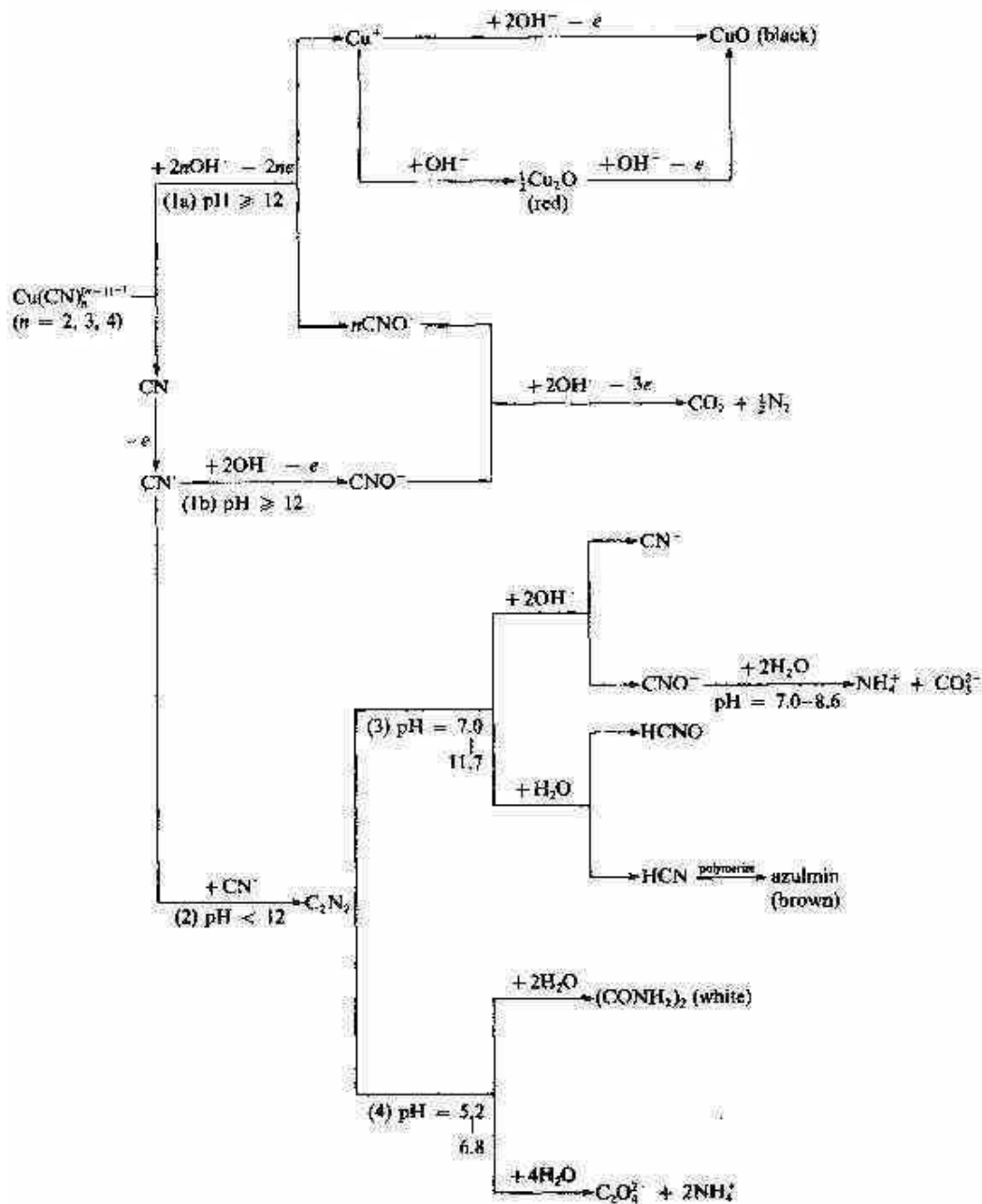


Figura A3. Oxidación electroquímica de cuprocianuro proveniente de diferentes mecanismos en diferentes soluciones⁹.

Anexo 4 Protocolos para el tratamiento de los electrodos para las pruebas electrolíticas y electroquímicas.

Protocolo realizado al cátodo de grafito en el proceso electrolítico.

- sumergir en HNO_3 diluido durante 1 hora.
- Lavar con agua destilada y lijar con pliego # 600
- Lavar con agua destilada y lavar con alcohol.
- Utilizar secador aire caliente y llevar a estufa precalentada a 150°C durante 45 minutos.
- Llevar a desecador por 15 minutos.
- Pesar en balanza analítica.
- Instalar en celda para realizar la prueba respectiva.
- Una vez concluida la prueba lavar con alcohol.
- Llevar a la estufa por 10 minutos a 150°C .
- llevar a desecador por 15 minutos.
- Pesar en balanza analítica.

**Protocolo realizado a los electrodos de acero inoxidable AISI 316, cobre y
acero 1020.**

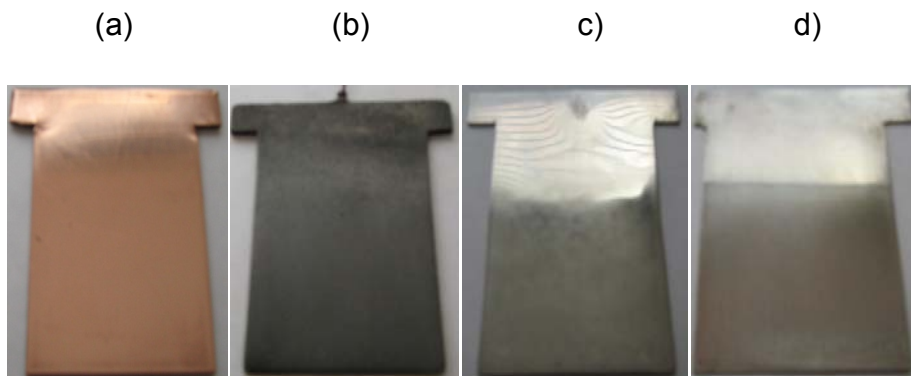
- Sumergir en HNO_3 diluido durante 1 hora.
- Lavar con agua destilada y lijar con pliego # 400
- Lijar con pliego # 600 hasta obtener brillo de espejo.
- Lavar con alcohol y secar con aire caliente.
- Introducir en estufa precalentada a 150°C durante 15 minutos.
- Llevar al desecador durante 15 minutos.
- Pesar en balanza analítica.
- Instalar en la celda electrolítica para realizar prueba respectiva.

**Protocolo realizado a los electrodos de trabajo utilizados en las pruebas
electroquímicas**

- Lavar con abundante agua destilada.
- Lijar con pliego # 1000
- Lijar con pliego # 1500 y alúmina 0.05 hasta brillo de espejo
- Llevar a ultrasonido por 10 minutos.
- Lavar con agua destilada y secar,
- Montar en el equipo bipotenciostato AFCBP1 Pine Instrument Company.

ANEXO 5 REGISTRO FOTOGRAFICO.

Fotografía de cátodos de pruebas electrolíticas: a) Cobre b) Grafito
c) Acero Inoxidable 316 d) Acero 1020



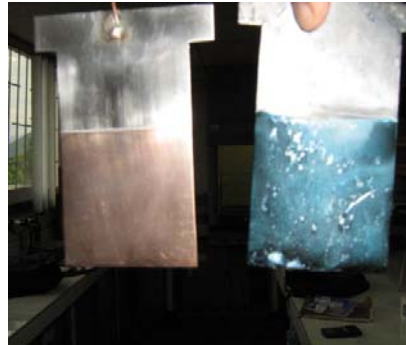
Fotografía de electrodos de pruebas electroquímicas.



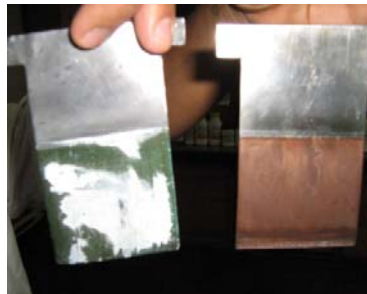
Fotografía del ánodo de plomo con depósito de óxido de Cobre.



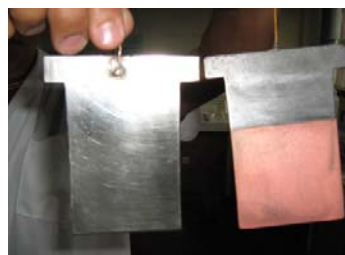
Fotografía de cátodo y ánodo 316 con sus respectivos depósitos.



Fotografía de cátodo de acero 316 y ánodo de Plomo.



Fotografía de cátodo de Acero 1020 y ánodo de Acero 316.



Fotografía de Anodo de Acero 316 con depósito de Azulmín y CuO



Fotografía de la celda electrolítica con cuatro electrodos.



Fotografía del montaje de la celda electrolítica.



Fotografía de cátodo de Cobre.



Fotografía del Equipo de pruebas Electroquímicas.



Fotografías de a) pH metro b) Fuente de Poder c) Equipo de Absorción Atómica.



(a)

(b)

(c)

Fotografía Estufa Haerus



Fotografía Balanza Analítica.



Fotografía Conductímetro.



Fotografía Equipo ultrasónico.

