



UNIVERSIDAD
DE SANTIAGO
DE CHILE



RED CYTED

PROCESSOS DE MEMBRANAS COMO
MELHORES TÉCNICAS DISPONÍVEIS PARA
REUSO DE ÁGUA E DE INSUMOS
(AQUAMEMTEC)



ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE DESDE SOLUCIONES AMONIACALES POR MEDIO DE ELECTRO-ELECTRODIÁLISIS UTILIZANDO MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO ANIÓNICAS Y/O CATIÓNICAS

Belén Estefanía Garrido Moreno
Pedro Fredes Trujillo
Gerardo Cifuentes Molina

Porto Alegre, 2019



Situación Actual

Hidrometalurgia



30,4% (2017)

8,6% (2028)



Pirometalurgia

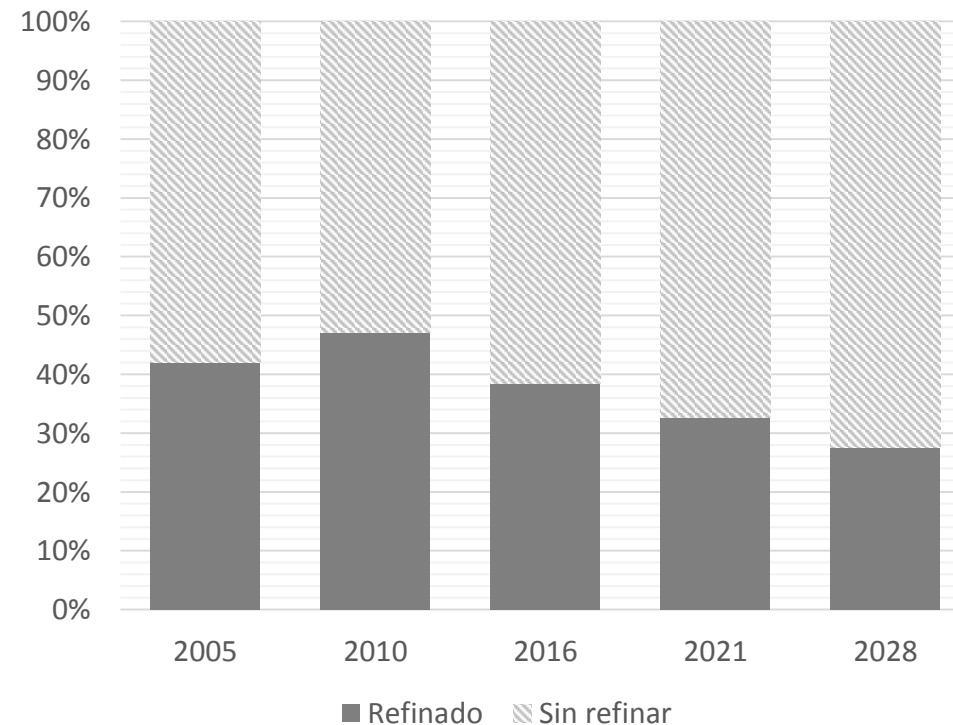


9,6% (2017)

39,6% (2028)

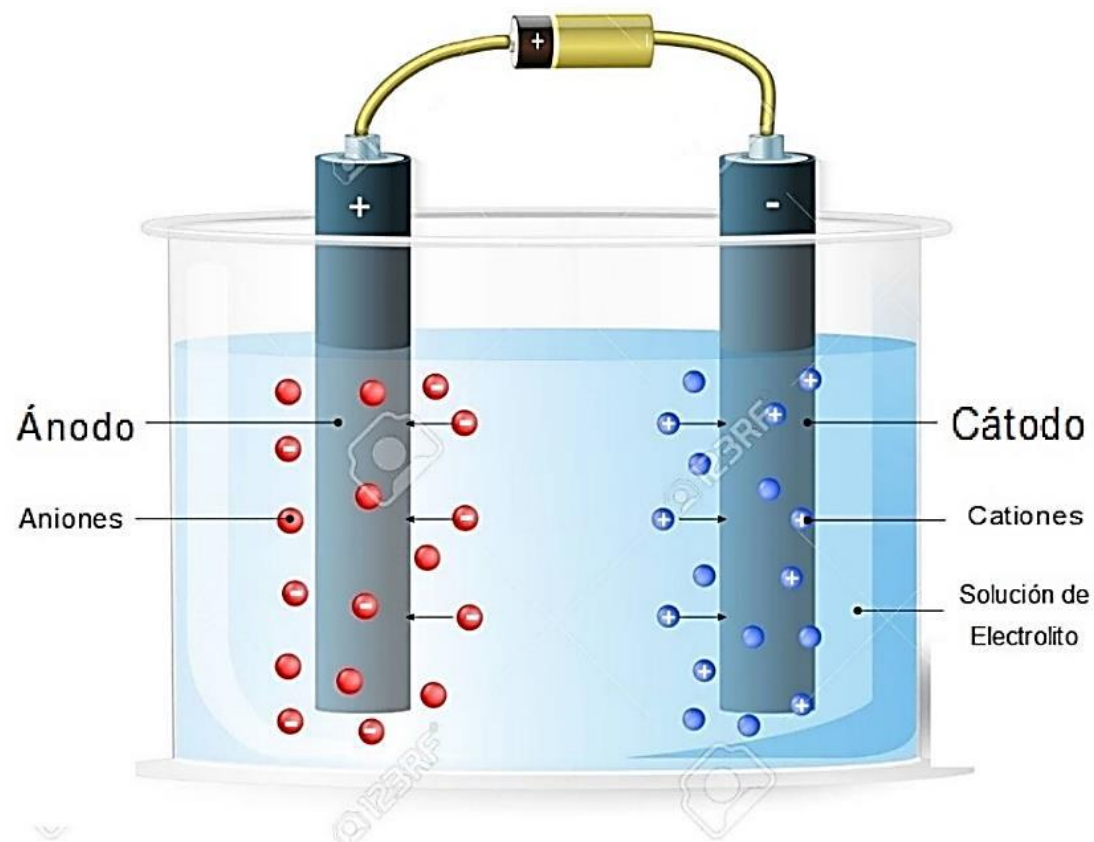


Producción de concentrado refinado y sin refinar

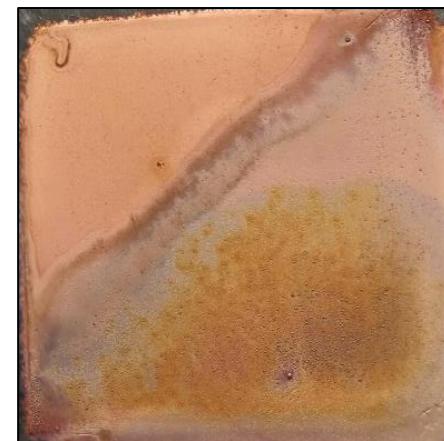
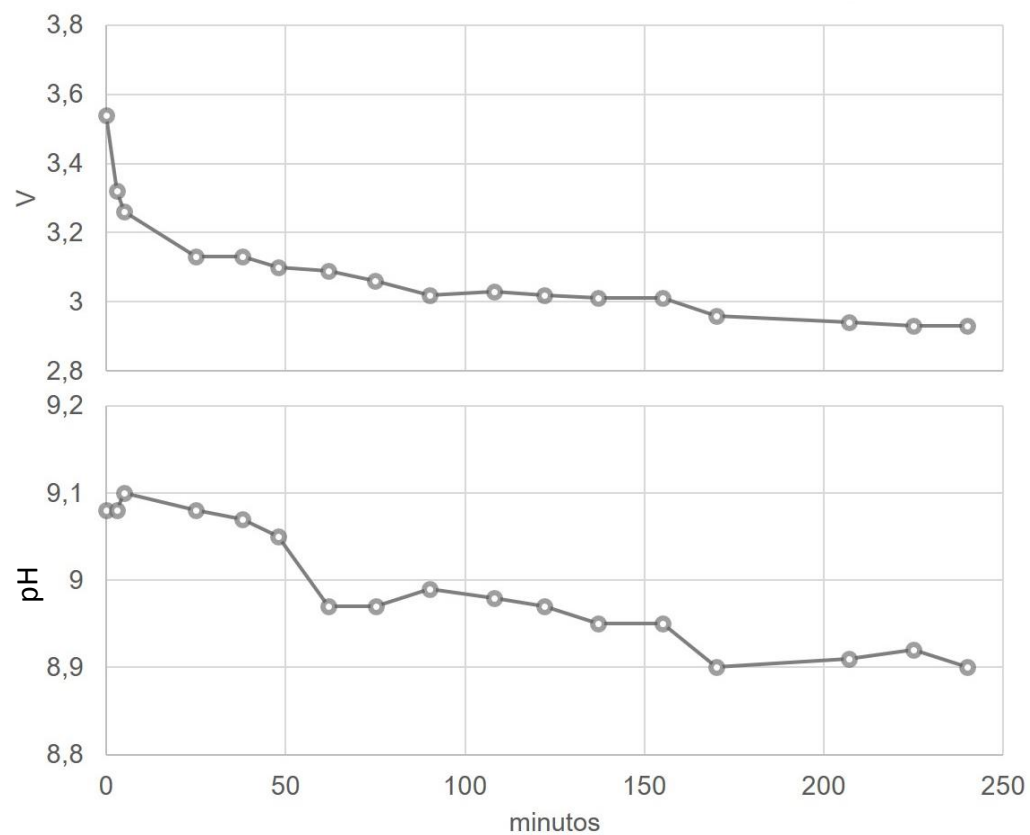


(Fuente: Proyección de la producción esperada de cobre en Chile 2017 - 2028, Cochilco 2017)

Electrólisis



Electrólisis Convencional

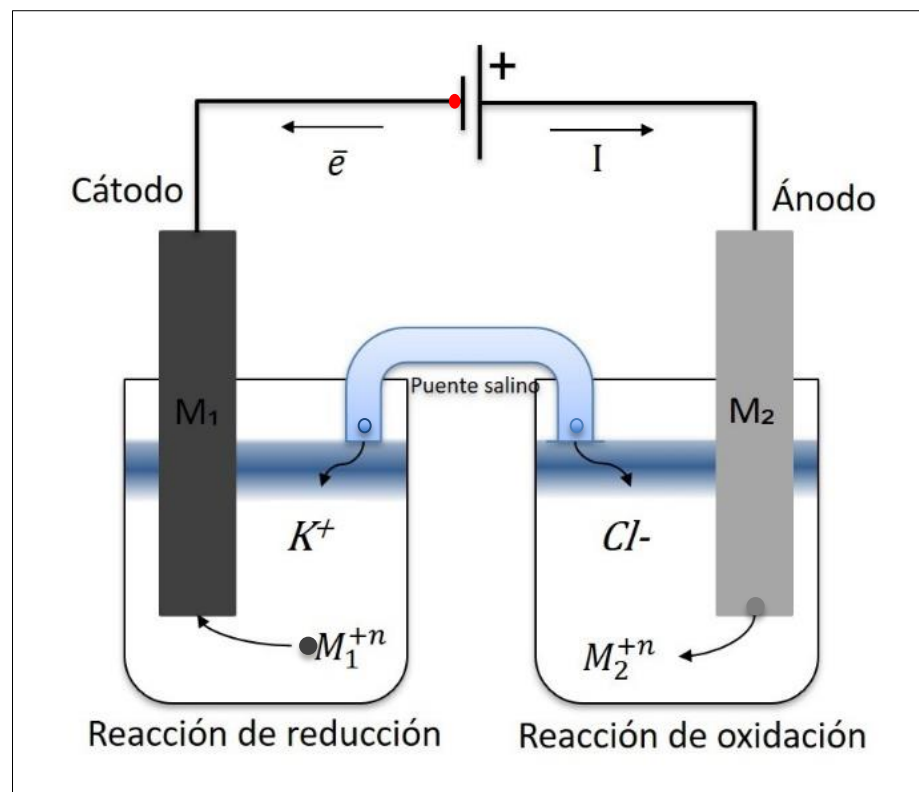


Cátodo

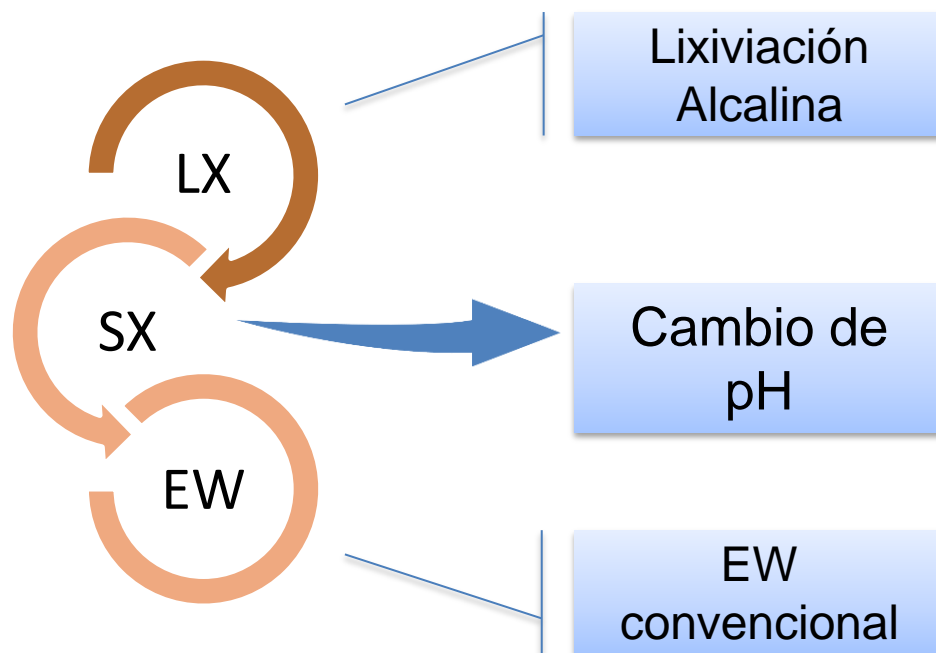


Ánodo

Electrólisis



Lixiviación de Sulfuros





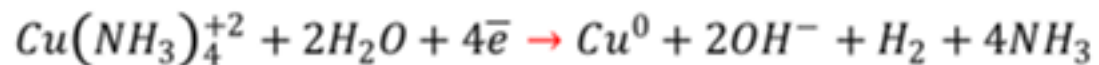
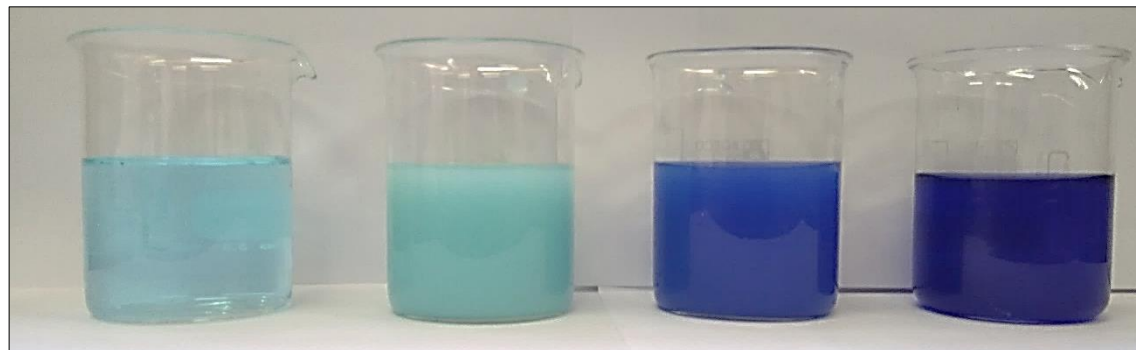
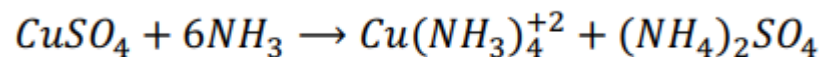
Objetivo General

- ▶ Evaluar la efectividad de obtener cátodos de cobre mediante electro-obtención directa de cobre a partir de soluciones amoniacaes artificiales utilizando electro-electrodiálisis (EED).

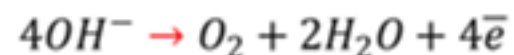
Objetivos Específicos

- ▶ Evaluar los efectos de la variación de concentración de iones cúpricos del electrolito, en la calidad catódica.
- ▶ Evaluar los efectos de la variación de densidad de corriente aplicada en la calidad catódica.
- ▶ Estudiar la variación de pH en el electrolito durante la EED.

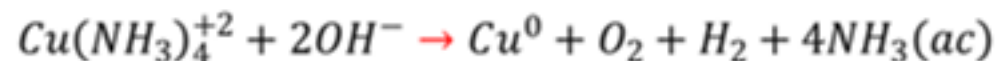
Teoría



semi reacción catódica



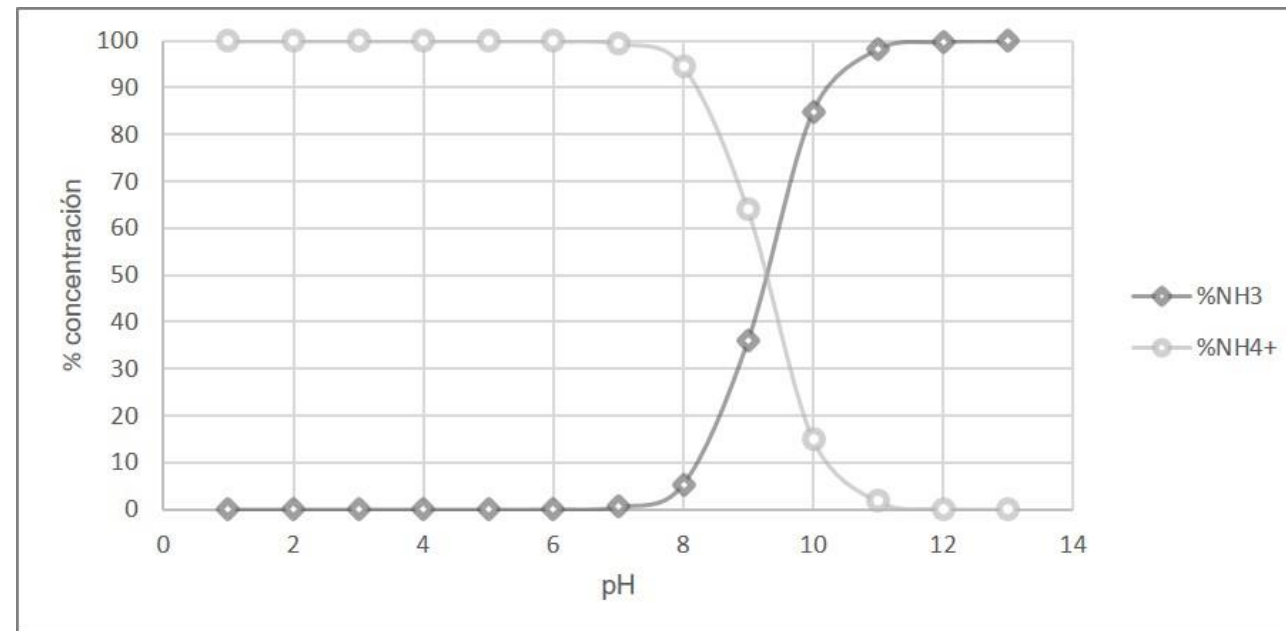
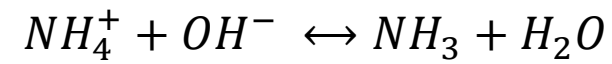
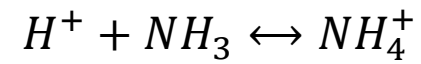
semi reacción anódica



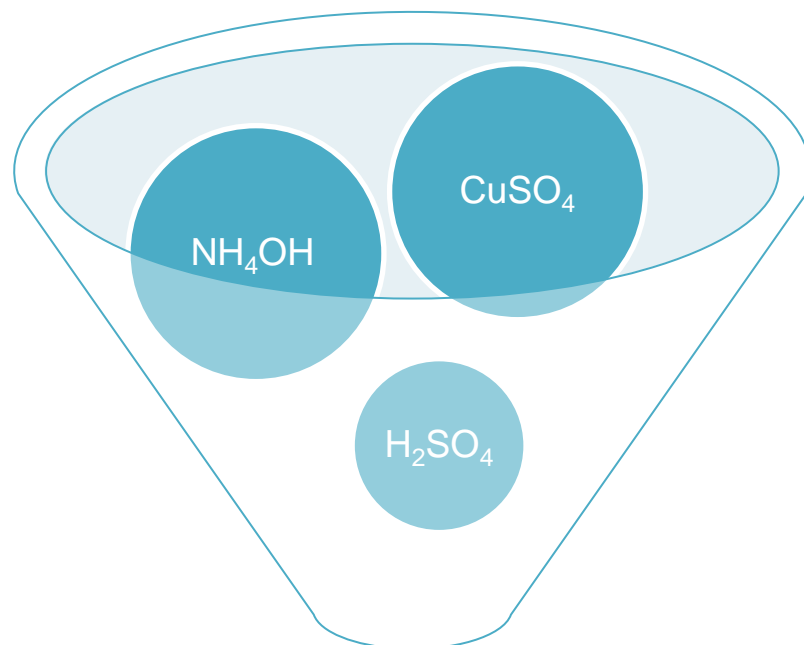
Reacción global



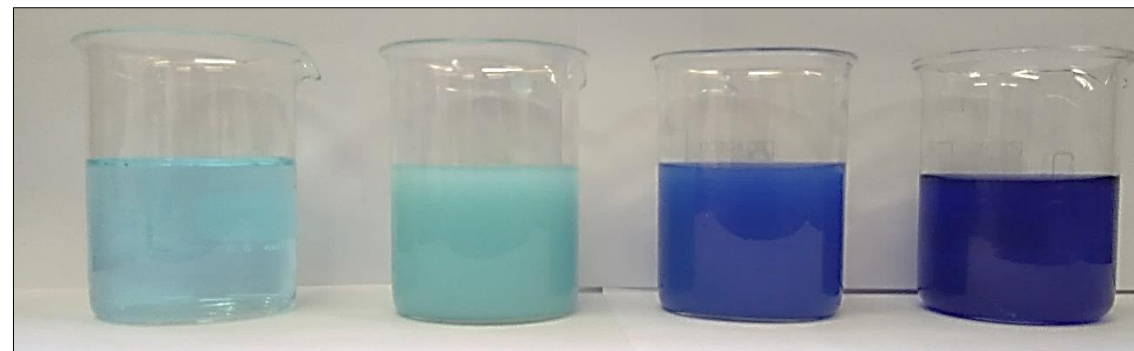
Amonio/Amoniaco



Preparación de la solución



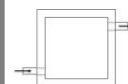
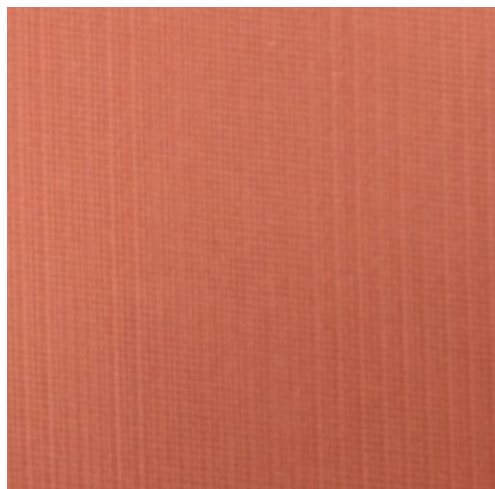
**Solución amoniacal
tetramina cúprica**

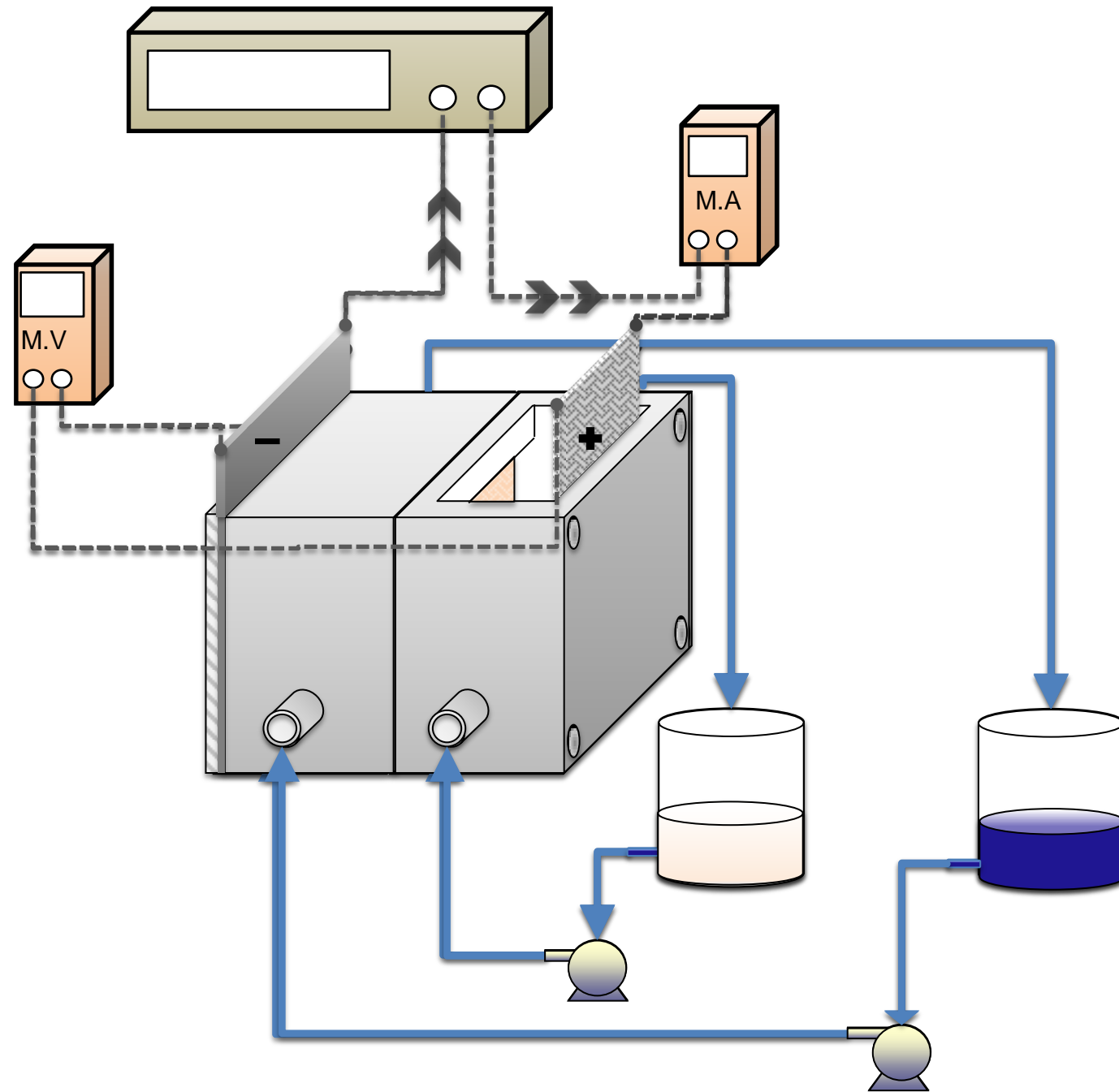


- ✓ Variación en la concentración de cobre
- ✓ Variación en la concentración de amoniac
- ✓ Ajustar $9 < \text{pH} < 9,2$
- ✓ Temperatura ambiente

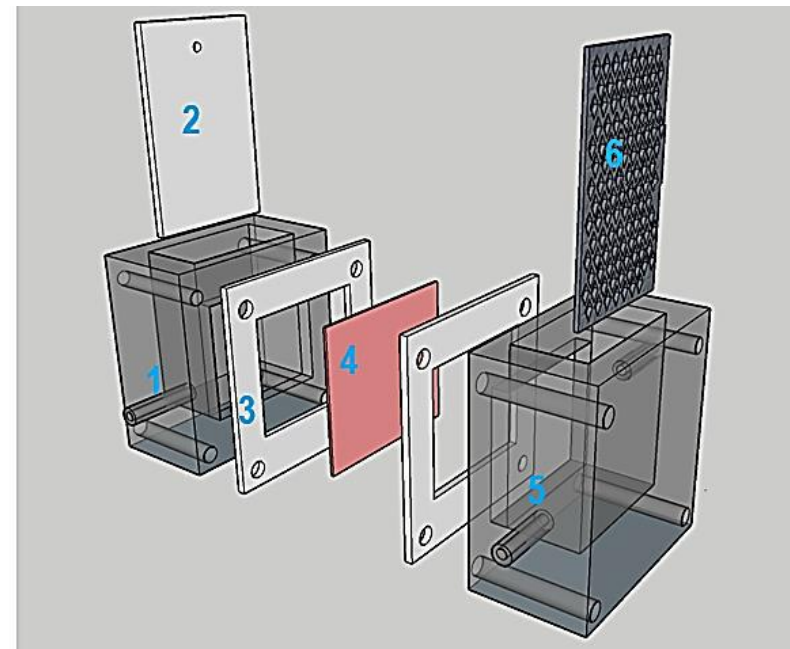
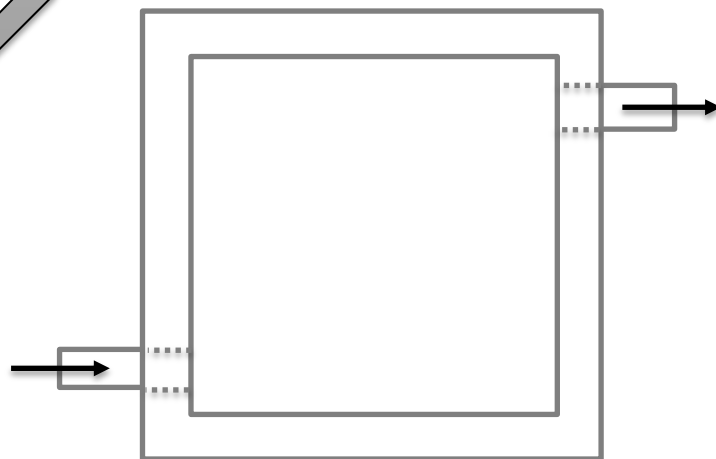
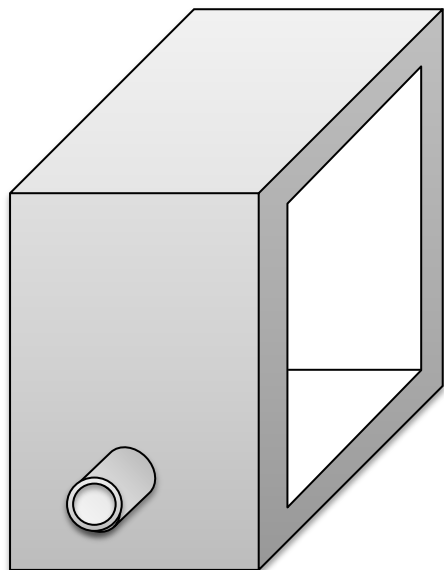


Montaje





Montaje





Metodología

Parámetros

- Voltametría
- Especiación



Ensayos

- Electro-electrodiálisis
 - Diferente [Cu]
 - Diferente [NH3]
 - Diferente i
- Electrólisis convencional



Análisis

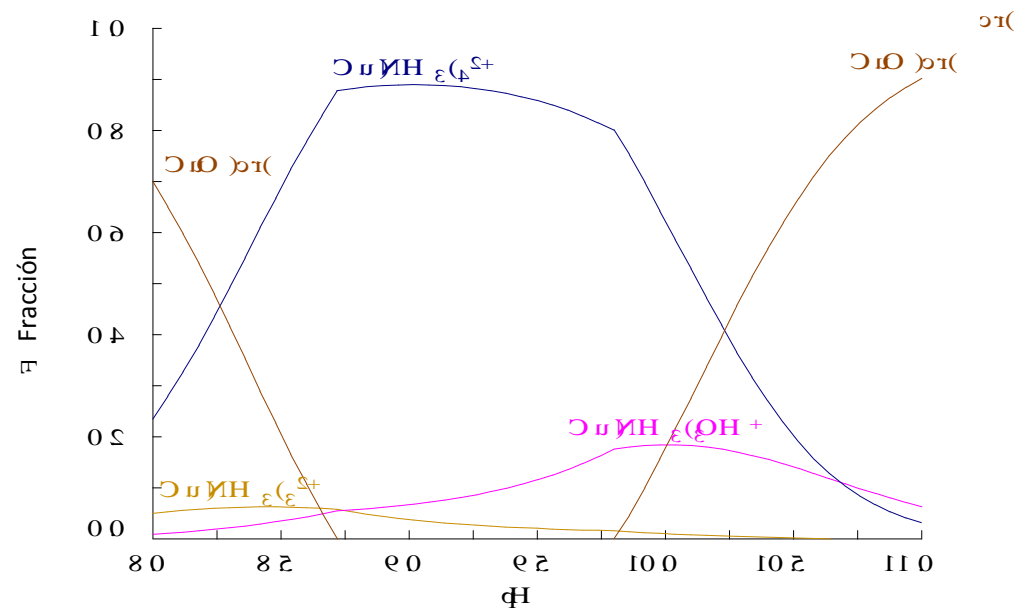
- Depósito sólido
 - Espectrofotometría
 - Inspección Visual



Especiación

$[Cu^{2+}]_{TOT} = 20.00 \text{ mM}$

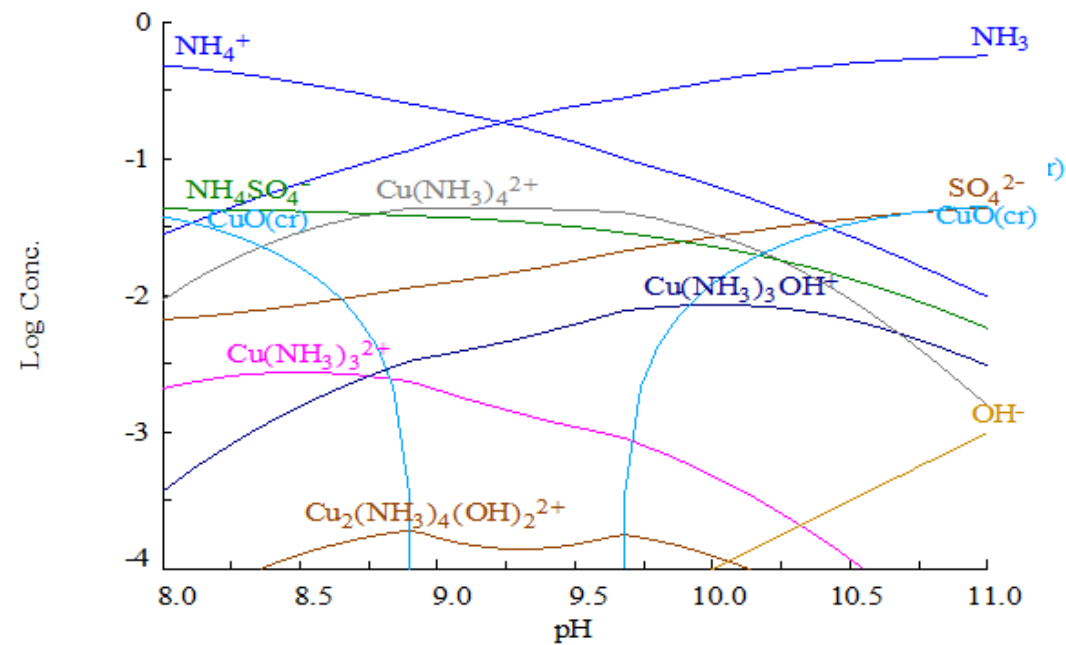
$[NH_3]_{TOT} = 200.00 \text{ mM}$



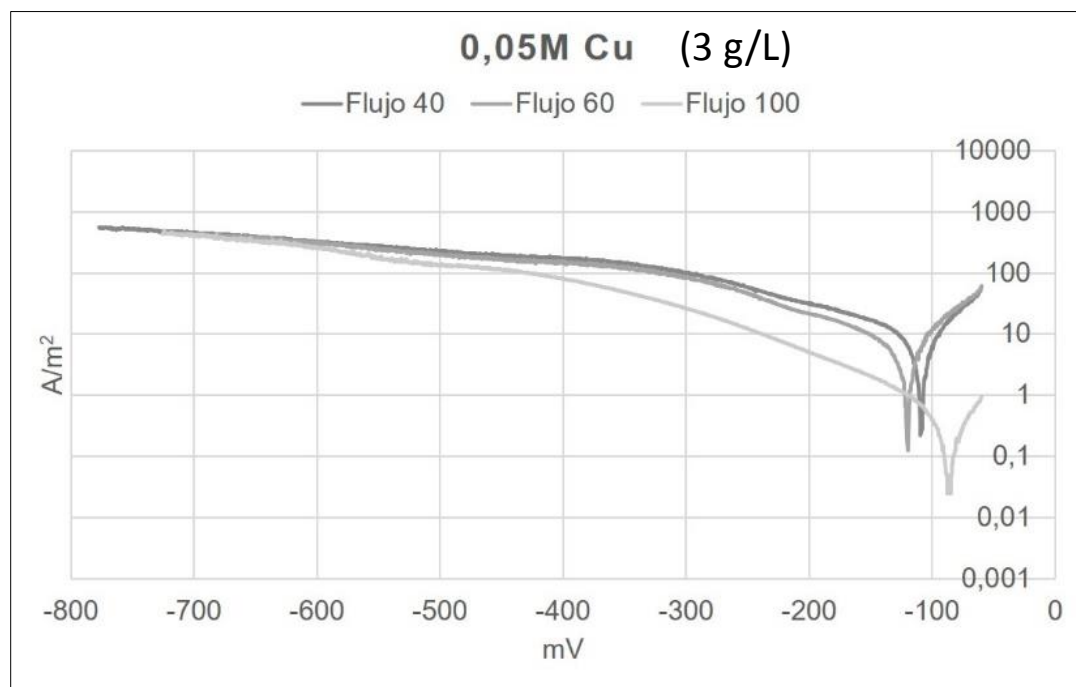
$[SO_4^{2-}]_{TOT} = 50.00 \text{ mM}$

$[Cu^{2+}]_{TOT} = 50.00 \text{ mM}$

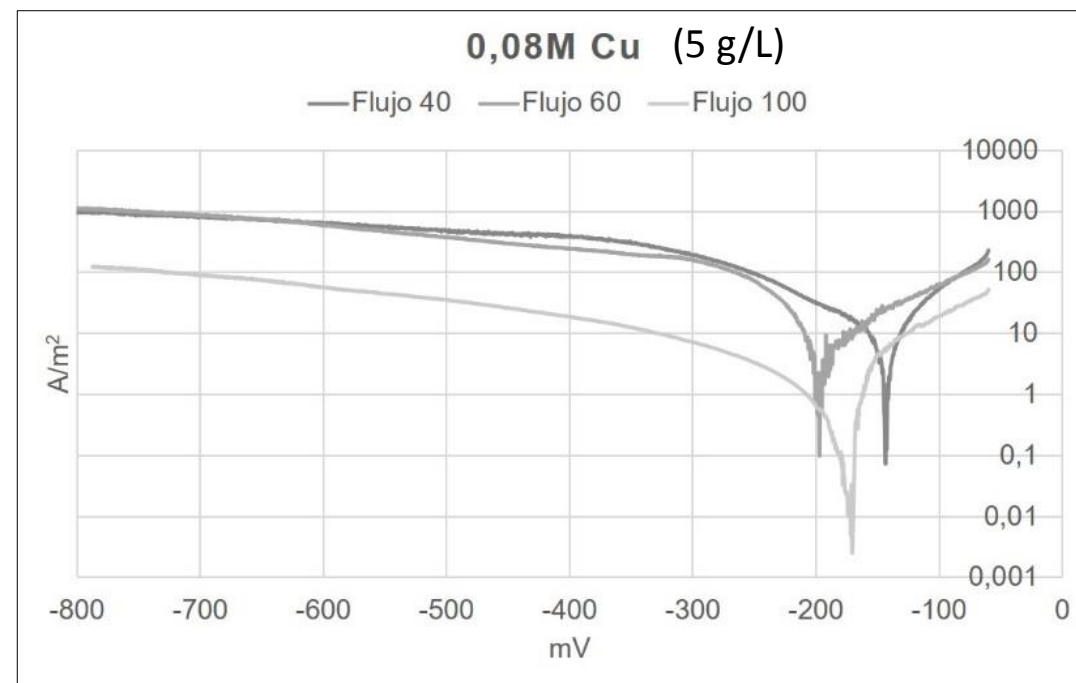
$[NH_3]_{TOT} = 600.00 \text{ mM}$

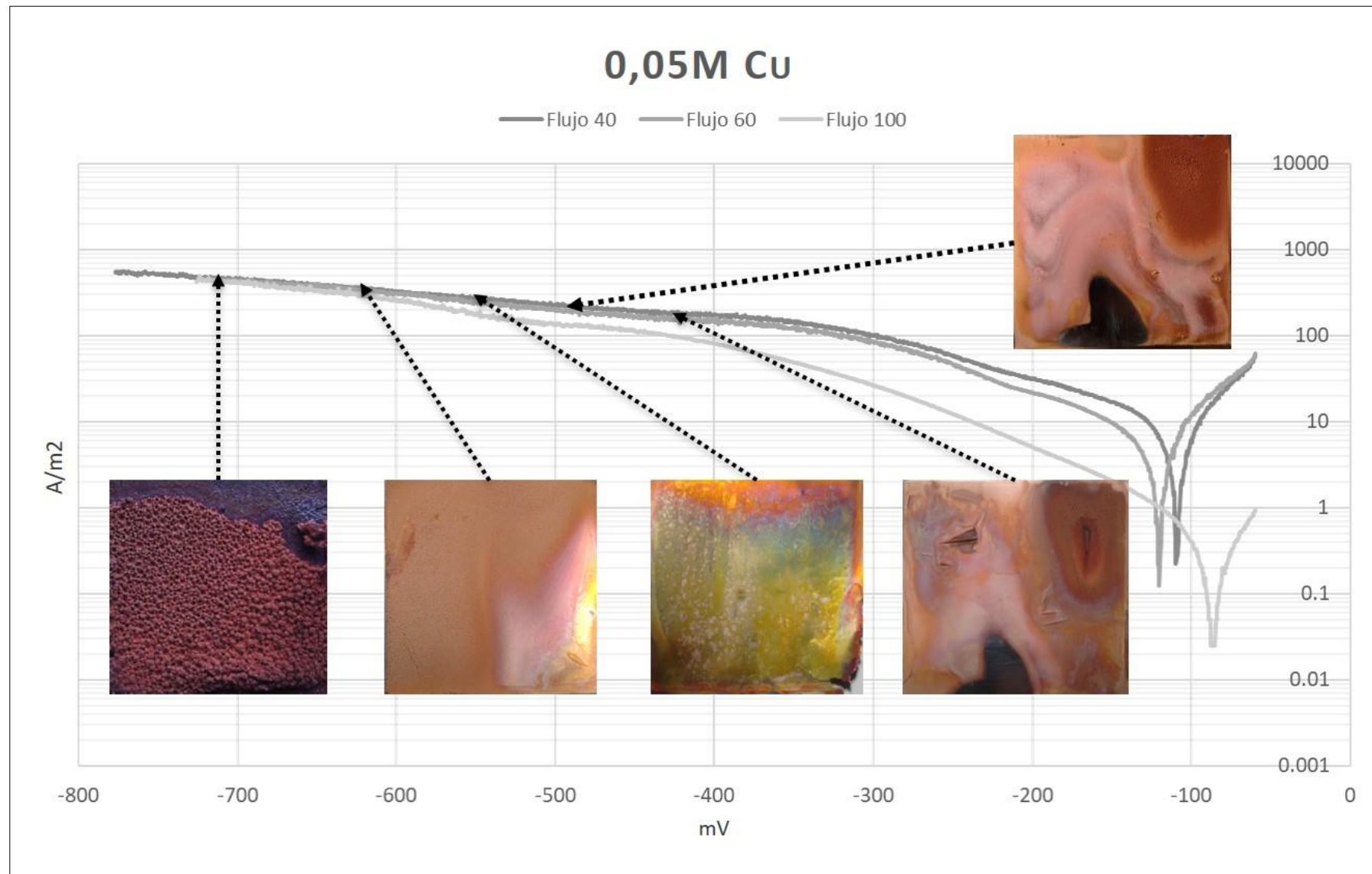


Densidad de corriente límite



$$i_L = n \cdot F \cdot D \cdot \frac{C_0}{\delta}$$

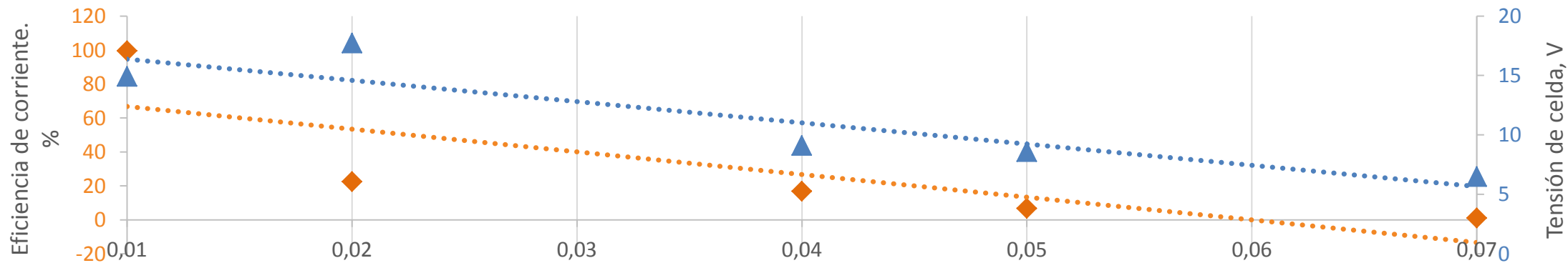






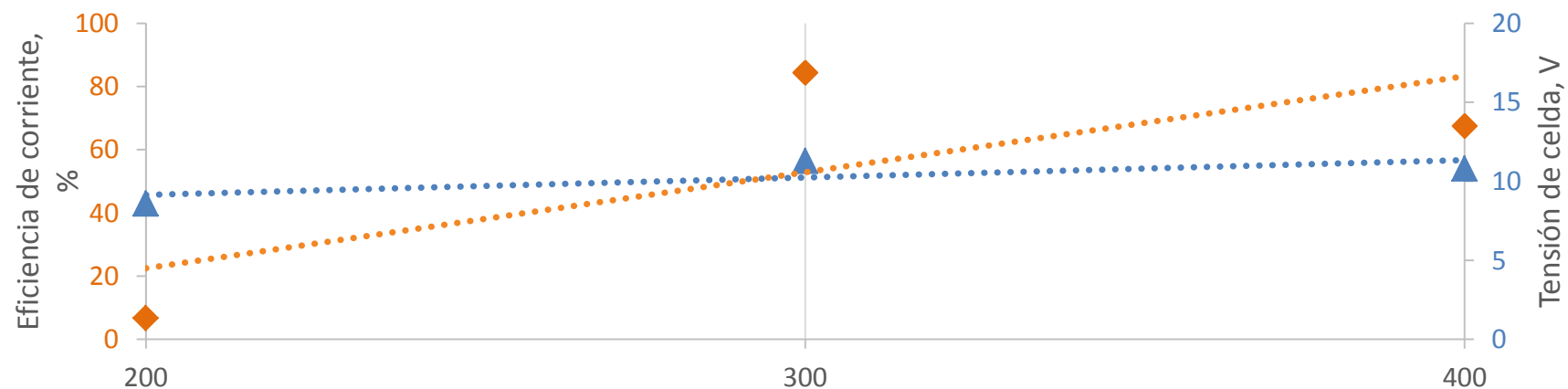
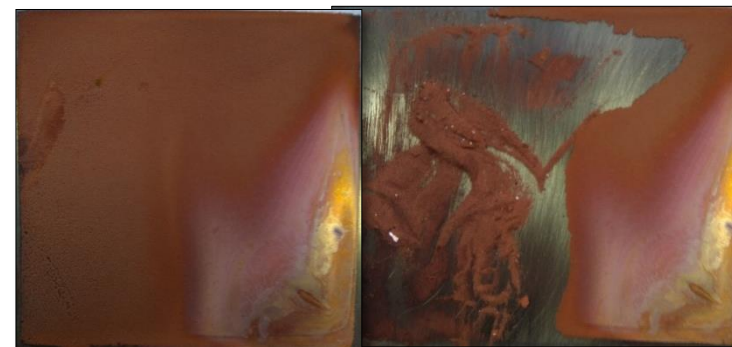
Efecto concentración Cu^{2+}

Concentración Cu^{2+}



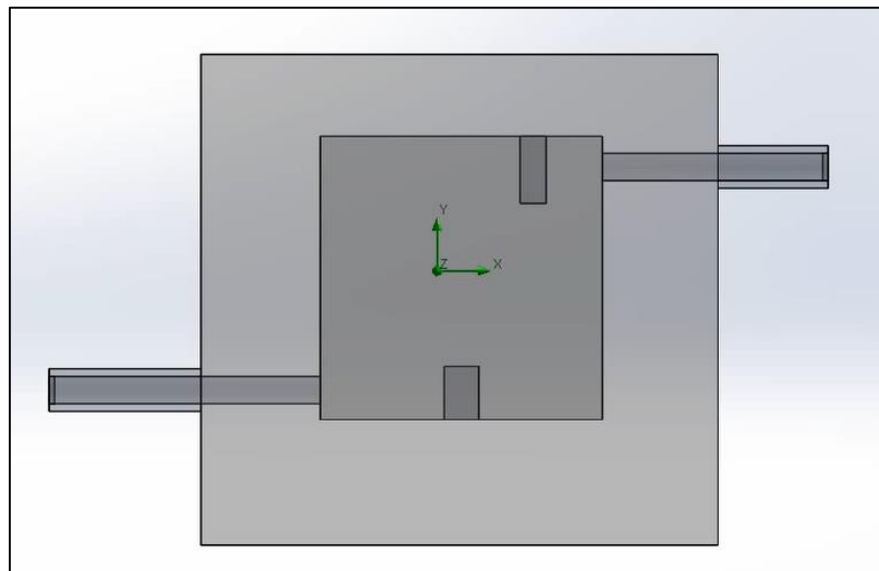
Efecto densidad de corriente

Densidad de corriente





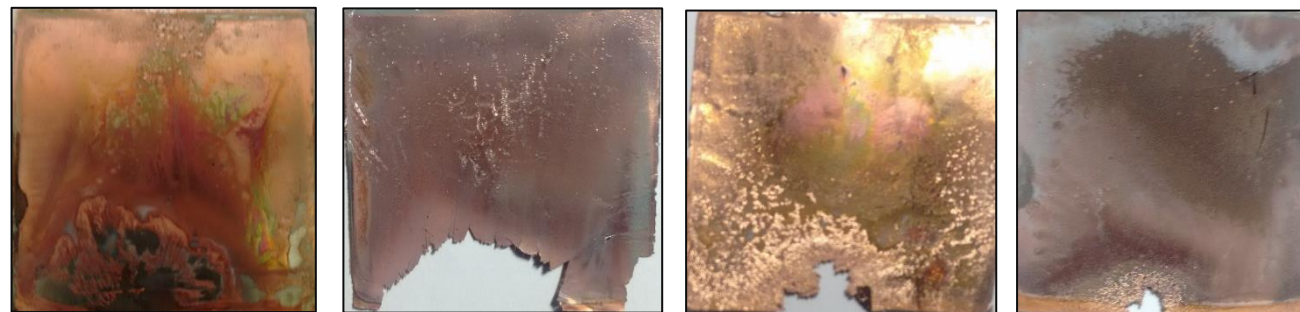
Modificación de celda



0,03 M 200-300-400 A·m⁻²

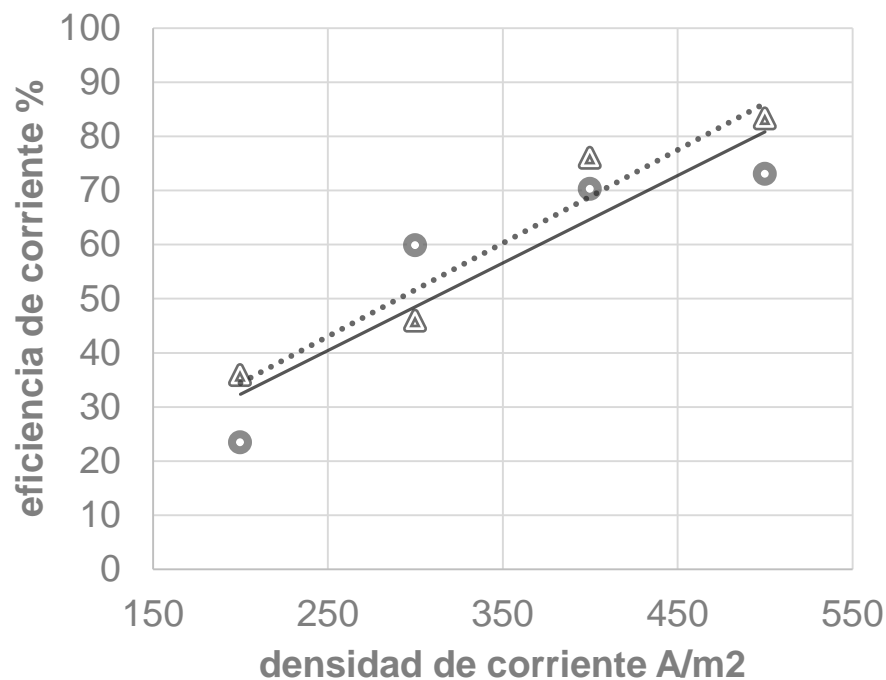


0,08 M 300-350-400-500 A·m⁻²



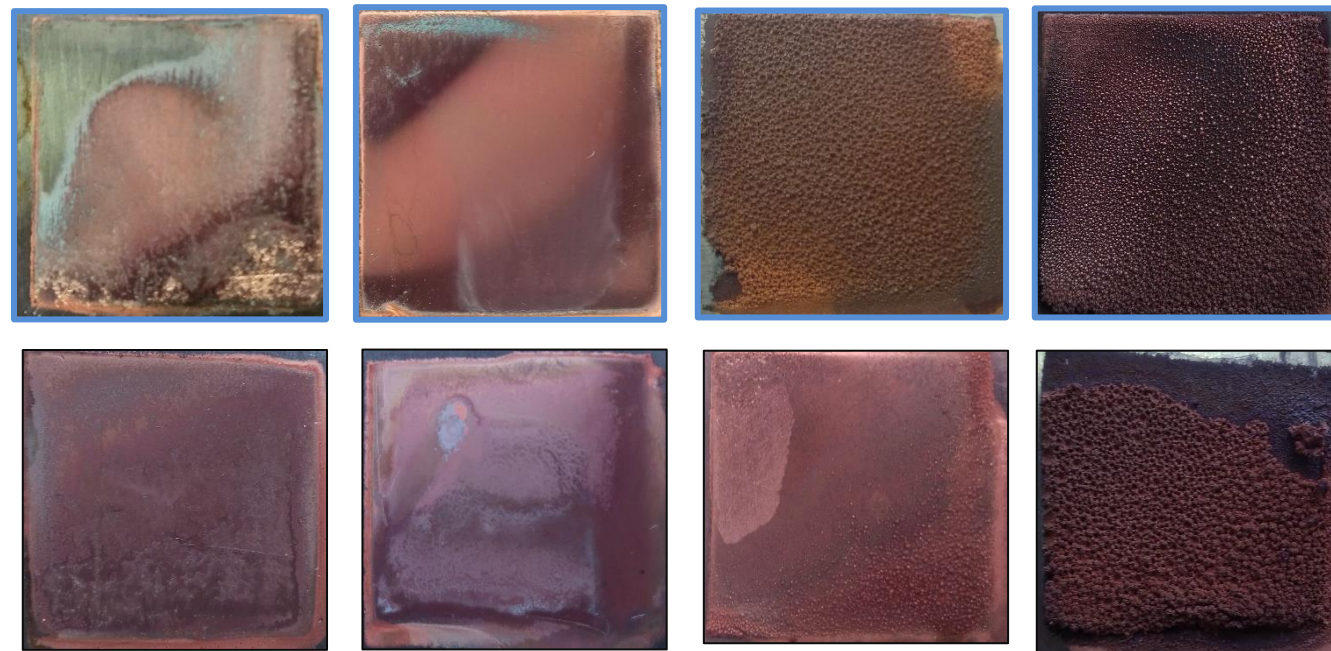
Efecto densidad de corriente MA/MC

- 0,05 M



△ 0,05M Catiónica ● 0,05M Aniónica

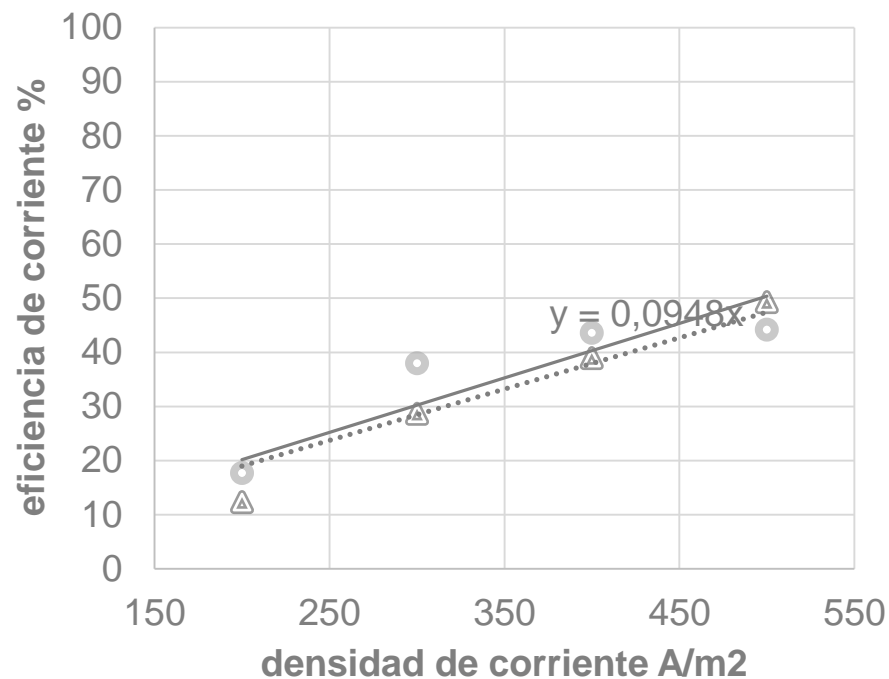
Densidad de corriente



Sobrepotencial, favorece nucleación

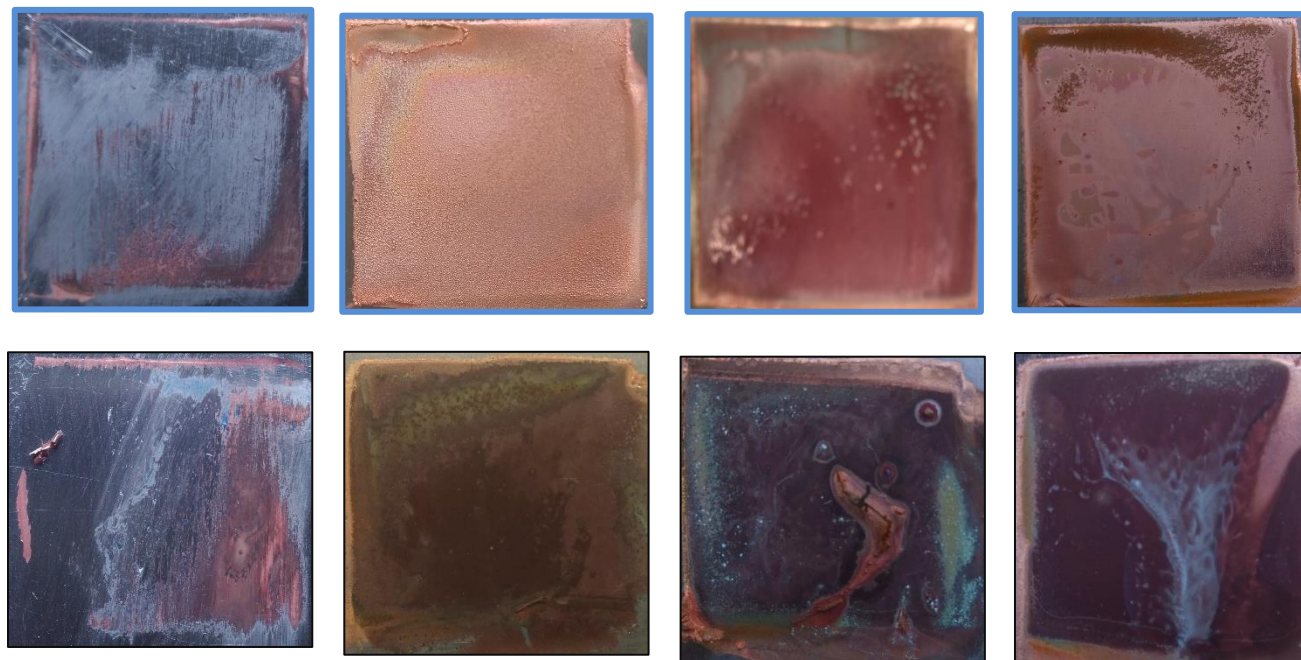
Efecto densidad de corriente MA/MC

0,15 M; 100% NH₃



△ 0,15 M Catiónica ● 0,15 M Aniónica

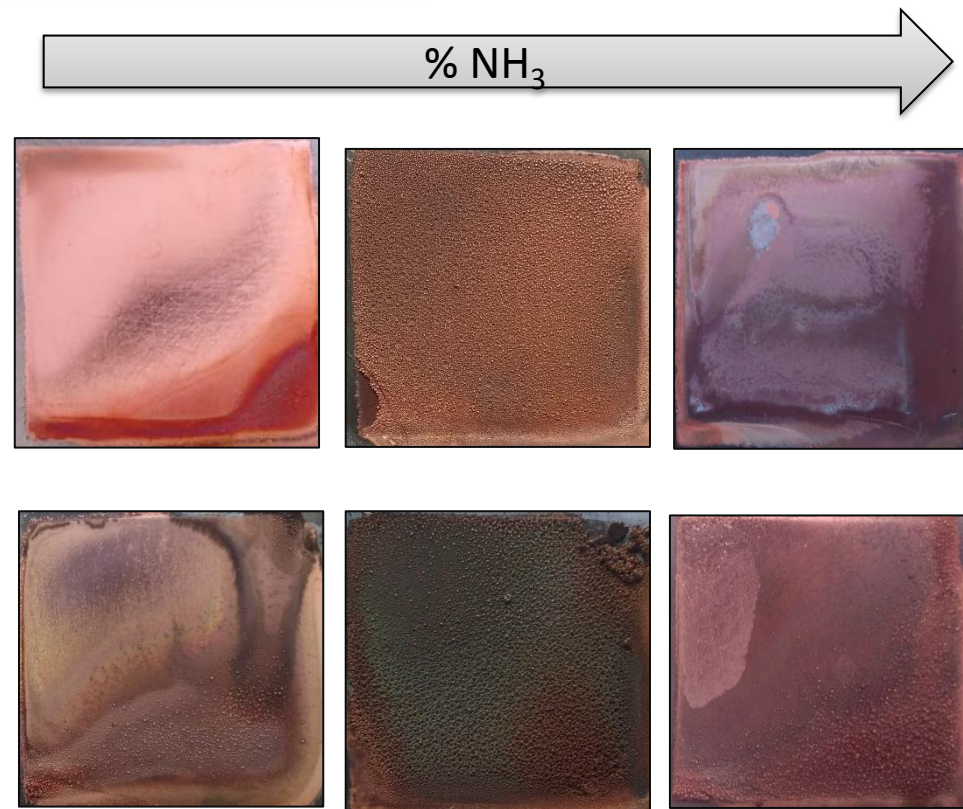
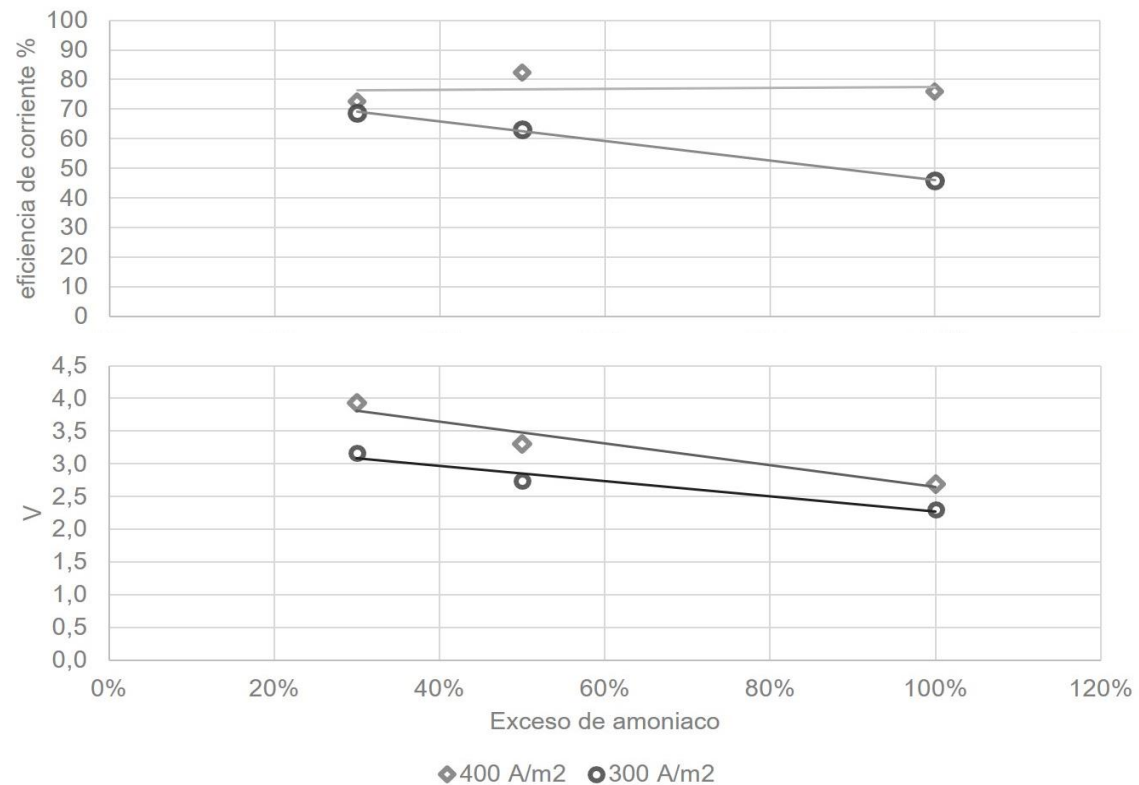
Densidad de corriente



Sobrepotencial, favorece crecimiento

Efecto amoniaco MA/MC

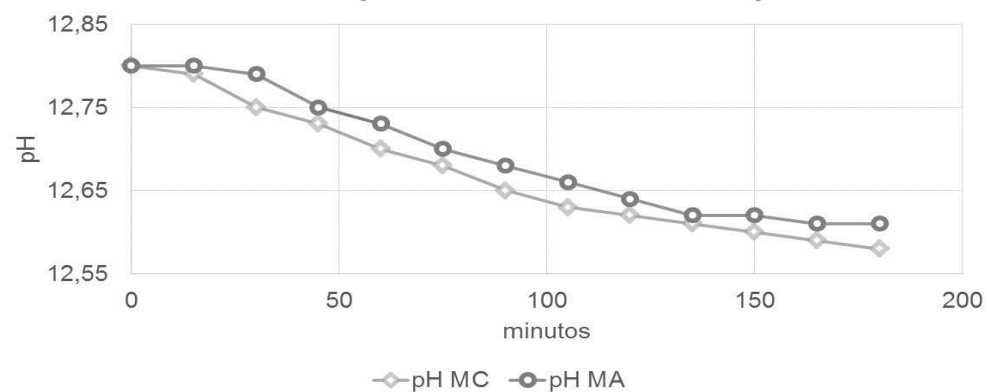
- 0,05 M; 300-400 A·m⁻²



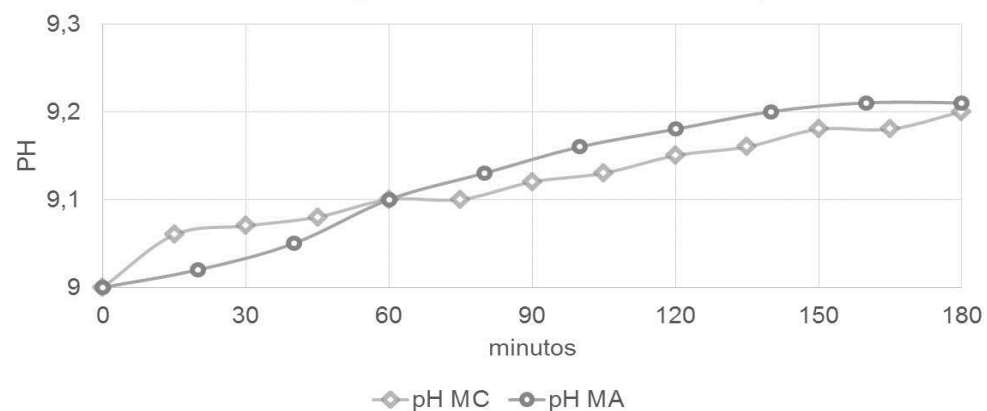


Análisis de pH y U_{bornes}

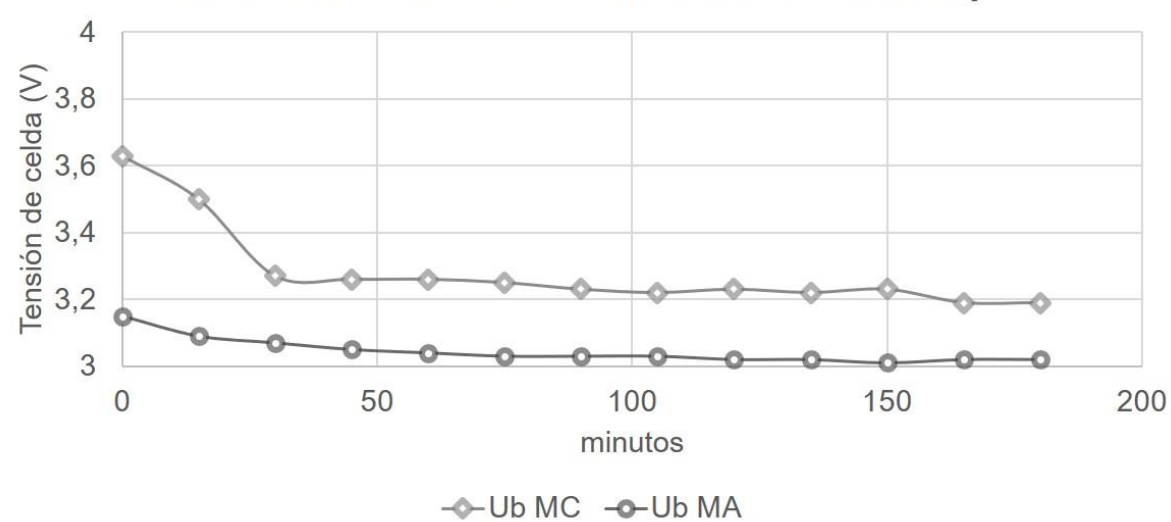
Variación pH del anólito en el tiempo



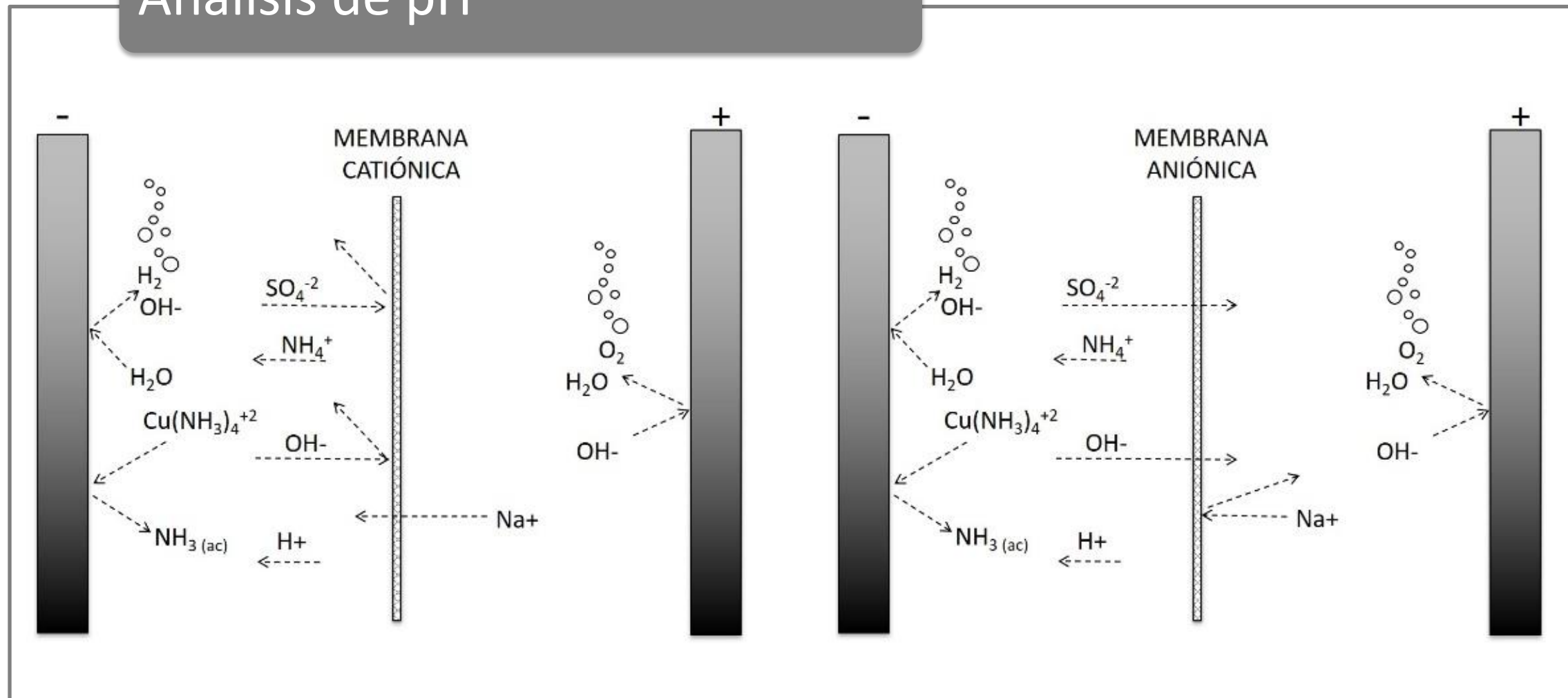
Variación pH del católito en el tiempo



Variación de la tensión de celda en el tiempo



Análisis de pH





Conclusiones

Electro-electrodiálisis:

- ✓ Es factible llevar a cabo la electro obtención de cobre en una celda basada en electrodiálisis reactiva utilizando membranas de intercambio iónico catiónicas y aniónicas, tanto para soluciones sintéticas y provenientes desde lixiviación amoniaca
 - Soluciones de $12-20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, en el rango de $200-300 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, suprimiendo la etapa de extracción por solvente.
 - Sintéticas de baja concentración de cobre, $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, en el rango de $200 -500 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$.
- ✓ Reacción de oxidación del agua en medio alcalino en el anolito.
- ✓ La turbulencia del electrolito al interior de la celda juega un papel importante es el proceso, permitiendo operar a mayores densidades de corriente con electrolitos de bajas concentraciones del ion metálico.



Conclusiones

- ✓ Para todos los casos la eficiencia de corriente aumenta conforme aumenta la densidad de corriente. Para concentraciones de 0,05 M de Cu la eficiencia de corriente aumenta un 130%, de 200 a $500 A \cdot m^{-2}$; para concentraciones de 0,08 M, un 30%, en rango de 300 a $400 A \cdot m^{-2}$; y para concentraciones de 0,15 M, la eficiencia de $500 A \cdot m^{-2}$ aumenta 4 veces la eficiencia correspondiente a $200 A \cdot m^{-2}$
- ✓ Las tensiones de celda obtenidas estuvieron en el rango de 2-4 V, y potencia consumida de 0,1-0,7 W.
- ✓ A mayor concentración de amoníaco en solución la eficiencia de corriente disminuye, al igual, aunque en menor medida, que lo hace el voltaje de celda.
- ✓ En vista de las eficiencias de corriente y la calidad de depósito obtenido la concentración de amoníaco más adecuada es de 50% de exceso.



Conclusiones

- ✓ Son obtenidos depósitos de cobre con purezas sobre 99,5%. Siendo las impurezas parte del mal manejo de materiales e insumos. Que, con el debido cuidado y precaución, podrían minimizarse.
- ✓ El pH del catolito aumenta levemente en el tiempo (neto 0,2 puntos de pH aproximadamente) durante tres horas de operación.
- ✓ El pH del anolito disminuye levemente en el tiempo (neto 0,2 puntos de pH aproximadamente) durante tres horas de operación.
- ✓ Así mismo, es posible depositar cobre desde una solución amoniaca en una celda de electro obtención convencional (sin membranas), con eficiencias de corriente del 60% y una potencial utilizada de 0,37 W. Sin embargo, no es posible deducir si el agente acomplejante es destruido, si así fuera, nuestra solución electrolítica se convierte en un efluente a tratar.



- ✓ Muchas Gracias
- ✓ Muito obrigado
- ✓ Moltes Gràcies