

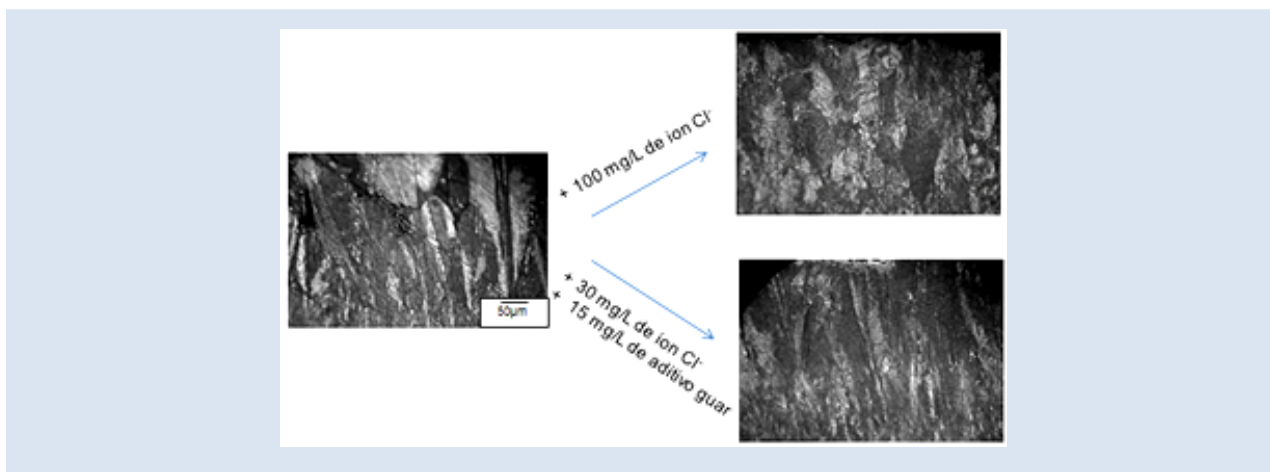
EFFECTO DE LA CONCENTRACION DE ION CLORURO EN LA ESTRUCTURA DE ELECTRODEPOSITOS DE COBRE

Juan Aragón M¹., Juan Camus A.^{2*}

1: Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Arturo Prat. Iquique, Chile

2: Departamento de Química, Universidad de Playa Ancha. Valparaíso, Chile

* e-mail: jcamus@upla.cl



RESUMEN

El análisis metalográfico de los depósitos de cobre obtenidos en soluciones ácidas de sulfato de cobre, cuando se cambia la concentración del cloruro, entre 20-50 mg/L, permite corroborar que el depósito de grano grueso de tipo “cristales que reproducen la base” (RB) inicial, empieza a afinarse pasando a un crecimiento de textura orientada en el campo de tipo FT a una estructura en forma de polvo o estructuras dispersas sin orientación, de tipo UD. Sobre los 50 mg/L de cloruro se produce el efecto contrario, el tamaño de grano empieza a aumentar. Además, al adicionar guar entre 15 y 30 mg/L, se observa que con 30 g/L de cloruro, mejora la calidad del depósito, la que se optimiza al aumentar la densidad de corriente hasta 290 A/m² y la temperatura hasta 55°C.

Palabras Claves: Cobre, electrocristalización, cloruro, guar.

EFFECT OF THE CONCENTRATION OF CHLORIDE ION IN THE STRUCTURE OF ELECTRODEPOSITS OF COPPER

ABSTRACT

Metallography analysis of deposits of copper obtained from acidic solutions of copper sulphate, when changing the concentration of chloride, between 20 - 50 mg/L, allows to corroborate that the deposit of coarse-grained of type "crystals that reproduce the base" (RB) initial, begins to tune it to a growth of texture oriented in the field of type FT to the powder structure or scattered structures without orientation, of type UD. Over the 50 mg/L of chloride is produced the opposite effect, grain size began to increase. To add further guar between 15 and 30 mg/L, notes that with 30 g/L of chloride, improves the quality of the deposit, which is optimized increasing current density up to 290 A/m² and temperature to the 55°C.

Keywords: Copper, electrocrystallization, chloride, guar,

1. INTRODUCCIÓN

La obtención de cátodos de alta calidad, se produce sólo después que la solución procedente de la lixiviación de minerales oxidados y mixtos de cobre, es purificada y concentrada en la planta de extracción por solventes. En la etapa de electro-obtención, la solución es acondicionada para obtener cátodos de cobre 99,99% de pureza.

No obstante que con la aplicación del proceso de extracción por solventes se obtiene un electrolito con elevado nivel de pureza y con una concentración que satisface los requerimientos para llevar a cabo, en forma óptima, el proceso de electro-obtención, en la práctica es inevitable la presencia de ciertos iones, tales como Fe^{+2} , Mn^{+2} , Cl^- , entre otros, los que, aún en bajos niveles de concentración, pueden generar diversos efectos, tanto sobre la calidad del depósito como sobre la estabilidad de los materiales.

Observaciones en plantas de electro-obtención de cobre, dejan saber que la presencia del ion cloruro es beneficiosa para la obtención de un cátodo de cobre de mejor calidad, ya que se dice, disminuye el tamaño del grano y favorece las propiedades mecánicas del cátodo. También, es importante el trabajo de Loshkarev *et. al* [1] sobre la influencia de los iones cloruro en la velocidad de inhibición de los procesos electródicos. Gauvin y Winkler [2] informan que adiciones de ion cloruro bajo 50 ppm mejoran las propiedades mecánicas del cátodo debido al mayor afinamiento del grano, sin embargo, adiciones superiores causan la absorción deplorable del CuCl en el depósito bajando la eficiencia de corriente. Lakshmanan [3] observó que adiciones de ion cloruro a niveles de 10 ppm promueven la orientación (022) en los depósitos y cantidades superiores favorecen el crecimiento de los planos (111). Se recomienda mantener su concentración entre 12 a 30 ppm para evitar que este ion ocasione problemas operacionales y contaminaciones en el cátodo de cobre. Además, el ion cloruro influye en la sobretensión catódica, puesto que, se comporta como un despolarizador catódico hasta que su concentración excede ciertos niveles críticos a partir de los cuales actúa como polarizador catódico. El valor exacto de este nivel crítico parece depender de la temperatura y por consiguiente depende de las condiciones experimentales [4].

Por otra parte, la goma guar, producto comercializado bajo diferentes nombre de fantasía, se ha usado ampliamente como aditivo para mejorar la calidad del electrodeposición de cobre, en este sentido O'Keefe y Hurst [5] han realizado un aporte importante al investigar la influencia del antimonio, iones cloruro y goma sobre la electrefinación del cobre. Wang *et. al* [6] investigaron el mecanismo de adsorción de la goma guar en la interfase sólido-líquido. Grageda [7], en su tesis doctoral modeló, diseñó y desarrolló experimentalmente una celda de electro-obtención de cobre basada en Electro Diálisis Reactiva (EDR) y realizó una caracterización físico-química del electrodeposición y concluyó que el aditivo guar sumado a las adiciones de todas las impurezas presentes en el electrolito disminuyó la eficiencia de la corriente.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El estudio se llevó a cabo realizando experiencias de electrólisis a nivel de laboratorio. Las pruebas de electro-depositación se realizaron en celdas de acrílico de aproximadamente un litro de capacidad y con doble camisa para mantener constante la temperatura del electrolito mediante la circulación de agua caliente. En cada celda se ubicaron dos cátodos de acero inoxidable y tres ánodos de cobre.

Las electrólisis se realizaron en duplicado y cada prueba tuvo una duración de diecisiete horas. Las condiciones básicas de cada experiencia fueron las siguientes:

- i) Composición de electrolito base: Solución sintética de sulfato cúprico de 45 g/L expresado en cobre y H_2SO_4 180 g/L. Para la preparación de las soluciones se utilizaron reactivos de calidad para análisis. Densidad de Corriente: 200 a 300 A/m^2 según prueba. Concentración de Aditivo Guar: 0 a 30 mg/L según prueba.
- ii) Los depósitos obtenidos fueron desplazados, lavados, pesados y preparados en forma de briquetas usando resina transóptica, para observar su perfil de crecimiento con un microscopio metalográfico con aumentos de 100X y 200X.
- iii) La investigación del efecto de la concentración de ion cloruro sobre el tipo de depósito obtenido se realizó a diversos valores de los parámetros de temperatura, densidad de corriente (i) y concentración de aditivo guar.

Sobre la base de lo anterior se planteó realizar las

siguientes pruebas mínimas para cumplir con los objetivos planteados.

Tabla 1. Condiciones operacionales de pruebas de electrólisis programadas.

Nº	T °C	i, A/m ²	Guar, mg/L	Cl, mg/L
1	45	230	0	0
2	45	230	15	0
3	45	230	30	0
4	45	230	0	10
5	45	230	0	20
6	45	230	0	30
7	45	230	0	40
8	45	230	0	45
9	45	230	0	60
10	45	230	0	100
11	45	230	15	30
12	45	230	30	30
13	25	230	15	30
14	45	250	15	30
15	55	230	15	30
16	45	290	15	30

3. RESULTADOS

En las figuras 1 y 2 se presenta el depósito de cobre con ampliación 100X y 200X, respectivamente, obtenido al usar el electrolito de composición base, sin aditivos, a una densidad de corriente de 230 A/m² y 45°C de temperatura. Se observa una estructura de grano grueso de tipo RB columnar, de acuerdo con la clasificación de electrodepuestos policristalinos de Fischer [8], con cierto grado de agrietamiento en los límites de grano, sin que se aprecie electrolito ocluido.

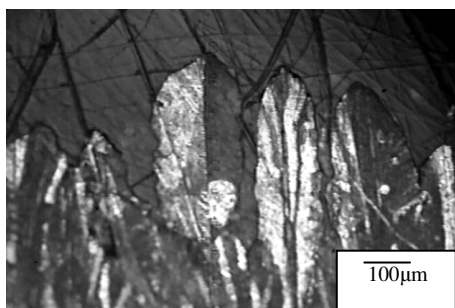


Figura 1. Electrodeposición de cobre sin aditivos, 100X.

En la base de estos depósitos se pudo observar una

estructura de grano poliédrico tipo UD [9].

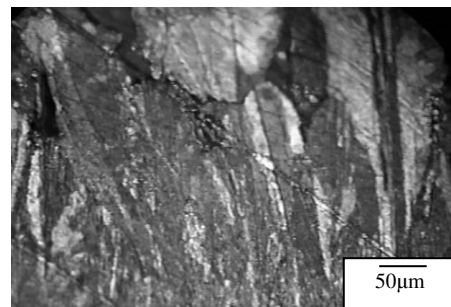


Figura 2. Electrodeposición de cobre sin aditivos, 200X.

Cuando se agregó ion cloruro al electrolito de base hasta alcanzar una concentración de 10 mg/L, se obtuvo un depósito de grano grueso de tipo RB, aunque de menor tamaño al mostrado en la figura 1, mezclado con cristales poliédricos pequeños, sin orientación preferente, como puede observarse en la figura 3.

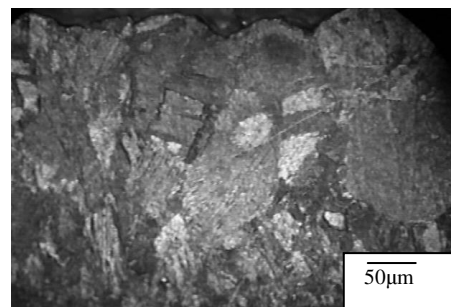


Figura 3. Depósito de cobre con adición de 10 mg/L de ion Cl, 200X.

Al aumentar la concentración de cloruro, manteniendo los parámetros de electrólisis anteriores, se aprecia un cambio de la estructura del depósito pasando a un crecimiento de textura orientada en el campo de tipo FT, es decir, se obtuvo una cristalización más fina, sin agrietamiento en los límites de grano, como se puede apreciar en las figuras 4 a 7.

En este intervalo de concentración de ion cloruro comprendido entre 20 y 50 mg/L se obtiene una estructura dispersa, en forma de polvo, sin orientación de tipo UD. Posteriormente, se observa una textura orientada en dirección del campo eléctrico con cierta cantidad de cristales aislados tipo FI columnar fino.

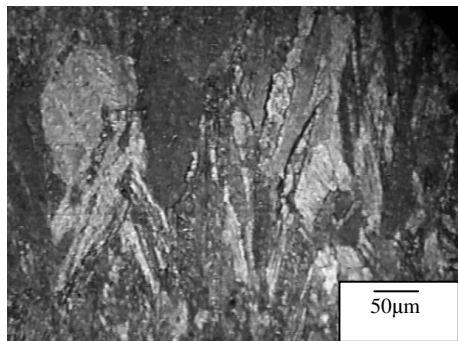


Figura 4. Depósito de cobre con adición de 20 mg/L de ion Cl^- , 200X

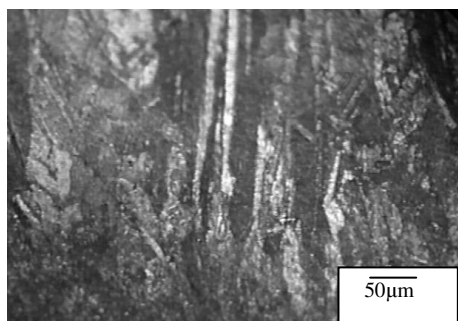


Figura 5. Depósito de cobre con adición de 30 mg/L de ion Cl^- , 200X

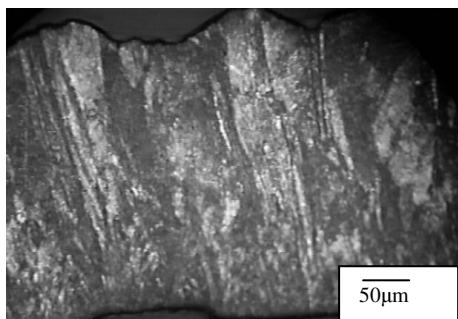


Figura 6. Depósito de cobre con adición de 40 mg/L de ion Cl^- , 200X.

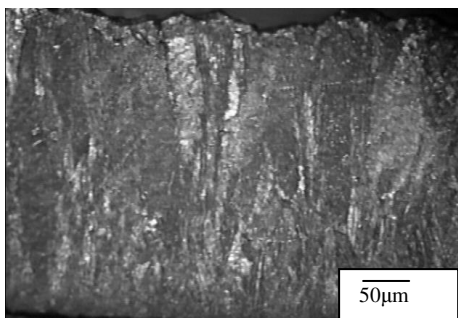


Figura 7. Depósito de cobre con adición de 50 mg/L de ion Cl^- , 200X.

A concentraciones mayores de 50 mg/L de cloruro se producen nuevamente variaciones de la estructura del depósito. Se observa en la figura 8, que con 60 mg/L se obtiene un depósito menos orientado hacia el campo y de textura menos fina que en el caso anterior, más parecida a la obtenida con baja concentración de cloruro.

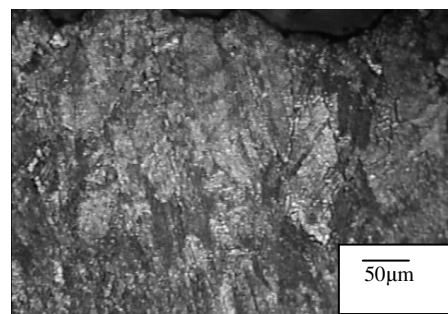


Figura 8. Depósito de cobre con adición de 60 mg/L de ion Cl^- 200X.

Con 100 mg/L de cloruro, el depósito obtenido muestra una estructura de grano grueso entremezclado con grano sin orientación de tamaño menor a este. Sin embargo, la característica principal de este depósito lo constituye la aparición de cavidades, que en algunos casos pueden ser de marcada profundidad, como puede ser observado en la figura 9.

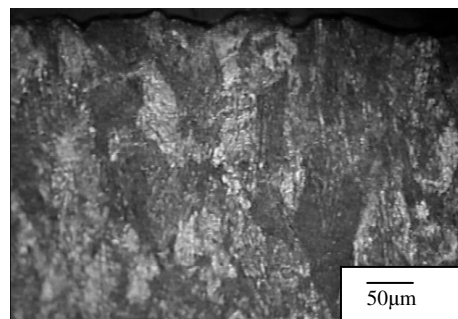


Figura 9. Depósito de cobre con adición de 100 mg/L de ion Cl^- , 200X.

En la figura 10 se representa la estructura de un depósito de cobre cuando al electrolito base se ha agregado 30 mg/L de ion cloruro y 15 mg/L de aditivo guar. Comparando con el depósito representado en la figura 5, que corresponde al obtenido a partir de un electrolito que contiene la misma concentración de cloruro, se aprecia un cambio de la estructura. Con el agregado de guar el

depósito obtenido muestra menor orientación en el campo y en general, si bien se observa una cristalización de grano fino, ésta muestra escasa orientación. Además, se presentan cavidades que hacen que este tipo de depósito se acerque más al obtenido con un exceso de cloruro, por lo que podemos afirmar que cuando al electrolito base, además de cloruro, se le adicionó guar, no se obtuvo una mejoría en la calidad del depósito.

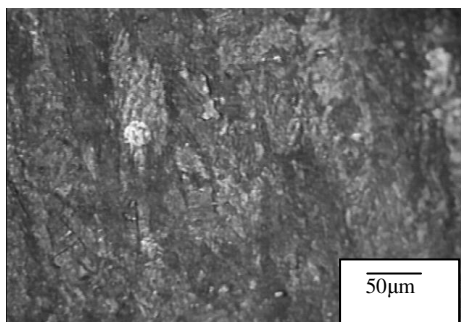


Figura 10. Depósito de cobre con adición de 30 mg/L de ion Cl^- y 15 mg/L de aditivo guar, 200X.

Sin embargo, si la electrólisis se lleva a cabo con la misma concentración de cloruro y guar, pero aumentando la densidad de corriente de 230 a 290 A/m^2 , nuevamente se obtiene una textura con orientación en el campo, aunque pueden aparecer algunas cavidades, como se observa en la figura 11.

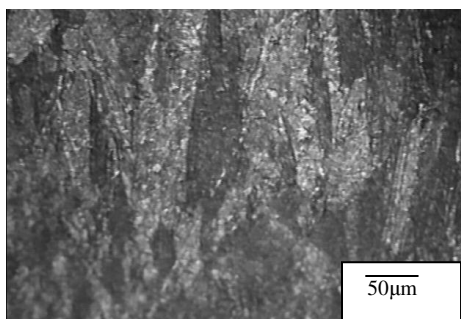


Figura 11. Depósito de cobre con adición de 30 mg/L de ion Cl^- y 15 mg/L de aditivo guar, $i = 290 \text{ A/m}^2$, 200X.

Aún más fino y orientado, que en el caso anterior, se vuelve el grano con el aumento de la temperatura desde 45 hasta 55°C, condición en la cual se optimiza la calidad del depósito para las concentraciones de los aditivos especificadas, como se deduce de la comparación de los depósitos de las figuras 10 y 12.

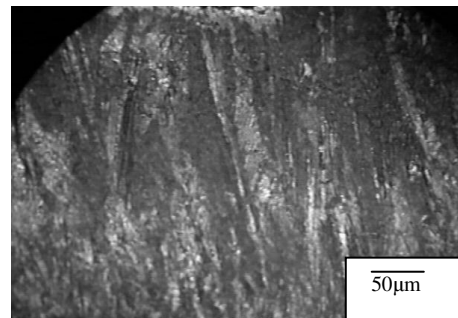


Figura 12. Depósito de cobre con adición de 30 mg/L de ion Cl^- y 15 mg/L de aditivo guar, $i = 230 \text{ A/m}^2$, 55°C, 200X.

4. DISCUSION

A la vista de los resultados obtenidos, se puede afirmar que el ion cloruro ejerce un efecto notable sobre la estructura metalográfica de los electrodepositos de cobre obtenidos en pruebas de laboratorio. En el intervalo de 20 a 50 mg/L de ion cloruro produce una disminución del tamaño del grano, cambiando de una estructura de reproducción de base característica del depósito sin aditivo, a una de crecimiento de textura en dirección del campo eléctrico, donde prácticamente no se observan agrietamiento ni cavidades en la superficie entre granos. A una concentración inferior, se observó un decrecimiento del tamaño de grano en comparación al obtenido sin adicionar cloruro, el que se presenta con un crecimiento poliédrico y sin orientación. A concentraciones superiores a 50 mg/L se produce un deterioro del depósito, aumentando el tamaño de grano, éste pierde orientación, la estructura deja de ser columnar y aparecen cavidades en los límites de granos.

El guar que por sí solo ejerce un efecto semejante al del cloruro, cambiando la estructura metalográfica desde cristales que reproducen la base RB hasta estructuras texturadas FT en condiciones de electrólisis semejantes a las utilizadas en este trabajo, al ser agregado al electrolito que contiene cloruro, no necesariamente mejora la calidad del depósito, pues aparentemente actúa sumando su efecto al ejercido por dicho ion, produciendo un resultado semejante al obtenido con concentraciones elevadas del anión. Probablemente, existe una relación de concentración Cloruro/guar óptima, que debe ser investigada.

Como era de esperar, al aumentar la densidad de

corriente, en electrolito que contenía ambos aditivos, aparentemente en una cantidad sumada en exceso, se produjo un decrecimiento del tamaño cristalino del depósito catódico, debido al aumento de la nucleación, recuperando las características de crecimiento de textura columnar. Lo mismo ocurrió con el aumento de la temperatura, aunque en este caso se esperaba un aumento del tamaño del grano debido al efecto despolarizador causado por el incremento de esta variable, sin embargo, al parecer fue mayor el efecto causado por la temperatura sobre la actividad de los aditivos, lo que por lo menos para el guar ha sido publicado [10].

5. CONCLUSIONES

- El ion cloruro cambia la estructura metalográfica del depósito de cobre desde el tipo BR hasta el tipo FT, efecto que se manifiesta en un intervalo de 20 a 50 mg/L para las condiciones experimentales estudiadas.
- La adición de aditivo guar a un electrolito que contiene ion cloruro, no necesariamente mejora la calidad del depósito, pues aparentemente sus efectos se suman, generando un depósito compuesto de una mezcla de grano grueso y fino con cavidades de diversa profundidad, semejante al obtenido con exceso de ion cloruro. Probablemente existe una relación de concentración cloruro/guar óptima que es necesario investigar.
- El aumento de la densidad de corriente, cuando se adiciona simultáneamente aditivo guar y cloruro, provoca la formación de una textura más fina, con mayor orientación en el campo, aunque si la concentración de ambos aditivos es insuficiente pueden producirse cristales pequeños sin orientación preferente.

El aumento de la temperatura en el electrolito base con adiciones de cloruro y guar mejoran la calidad del depósito, produciendo un grano de textura más fina y orientada en el campo eléctrico.

6. REFERENCIAS

- [1]. Loshkarev MA, Kriukova AA, Loshkarev YM, Diachenko TF, *Electrochimica Acta*. 1964; **9**: 119-1127
- [2]. Winkler CA, Gauvin JWH, *J. Electrochem. Soc.* 1952; **99**: 71
- [3]. Lakshmanan VI, Mackinnon DJ, Brannen JM, *J. Appl. Electrochem.* 1977; **7**: 127-133.
- [4]. Mandelcrown L, Mc Donnel WB, Gauvin W, *J. Electrochem. Soc.* 1952; **99**: 84-88.
- [5]. O'Keefe TJ, Hurst LR. *Journal of Applied Electrochemistry* 1978; **8**: 109-119.
- [6]. Wang J, Somasundaran P, Nagaray DR, *Miner. Eng.* 2005; **18**: 77-81.
- [7]. Grageda MS, *Diseño, desarrollo experimental y modelación matemática de una celda de electro-obtención de cobre basada en EDR y caracterización físico-química del electro-deposito*. Tesis para optar al grado de Dr. En Ciencias de la Ingeniería. Santiago (Chile): Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 2006.
- [8]. Fischer H. *Elements in Electrocristallization*. 1969; **56**: 1229-1233.
- [9]. Winand R. "Application of polarization measurements in the control of metal deposition". Ed. I.H. Warren, Elsevier, 1984, pp 47.
- [10]. Stantke P, "Guar concentration measurement with the CollaMat System". Copper 99, Volume III, 1999, pp 643 – 651.