

Universidad de Huelva

Departamento de Química “Profesor José Carlos Vílchez
Martín”



Estudio experimental de los parámetros que influyen en el equilibrio químico del electrolito del refino de cobre de Atlantic Copper

Memoria para optar al grado de doctora
presentada por:

Ana Isabel González de las Torres

Fecha de lectura: 21 de marzo de 2022

Bajo la dirección de los doctores:

Daniel Alejandro Sánchez-Rodas Navarro

Guillermo Ríos Ransanz

Huelva, 2022



UNIVERSIDAD DE HUELVA

Departamento de Química

Prof. José Carlos Vílchez Martín



**Universidad
de Huelva**

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LOS PARÁMETROS
QUE INFLUYEN EN EL EQUILIBRIO QUÍMICO DEL
ELECTROLITO DEL REFINO DE COBRE DE
ATLANTIC COPPER**

Programa de Doctorado
Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental

Memoria para optar al grado de Doctor presentada por:

Ana Isabel González de las Torres

Directores:

Daniel Alejandro Sánchez-Rodas Navarro

Guillermo Ríos Ransanz

Huelva, 2022

Memoria de Tesis Doctoral

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LOS PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL EQUILIBRIO QUÍMICO DEL ELECTROLITO DEL REFINO DE COBRE DE ATLANTIC COPPER

Directores:



Fdo. Daniel A. Sánchez-Rodas Navarro

Catedrático Química Analítica
Departamento de Química, CIQSO
Universidad de Huelva



Fdo. Guillermo Ríos Ransanz

Director de Innovación y Tecnología
Atlantic Copper SLU (Huelva, España)

Trabajo presentado para aspirar al título
de doctora por la Universidad de Huelva:



Fdo. Ana Isabel González de las Torres
Graduada en Química

Agradecimientos

En estas líneas quiero mostrar mi agradecimiento a las personas más importantes de mi vida personal y profesional, que de una u otra forma han contribuido a hacer posible este proyecto de investigación.

En primer lugar, quiero expresar mi profundo agradecimiento a mis padres, Ana y Miguel, por ser los promotores de mis sueños, por confiar y creer en mí cada día y anhelar siempre lo mejor para mi vida.

A mis directores de tesis, Daniel y Guillermo, por su paciencia, dedicación, entrega inestimable y ante todo, por la confianza depositada en mí durante estos años. Sin ellos esta investigación no hubiera sido posible y han convertido en realidad lo que para mí era un sueño.

Además, doy las gracias por su generosa colaboración a Atlantic Copper, SLU, que, a través de sus representantes y directivos, presentes en el periodo de esta investigación, autorizaron el consentimiento y los recursos para realizar este trabajo.

Por último, a mis compañeros del grupo de investigación de contaminación atmosférica, del que con gran orgullo he formado parte estos cuatro años. A mis compañeros y amigos, Marco y María, por tantos momentos de alegría y me han servido de apoyo en los momentos que más los he necesitado.

A mis padres, a mis hermanos y a Mía

ÍNDICE

<u>CAPÍTULO 1. Introducción</u>	1
1. El cobre.....	3
1.1. Propiedades físicas.....	3
1.2. Propiedades químicas.....	4
2. Historia del cobre.....	4
3. Minería de cobre en el mundo.....	6
4. Producción de cobre en España.....	9
5. Metalurgia extractiva del cobre.....	10
5.1. Etapas del proceso hidrometalúrgico.....	12
5.1.1. <i>Lixiviación</i>	12
5.1.2. <i>Extracción con disolventes (SX)</i>	12
5.1.3. <i>Electrodeposición (EW)</i>	13
5.2. Etapas del proceso pirometalúrgico.....	13
5.2.1. <i>Flotación</i>	13
5.2.2. <i>Fusión a mata</i>	14
5.2.3. <i>Conversión de la mata a cobre blíster</i>	17
5.2.4. <i>Afino térmico del cobre blíster</i>	19
5.2.5. <i>Refino electrolítico del cobre anódico</i>	20
6. Principales impurezas en el proceso de electrorrefino.....	23
6.1. Impurezas en concentrados, ánodos y cátodos.....	23
6.2. Composición química del electrolito.....	24
6.3. Comportamiento de las impurezas en el electrorrefino.....	25
6.3.1. <i>Comportamiento de impurezas en el ánodo</i>	27
6.3.2. <i>Comportamiento de impurezas en el electrolito</i>	29
6.3.3. <i>Comportamiento de impurezas en el cátodo</i>	34

6.3.4. Clasificación de lodos en el electrorrefino.....	35
6.4. Eliminación de impurezas del electrolito.....	38
6.4.1. Dopado del electrolito de cobre o del ánodo.....	38
6.4.2. Adsorción.....	40
6.5. Determinación de As, Sb y Fe mediante métodos analíticos.....	42
6.5.1. Determinación de contenido total de As, Sb y Fe en el electrolito.....	43
6.5.2. Determinación de especies de As, Sb y Fe en el electrolito.....	44
<u>CAPÍTULO 2. Objetivos</u>	49
<u>CAPÍTULO 3. Metodología</u>	53
1. Instrumentación y material de laboratorio.....	55
1.1. Acoplamiento de la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), generación de hidruro (HG) y espectrometría de fluorescencia atómica (AFS).....	55
1.2. Espectrómetro de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo.....	55
1.3. Espectrofotómetro.....	56
1.4. pH-metro.....	56
1.5. Turbidímetro.....	57
1.6. Baño termostático.....	57
1.7. Balanza analítica.....	57
1.7. Difracción de rayos X.....	58
2. Reactivos.....	58
3. Disoluciones.....	59
<u>CAPÍTULO 4. Resultados y discusión</u>	63
1. Estabilidad de las impurezas en el electrolito de cobre	65
1.1. Cálculo termodinámico de distribución de especies de As, Sb, Fe y Bi en el electrolito.....	65

1.2. Desarrollo de procedimiento para la especiación de As, Sb y Fe	69
1.2.1. <i>Especiación de As mediante HPLC-HG-AS</i>	69
1.2.2. <i>Especiación de Sb mediante HPLC-HG-AS</i>	71
1.2.3. <i>Especiación de Fe mediante colorimetría</i>	72
1.3. Determinación del contenido total de As, Sb y Fe mediante ICP-AES.....	73
1.4. Tratamiento de muestra para el estudio de estabilidad.....	74
1.5. Validación de los métodos de análisis.....	75
1.5.1. <i>Linealidad</i>	75
1.5.2. <i>Precisión</i>	75
1.5.3. <i>Límites de detección y cuantificación</i>	76
1.5.4. <i>Resultados de validación de los métodos analíticos</i>	77
1.6. Estabilidad de las especies de Sb en el electrolito de cobre.....	81
1.7. Estabilidad de las especies de Fe en el electrolito de cobre.....	84
1.8. Estabilidad de las especies de As en el electrolito de cobre.....	86
1.9. Valoración sobre la estabilidad de Sb, Fe y As en el electrolito de cobre.....	89
2. Eliminación de Sb en el electrolito de cobre	91
2.1. Plantas de eliminación de Sb/Bi a escala de laboratorio e industrial.....	91
2.2. Eliminación de especies de Sb del electrolito de cobre.....	93
2.2.1. <i>Planta a escala de laboratorio</i>	93
2.2.2. <i>Planta industrial de eliminación de Sb/Bi</i>	94
2.3. Evolución de Sb, As y Fe en el electrolito de cobre.....	97
2.4. Valoración sobre la eliminación de Sb en el electrolito de cobre.....	101
3. Equilibrios químicos de precipitación en el electrolito	103
3.1. Tratamiento de muestra para el estudio de los equilibrios químicos de precipitación.....	103
3.2. Cálculo del producto de solubilidad de BiAsO_4	104

3.3. Cálculo del producto de solubilidad de SbAsO_4	106
3.4. Validación método turbidimétrico.....	108
3.4.1. <i>Linealidad</i>	109
3.4.2. <i>Límites de detección y cuantificación</i>	110
3.4.3. <i>Precisión</i>	110
3.4.3.1. Repetibilidad.....	110
3.4.3.2. Reproducibilidad.....	112
3.5. Dopado del electrolito con Bi y As mediante adición de disoluciones o de reactivos sólidos.....	112
3.5.1. <i>Preparación de disoluciones de alta concentración de Bi para dopado del electrolito</i>	113
3.5.2. <i>Adición de reactivos sólidos de Bi para dopado del electrolito</i>	114
3.5.3. <i>Preparación de disoluciones de alta concentración de As para dopado del electrolito</i>	114
3.5.4. <i>Adición de reactivos sólidos de As para dopado del electrolito</i>	115
3.6. Preparación de electrolito sintético.....	115
3.7. Obtención del diagrama de equilibrio de precipitación de BiAsO_4	116
3.7.1. <i>Dopaje del electrolito industrial a concentraciones medias y altas de Bi y As junto con medidas de ICP-AES</i>	116
3.7.1.1. Dopado de electrolito industrial a una concentración media de Bi y As.....	116
3.7.1.2. Dopado de electrolito industrial a una alta concentración de Bi y As.....	123
3.7.2. <i>Dopaje de los electrolitos sintético e industrial con As y Bi junto con medidas de turbidez</i>	128
3.7.2.1. Influencia del NO_3^- en las medidas de turbidez.....	129
3.7.2.2. Dopado del electrolito sintético con Bi y As.....	135
3.7.2.3. Dopado del electrolito industrial con Bi y As.....	139
3.8. Dopado del electrolito con Sb y As mediante adición de disoluciones o relativos sólidos.....	142

3.8.1. Preparación de disoluciones de alta concentración de Sb(III) para dopado del electrolito.....	142
3.8.2. Preparación de disoluciones de alta concentración de Sb(V) para dopado del electrolito.....	143
3.8.3. Adición de reactivos sólidos de Sb(III) para dopado del electrolito.....	144
3.8.4. Adición de reactivos sólidos de Sb(V) y As para dopado del electrolito.....	145
3.9. Preparación electrolito sintético con Sb y As.....	146
3.10. Obtención del diagrama de equilibrio de precipitación de SbAsO ₄	146
3.10.1. Dopado del electrolito sintético con Sb y As.....	147
3.10.2. Dopado del electrolito industrial con Sb y As.....	154
3.11. Valoración sobre los equilibrios químicos de precipitación en el electrolito.....	158
<u>CAPÍTULO 5. Conclusiones generales</u>	161
<u>CAPÍTULO 6. Referencias bibliográficas</u>	165
<u>CAPÍTULO 7. Artículos publicados</u>	177

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 1. Introducción

Tabla 1. Composición elemental de concentrados de cobre procesados en Atlantic Copper SLU.....	23
Tabla 2. Composición de ánodos y cátodos de Cu industriales.....	24
Tabla 3. Composición general de electrolito de cobre.....	25
Tabla 4. Potenciales estándar de reducción de los elementos en el electrorrefino de Cu a 25 °C.....	26
Tabla 5. Entrada de elementos presentes en el ánodo en los lodos y en el electrolito.....	27

CAPÍTULO 3. Metodología

Tabla 6. Componentes instrumentales del acoplamiento HPLC-HG-AFS.....	55
Tabla 7. Componentes instrumentales del acoplamiento ICP-AES.....	55
Tabla 8. Condiciones instrumentales de ICP-AES.....	56
Tabla 9. Características instrumentales del espectrofómeto.....	56
Tabla 10. Características instrumentales del pH-metro.....	56
Tabla 11. Características instrumentales del turbidímetro.....	57
Tabla 12. Componentes instrumentales del baño termostático.....	57
Tabla 13. Componentes instrumentales de DRX.....	58

CAPÍTULO 4. Resultados y discusión

Tabla 14. Resumen de los parámetros considerados en el estudio de estabilidad de las especies As, Sb y Fe en el electrolito.....	75
---	----

Tabla 15. Parámetros de validación del método HPLC-HG-AFS para la determinación de As. Repetibilidad y reproducibilidad correspondientes a las áreas (mV·s) de los picos cromatográficos expresados por media \pm sd (n=5). Límites de detección y cuantificación y rango de calibración expresados en $\mu\text{g L}^{-1}$	79
Tabla 16. Parámetros de validación del método HPLC-HG-AFS para la determinación de Sb. Repetibilidad y reproducibilidad correspondientes a las áreas (mV·s) de los picos cromatográficos expresados por media \pm sd (n=5). Límites de detección y cuantificación y rango de calibración expresados en $\mu\text{g L}^{-1}$	79
Tabla 17. Parámetros de validación del método de colorimetría para la determinación de Fe. Repetibilidad y reproducibilidad correspondientes a las absorbancias (U.A.) expresados por media \pm sd (n=5). Límites de detección y cuantificación y rango de calibración expresados en mg L^{-1}	80
Tabla 18. Parámetros de validación del método ICP-AES para la determinación del contenido total de As y Sb. Repetibilidad y reproducibilidad correspondientes a las intensidades de los elementos expresados por media \pm sd (n=5). Límites de detección y cuantificación y rango de calibración expresados en mg L^{-1}	80
Tabla 19. Análisis de especiación de As de muestras de electrolito por HPLC-HG-AFS y concentraciones totales por ICP-AES. t indica el número de días del estudio de estabilidad. Resultados expresados en g L^{-1} , correspondientes a la desviación estándar media, de muestras sin diluir almacenadas a 25 °C.....	88
Tabla 20. Concentraciones promedio (g L^{-1}) de especies de Sb y Fe en muestras de electrolito inicial, electrolito tratado con virutas de Cu, y electrolito tratado con virutas de Cu y resina de intercambio iónico en planta a escala de laboratorio. Los resultados de las concentraciones se expresan como media \pm desviación estándar (n = 14).....	93
Tabla 21. Concentraciones promedio (g L^{-1}) de especies de Sb y Fe en muestras de electrolito inicial, electrolito tratado con virutas de Cu y electrolito tratado con virutas de Cu y resina de intercambio iónico en la planta industrial de eliminación de Sb/Bi. Los resultados de las concentraciones se expresan como media \pm desviación estándar (n = 8).....	95
Tabla 22. Mediciones de turbidez y desviación estándar relativa (RSD) de muestras diluidas con H ₂ O Milli-Q.....	111
Tabla 23. Mediciones de turbidez y RSD de muestras diluidas con la disolución de H ₂ SO ₄	111

Tabla 24. Mediciones de turbidez, expresadas como media \pm sd (FNU), de muestras de los electrolitos sintético e industrial diluidas con H ₂ O Milli-Q y H ₂ SO ₄ durante tres días.....	112
Tabla 25. Orden de adición de los reactivos para la preparación de electrolito sintético (180 g L ⁻¹ de H ₂ SO ₄) empleado en los experimentos de precipitación de BiAsO ₄ , indicando temperatura y tiempo de disolución.....	116
Tabla 26. Resumen de las concentraciones iniciales teóricas de Bi y As en el electrolito para experimentos de dopaje realizados por debajo de la línea de precipitación del arsenato de Bi.....	118
Tabla 27. Ensayo A. Concentraciones de Bi y As en el electrolito industrial mediante análisis por ICP-AES durante 12 días.....	119
Tabla 28. Ensayo B. Concentraciones de Bi y As en el electrolito industrial mediante análisis por ICP-AES durante 12 días.....	120
Tabla 29. Ensayo C. Concentraciones de Bi y As en el electrolito industrial mediante análisis por ICP-AES durante 12 días.....	121
Tabla 30. Experimentos de dopaje del electrolito industrial con 3 g L ⁻¹ de Bi y 9-28 g L ⁻¹ de As mediante análisis por ICP-AES durante 12 días.....	124
Tabla 31. Cantidad de Bi(NO ₃) ₃ y NO ₃ ⁻ añadida a 100 mL de electrolitos sintético e industrial.....	129
Tabla 32. Cantidad de NO ₃ ⁻ añadida como NaNO ₃ a 100 mL de electrolitos sintético e industrial.....	130
Tabla 33. Primera experiencia. Turbidez de los ensayos de adición de NaNO ₃ a la disolución de H ₂ SO ₄ (blanco), adición de NaNO ₃ al electrolito sintético y adición de Bi(NO ₃) ₃ al electrolito sintético. El volumen de electrolito en todos los casos es de 100 mL.....	131
Tabla 34. Segunda experiencia. Turbidez de los ensayos de adición de NaNO ₃ a la disolución de H ₂ SO ₄ (blanco), adición de NaNO ₃ al electrolito sintético y adición de NaNO ₃ al electrolito industrial. El volumen en todos los casos es de 100 mL.....	133
Tabla 35. Tercera experiencia. Turbidez de los ensayos de adición de NaNO ₃ y Bi(NO ₃) ₃ al electrolito industrial. El volumen en todos los casos es de 100 mL.....	135

Tabla 36. Turbidez medida a los 5 minutos del dopado del electrolito sintético con 0.00-0.60 g L ⁻¹ de Bi y 7- 13 g L ⁻¹ de As. Valores marcados en rojo indican un cambio en la turbidez debido a la precipitación de BiAsO ₄	136
Tabla 37. Turbidez medida a las 3 horas del dopado del electrolito sintético con 0.00-0.60 g L ⁻¹ de Bi y 7- 13 g L ⁻¹ de As. Valores marcados en rojo indican un cambio en la turbidez debido a la precipitación de BiAsO ₄	137
Tabla 38. Turbidez medida a las 24 horas del dopado del electrolito sintético con 0.00-0.60 g L ⁻¹ de Bi y 7- 13 g L ⁻¹ de As. Valores marcados en rojo indican un cambio en la turbidez debido a la precipitación de BiAsO ₄	137
Tabla 39. Concentración de Bi (g L ⁻¹) donde la turbidez es apreciable.....	138
Tabla 40. Turbidez medida a los 5 minutos del dopado del electrolito industrial con 0.13-0.60 g L ⁻¹ de Bi y 9- 13 g L ⁻¹ de As. Valores marcados en rojo indican un cambio en la turbidez debido a la precipitación de BiAsO ₄	140
Tabla 41. Turbidez medida a las 3 horas del dopado del electrolito industrial con 0.13-0.60 g L ⁻¹ de Bi y 9- 13 g L ⁻¹ de As. Valores marcados en rojo indican un cambio en la turbidez debido a la precipitación de BiAsO ₄	140
Tabla 42. Turbidez medida a las 24 horas del dopado del electrolito industrial con 0.13-0.60 g L ⁻¹ de Bi y 9- 13 g L ⁻¹ de As. Valores marcados en rojo indican un cambio en la turbidez debido a la precipitación de BiAsO ₄	141
Tabla 43. Concentración de Bi (g L ⁻¹) donde la turbidez es apreciable.....	141
Tabla 44. Preparación de la disolución A para las experiencias con electrolito sintético	146
Tabla 45. Resumen de experiencias de electrolito sintético con 0.10-0.50 g L ⁻¹ de Sb total y 9-12 g L ⁻¹ de As.....	147
Tabla 46. Turbidez medida a los 5 minutos del dopado del electrolito sintético de las experiencias con concentraciones de Sb total entre 0.10 y 0.50 g L ⁻¹ , 9- 12 g L ⁻¹ de As y 0.00 g L ⁻¹ de Bi. Valores marcados en rojo indican un cambio significativo en la turbidez debido a la precipitación de SbAsO ₄	149
Tabla 47. Turbidez medida a las 3 horas del dopado del electrolito sintético de las experiencias con concentraciones de Sb total entre 0.10 y 0.50 g L ⁻¹ , 9- 12 g L ⁻¹ de As y 0.00 g L ⁻¹ de Bi. Valores marcados en rojo indican un cambio significativo en la turbidez debido a la precipitación de SbAsO ₄	149

Tabla 48. Turbidez medida a las 24 horas del dopado del electrolito sintético de las experiencias con concentraciones de Sb total entre 0.10 y 0.50 g L ⁻¹ , 9- 12 g L ⁻¹ de As y 0.00 g L ⁻¹ de Bi. Valores marcados en rojo indican un cambio significativo en la turbidez debido a la precipitación de SbAsO ₄	150
Tabla 49. Turbidez medida a los 5 minutos del dopado del electrolito sintético de las experiencias con concentraciones de Sb total entre 0.10 y 0.50 g L ⁻¹ , 9- 12 g L ⁻¹ de As- y 0.15 g L ⁻¹ de Bi. Valores marcados en rojo indican un cambio significativo en la turbidez debido a la precipitación de SbAsO ₄	151
Tabla 50. Turbidez medida a las 3 horas del dopado del electrolito sintético de las experiencias con concentraciones de Sb total entre 0.10 y 0.50 g L ⁻¹ , 9- 12 g L ⁻¹ de As y 0.15 g L ⁻¹ de Bi. Valores marcados en rojo indican un cambio significativo en la turbidez debido a la precipitación de SbAsO ₄	152
Tabla 51. Turbidez medida a las 24 horas del dopado del electrolito sintético de las experiencias con concentraciones de Sb total entre 0.10 y 0.50 g L ⁻¹ , 9- 12 g L ⁻¹ de As y 0.15 g L ⁻¹ de Bi. Valores marcados en rojo indican un cambio significativo en la turbidez debido a la precipitación de SbAsO ₄	152
Tabla 52. Concentración de Sb(III) (g L ⁻¹) donde la turbidez es apreciable en las experiencias con la adición de Sb(III) y sin Bi (experiencias 1-4).....	153
Tabla 53. Resumen de experiencias de electrolito industrial con 0.28-0.56 g L ⁻¹ de Sb total y 9-12 g L ⁻¹ de As.....	155
Tabla 54. Turbidez medida a los 5 minutos del dopado del electrolito industrial de las experiencias con concentraciones de Sb total entre 0.22 y 0.56 g L ⁻¹ , 9- 12 g L ⁻¹ de As y 0.15 g L ⁻¹ de Bi. Valores marcados en rojo indican un cambio significativo en la turbidez debido a la precipitación de SbAsO ₄	156
Tabla 55. Turbidez medida a las 3 horas del dopado del electrolito industrial de las experiencias con concentraciones de Sb total entre 0.22 y 0.56 g L ⁻¹ , 9- 12 g L ⁻¹ de As y 0.15 g L ⁻¹ de Bi. Valores marcados en rojo indican un cambio significativo en la turbidez debido a la precipitación de SbAsO ₄	156
Tabla 56. Turbidez medida a las 24 horas del dopado del electrolito industrial de las experiencias con concentraciones de Sb total entre 0.22 y 0.56 g L ⁻¹ , 9- 12 g L ⁻¹ de As y 0.15 g L ⁻¹ de Bi. Valores marcados en rojo indican un cambio significativo en la turbidez debido a la precipitación de SbAsO ₄	157
Tabla 57. Concentración de Sb(III) (g L ⁻¹) donde la turbidez es apreciable en las experiencias con 0.12-0.40 g L ⁻¹ de Sb(III) (experiencias 1-4).....	157

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1. Introducción

Figura 1. Principales minerales de cobre.....	3
Figura 2. Pendiente de cobre de las cuevas de Shanidar.....	5
Figura 3. Moneda de latón de Julio César.....	6
Figura 4. Producción minera de cobre en el mundo desde 1900 hasta 2019 a partir de fusión de concentrados de Cu y por SX-EW (extracción con disolvente - electrodeposición).....	7
Figura 5. Producción de cobre mineral por región, 1960 vs 2019.....	7
Figura 6. Producción minera de cobre de los 20 países principales en 2019.....	8
Figura 7. Producción de cobre fundido de 2019 por países.....	8
Figura 8. Complejo metalúrgico Atlantic Copper, SLU.....	9
Figura 9. Producción de cobre en Atlantic Copper, SLU, entre 2008 y 2019.....	10
Figura 10. Ruta pirometalúrgica y ruta hidrometalúrgica.....	11
Figura 11. Sección de un yacimiento porfídico de cobre.....	11
Figura 12. Estructura del extractante de oxima. Para aldoximas: R= C ₉ H ₁₉ o C ₁₂ H ₂₅ , A= H. Para cetoximas: R= C ₉ H ₁₉ , A= CH.....	12
Figura 13. Esquema de la celda de flotación.....	14
Figura 14. Horno INCO de fusión flash.....	17
Figura 15. Horno Outokumpu (Outotec) de fusión flash.....	17
Figura 16. Convertidor Peirce-Smith.....	18
Figura 17. Imagen de rueda de moldeo para cobre anódico.....	20
Figura 18. Refinería electrolítica.....	21

Figura 19. Estructura de la molécula de pegamento.....	22
Figura 20. Concentración reportada de arsénico en ánodos de 35 refinерías de cobre...	28
Figura 21. Relación molar reportada de As/(Sb + Bi) en ánodos de 34 refinерías.....	29
Figura 22. Diagrama de potencial-pH de As.....	30
Figura 23. Concentraciones de As, Sb y Bi en electrolitos suministradas por refinерías de cobre, referidas a gráficas de saturación.....	31
Figura 24. Diagrama de potencial- pH de Sb.....	33
Figura 25. Diagrama de potencial- pH de Bi.....	34
Figura 26. Clasificación de lodos anódicos de cobre.....	36
Figura 27. Variación de la turbidez en el electrolito de cobre después de la concentración y dilución con agua.....	38
Figura 28. Resina de intercambio iónico con grupo aminometilfosfónico.....	41
Figura 29. Esquema de una configuración de ICP-AES.....	43
Figura 30. Esquema de un espectrómetro de absorción atómica.....	44
Figura 31. Cromatograma de estándar (A y B) y muestra de electrolito (C) obtenida por HPLC-ICP-AES.....	45
Figura 32. Esquema del instrumento HG-AFS acoplado con HPLC empleado en la determinación de especies de As y Sb.....	45
Figura 33. Esquema de un espectrofotómetro.....	46

CAPÍTULO 4. Resultados y discusión

Figura 34. Diagrama Eh-pH para el Sistema As-H ₂ O a 65 °C mediante HCS Chemistry 8.0.....	66
Figura 35. Diagrama Eh-pH para el Sistema Sb-H ₂ O a 65 °C mediante HCS Chemistry 8.0.....	68
Figura 36. Diagrama Eh-pH para el Sistema Fe-H ₂ O a 65 °C mediante HCS Chemistry 8.0.....	68

Figura 37. Diagrama Eh-pH para el Sistema Bi-H ₂ O a 65 °C mediante HCS Chemistry 8.0.....	69
Figura 38. Acoplamiento HPLC-HG-AFS especiación de As y Sb.....	70
Figura 39. a) Cromatograma del patrón de calibración de 100 µg L ⁻¹ , y b) cromatograma de las especies de As en el electrolito de cobre.....	70
Figura 40. a) Cromatograma del patrón de calibración de 20 µg L ⁻¹ , y b) cromatograma de las especies de Sb en el electrolito de cobre.....	72
Figura 41. Espectrofotómetro para especiación de hierro y patrones de calibración....	73
Figura 42. Plasma de acoplamiento inductivo-espectrometría de emisión atómica (ICP-AES).....	73
Figura 43. Electrolito de cobre sin diluir (izquierda) y diluido (derecha).....	74
Figura 44. Recta de calibración de de As(III) (izquierda) y As(V) (derecha) mediante HPLC-HG-AFS.....	77
Figura 45. Recta de calibración de Sb(III) (izquierda) y Sb(V) (derecha) mediante HPLC-HG-AFS.....	77
Figura 46. Recta de calibración de Fe mediante colorimetría.....	78
Figura 47. Recta de calibración de As (izquierda) y Sb(derecha) mediante ICP-AES...	78
Figura 48. Estabilidad de las especies de Sb en el electrolito de cobre diluido con y sin adición de HCl a 4 °C y a temperatura ambiente.....	81
Figura 49. Medidor de pH/mV.....	82
Figura 50. Evolución del potencial redox (mV) del electrolito de cobre diluido y sin diluir durante el período de estudio.....	83
Figura 51. Estabilidad de las especies de Sb en el electrolito de cobre sin diluir a temperatura ambiente.....	83
Figura 52. Estabilidad de las especies de Fe en el electrolito de cobre diluido con y sin adición de HCl a temperatura ambiente.....	84
Figura 53. Estabilidad de las especies de Fe en el electrolito de cobre sin diluir a temperatura ambiente.....	86

Figura 54. Estabilidad de las especies de As en el electrolito de cobre diluido a temperatura ambiente: a) sin adición de HCl y b) con adición de HCl.....	87
Figura 55. Estabilidad de las especies de As en el electrolito de cobre sin diluir a temperatura ambiente.....	89
Figura 56. a) Columna rellena con la resina Lewatit MonoPlus TP 260 y b) columna con virutas de Cu en serie con la columna rellena de resina Lewatit MonoPlus TP 260.....	92
Figura 57. Planta industrial de eliminación de Sb/Bi instalada en Atlantic Copper. Figura de la izquierda: columna con virutas de cobre y figura de la derecha: columnas con resina de IX	92
Figura 58. Tendencia de las especies de As y la concentración de As total en el electrolito de cobre en 2018. La línea discontinua indica el inicio del funcionamiento de la planta de eliminación industrial de Sb/Bi.....	96
Figura 59. Tendencia anual de las concentraciones de Sb (III), Sb (V) y Sb total en el electrolito de cobre de 2015 a 2019.....	97
Figura 60. Porcentajes de especies de Sb en electrolito de cobre durante el período 2015-2019. El círculo punteado indica un período anómalo en la distribución de las especies Sb.....	98
Figura 61. a) Concentración de As(III) en electrolito de cobre durante el año 2017. La línea discontinua corresponde a la concentración media anual; b) Concentraciones de As y Sb en ánodos para 2017.....	99
Figura 62. Tendencia anual de las especies de Fe y concentración total de Fe en el electrolito de cobre de 2015 a 2019.....	100
Figura 63. Tendencia anual de las especies de As y la concentración de As total en el electrolito de cobre de 2015 a 2019.....	100
Figura 64. Líneas de precipitación de BiAsO_4 calculadas a 25, 60 y 65 °C.....	106
Figura 65. Líneas de precipitación de SbAsO_4 calculadas a 25, 60 y 65 °C.....	108
Figura 66. Turbidímetro con patrones estándar de calibración.....	108
Figura 67. Recta de calibración de turbidez para estándares de formacina con 10, 20, 100 y 800 FNU.....	109

Figura 68. Bi ₂ O ₃ en 20 mL de H ₂ SO ₄ concentrado (96 %) a 65 °C después de 5 horas..	113
Figura 69. Precipitado blanco en la experiencia A4 del ensayo A (1.00 g L ⁻¹ Bi y 9.40 g L ⁻¹ As) formado en el quinto día.....	119
Figura 70. Precipitados blancos formados en el quinto día en la a) experiencia B3 del ensayo B (0.80 g L ⁻¹ Bi y 11.00 g L ⁻¹ As) y en la b) experiencia B4 del ensayo B (1.00 g L ⁻¹ Bi, As 11.00 g L ⁻¹).....	120
Figura 71. Precipitados blancos formados en el quinto día en la a) experiencia C3 del ensayo C (0.80 g L ⁻¹ Bi y 12.00 g L ⁻¹ As) y en la b) experiencia C4 del ensayo C (1.00 g L ⁻¹ Bi, As 12.00 g L ⁻¹).....	122
Figura 72. Concentración de Bi en el electrolito industrial en experiencias con 9.40, 11.00 y 12.00 g L ⁻¹ de As en las que se observó precipitación durante 12 días.....	123
Figura 73. Precipitados formados en las experiencias a) 1 (3 g L ⁻¹ Bi y 9 g L ⁻¹ As), b) 2 (3 g L ⁻¹ y 11 g L ⁻¹), c) 3 (3 g L ⁻¹ y 18 g L ⁻¹ As) y d) 4 (3 g L ⁻¹ Bi y 28 g L ⁻¹ As).....	125
Figura 74. Concentración de Bi en el electrolito industrial en experiencias con 9.00, 11.00, 18.00 y 28.00 g L ⁻¹ de As en las que se observó precipitación durante 12 días...	125
Figura 75. Representación de experimentos de adición con 3 g L ⁻¹ de Bi y 9, 11, 18 y 28 g L ⁻¹ de As. La línea roja corresponde a la línea teórica calculada en el apartado a 65 °C. La línea azul corresponde a la línea experimental de Atlantic Copper.....	126
Figura 76. Difractómetro de Rayos X.....	127
Figura 77. Precipitados formados en las cuatro experiencias a) filtrados y b) secado...	127
Figura 78. Difractograma del sólido formado en la Experiencia 1.....	128
Figura 79. Turbidez del electrolito sintético con 9 g L ⁻¹ de As y 0.00-0.60 g L ⁻¹ de Bi a los 5 minutos, 3 horas y 24 horas.....	132
Figura 80. Influencia del NO ₃ ⁻ añadido sobre la turbidez en el electrolito industrial y sintético.....	134
Figura 81. Líneas de precipitación de BiAsO ₄ para electrolito sintético con 7-13 g L ⁻¹ de As y medido a los 5 min, 3 y 24 h. La línea roja corresponde a la línea teórica calculada.....	138

Figura 82. Líneas de precipitación de BiAsO_4 para electrolito industrial con $9\text{-}13\text{ g L}^{-1}$ de As basado en medidas de turbidez a los 5 min, 3 y 24 h. La línea roja corresponde a la línea teórica. La línea azul corresponde a la línea experimental de Atlantic Copper.....	142
Figura 83. Volumen de KMnO_4 consumido durante 24 horas.....	144
Figura 84. Adición directa de a) Sb_2O_3 y b) $\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{ H}_2\text{O}$ al electrolito industrial. El círculo muestra el reactivo sin disolver en el fondo del matraz Erlenmeyer después de 5 horas.....	145
Figura 85. Adicción directa de a) Sb_2O_5 y b) KSb(OH)_6 al electrolito industrial. El círculo muestra el reactivo sin disolver en el fondo del matraz Erlenmeyer después de 5 horas.....	145
Figura 86. Líneas de precipitación de SbAsO_4 para electrolito sintético con $0.10\text{-}0.40\text{ g L}^{-1}$ de Sb(III) (experiencias 1-4) y $9\text{-}12\text{ g L}^{-1}$ de As basado en medidas de turbidez a los 5 min, 3 y 24 h. La línea azul corresponde a la línea calculada a $65\text{ }^\circ\text{C}$	154
Figura 87. Líneas de precipitación de SbAsO_4 para electrolito industrial con $0.12\text{-}0.40\text{ g L}^{-1}$ de Sb(III) (experiencias 1-4) y $9\text{-}12\text{ g L}^{-1}$ de As basado en medidas de turbidez a los 5 min, 3 y 24 h. La línea azul corresponde a la línea calculada a $65\text{ }^\circ\text{C}$	158

ABREVIATURAS

AAAc	Ácido arsenato antimónico
AAS	Espectrometría de absorción atómica
AFS	Espectrometría de fluorescencia atómica
AG°	Energía libre de formación
AMD	Drenaje ácido de mina
BV	Volumen de lecho
CV	Coeficiente de variación
CCD	Charged-coupled device
DRX	Difracción de rayos X
E°	Potencial normal de electrodo
Eh	Potencial redox
ETAAS	Espectrometría de absorción atómica electrotérmica
EW	Electrodeposición/ Electrowinning
FAAS	Espectrometría de absorción atómica con llama
FNU	Unidad de formacina nefelométrica
HCL	Lámpara de cátodo hueco
HG	Generación de hidruros
HPLC	Cromatografía de líquidos de alta eficacia
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente
ICP-AES	Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente
IX	Intercambio iónico
K _{eq}	Constante de equilibrio
LD	Límite de detección
LQ	Límite de cuantificación
MRT	Tecnología de reconocimiento molecular
NTU	Unidad nefelométrica de turbidez
PLS	Disolución rica de lixiviación
p/v	peso/volumen
RSD	Desviación estándar relativa
sd	Desviación estándar
SLU	Sociedad limitada unipersonal
SX	Extracción por disolventes
Temp.	Temperatura
UV	Ultravioleta

RESUMEN
ABSTRACT

RESUMEN

El presente trabajo de investigación titulado “Estudio del equilibrio químico en el electrolito de refinado de cobre”, llevado a cabo durante cuatro años, es el resultado de la colaboración entre Atlantic Copper SLU y la Universidad de Huelva.

El trabajo se divide en tres líneas de investigación. En la primera de ellas se ha estudiado la estabilidad de As, Sb y Fe y sus estados de oxidación en el electrolito industrial de cobre de Atlantic Copper SLU. Para ello, se han considerado diferentes parámetros de conservación de la muestra como la dilución, acidificación, temperatura y periodo de almacenamiento. La determinación de las especies de As y Sb se ha llevado a cabo mediante el acoplamiento de cromatografía líquida de alta resolución, generación de hidruros y espectroscopía de fluorescencia atómica (HPLC-HG-AFS), mientras que las especies de Fe se han determinado mediante espectroscopía de absorción molecular en la zona del visible.

Los resultados obtenidos indicaron que en el electrolito industrial la especie As(V) es mayoritaria frente a As(III), Sb(III) frente a Sb(V) y Fe(III) respecto a Fe(III). Bajo las condiciones optimizadas de conservación, las especies de As y Sb fueron más estables que el Fe, el cual se debe analizar el primer día de la toma de muestra, mientras que el Sb y As pueden analizarse respectivamente durante los 15 o 28 días desde la toma de muestra sin que se produzcan cambios en los estados de oxidación ni en su contenido total.

En la segunda línea de investigación se ha estudiado la eliminación de las especies de Sb del electrolito industrial de cobre a escala de laboratorio y en la planta industrial de Atlantic Copper SLU, mediante un pretratamiento basado en el empleo de virutas de cobre seguido de un tratamiento de eliminación en columnas de intercambio iónico. Además, se ha estudiado la evolución de las especies de Sb, As y Fe en el electrolito antes y después de la puesta en marcha de la planta industrial de eliminación de Sb/Bi, instalada en 2018.

Tanto a escala de laboratorio como en la planta industrial, se consiguió eliminar cerca de la totalidad del Sb(III) en el electrolito industrial, y reducir a la mitad la concentración de Sb(V), sin afectar el contenido y los estados de oxidación del As y Fe. La entrada en funcionamiento de la planta industrial de eliminación de Sb/Bi ha supuesto una reducción del contenido de Sb en el electrolito de un 45%.

En cuanto a la última línea de investigación, se han obtenido los diagramas de equilibrio de precipitación de BiAsO_4 y SbAsO_4 en electrolitos sintético e industrial. En el caso del BiAsO_4 , se han realizado experimentos de dopaje de Bi y As en el electrolito, basándose en la determinación de las concentraciones de estas impurezas en disolución del electrolito industrial mediante espectrometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) y en cambios en la turbidez de los electrolitos sintético e industrial debido a la

precipitación del BiAsO_4 . Además, se ha confirmado la composición química del precipitado formado mediante difracción de rayos x (DRX). De igual manera, en el caso de la línea de precipitación de SbAsO_4 , se han llevado a cabo experimentos de dopaje de Sb y As y medidas de turbidez en ambos electrolitos.

Los diagramas de equilibrio de BiAsO_4 y SbAsO_4 han confirmado que el electrolito industrial es más estable que el electrolito sintético. Los resultados de dopado del electrolito industrial indicaron que el proceso de electrorrefino puede operar en condiciones sobresaturadas de Bi, As y Sb, respecto a la línea teórica de precipitación calculada a partir de parámetros termodinámicos. De esta manera, no se produce la precipitación y se asegura un correcto funcionamiento del proceso de electrorrefino.

ABSTRACT

The present research work entitled "Study of the chemical equilibrium in the copper refining electrolyte", carried out over four years, is the result of the collaboration between Atlantic Copper SLU and the University of Huelva.

The work is based on three lines of research. In the first one, the stability of As, Sb and Fe and their oxidation states in the industrial copper electrolyte of Atlantic Copper SLU have been studied. For this, different parameters of conservation of the sample have been considered, such as dilution, acidification, temperature and storage period. The determination of As and Sb species has been performed by coupling high performance liquid chromatography, hydride generation and atomic fluorescence spectroscopy (HPLC-HG-AFS), while Fe species have been determined by molecular absorption spectroscopy in the visible region.

The results indicated that the species As(V) is the predominant compared to As(III), Sb(III) compared to Sb(V) and Fe(III) compared to Fe(II). Under the optimized conservation conditions, As and Sb species were more stable than Fe, which must be analysed on the first day of sampling, while Sb and As can be analysed during the 15 or 28 days, respectively, after sample collection without observing changes in the oxidation states or in the total content.

In the second line of research, the elimination of Sb species from the industrial copper electrolyte has been studied on a laboratory scale and in the Atlantic Copper SLU industrial plant for Sb/Bi removal. The removal procedure consisted of a pre-treatment based on the use of copper shavings followed by a treatment in ion exchange columns. In addition, the evolution of the Sb, As and Fe species in the electrolyte has been studied before and after the start-up of the industrial plant for the elimination of Sb/Bi, installed in 2018.

Both on a laboratory scale and in the industrial plant, it was possible to eliminate close to all of the Sb(III) in the industrial electrolyte, and to reduce the concentration of Sb(V) by half, without affecting the content and oxidation states of As and Fe. The entry into operation of the industrial plant for the elimination of Sb/Bi has meant a reduction of the content of Sb in the electrolyte of ca. 45%.

Regarding the last line of research, the precipitation equilibrium diagrams of BiAsO_4 and SbAsO_4 in synthetic and industrial electrolyte have been obtained. In the case of BiAsO_4 , Bi and As spiking experiments have been carried out in the electrolyte, based on the determination of the concentrations of these impurities in solution of the industrial electrolyte by means of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), and in changes in the turbidity of the synthetic and industrial electrolyte due to the precipitation of BiAsO_4 . Furthermore, the chemical composition of the precipitate formed has been confirmed by X-ray diffraction (XRD). Similarly, in the case of the SbAsO_4 precipitation line, Sb and As

spiking experiments have been carried out by means of turbidity measurements in both electrolytes.

In the equilibrium diagrams of BiAsO_4 and SbAsO_4 has confirmed that the industrial electrolyte is more stable than the synthetic electrolyte. The industrial electrolyte spiking results indicated that the electrorefining process can operate under supersaturated conditions of Bi, As and Sb, with respect to the theoretical precipitation line calculated from thermodynamic parameters. In this way, no precipitation occurs and ensuring a proper performance of the copper refining process.

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

1. El cobre

El cobre es un elemento químico metálico representado por el símbolo Cu y de número atómico 29. Su nombre proviene del latín *cuprum*, a su vez proveniente del griego *kypros* nombre de la isla de Chipre, donde el mineral se encontró por primera vez. El cobre es un metal de transición, de aspecto brillante y de coloración rojiza. Se utiliza como conductor de calor y electricidad, material de construcción y constituyente de diversas aleaciones metálicas. Sus compuestos se encuentran comúnmente como sales de Cu(II), que a menudo presentan colores azules o verdes y han sido ampliamente utilizados históricamente como pigmentos. Los iones de Cu(II) son solubles en agua y funcionan a baja concentración como sustancias bacteriostáticas, fungicidas y conservantes de la madera. En cantidades suficientes, son venenosas para los organismos superiores; en concentraciones más bajas, es un nutriente esencial para todas las plantas superiores y la vida animal. Las principales áreas donde se encuentra el cobre en los animales son los tejidos, el hígado, los músculos y los huesos (ManufacturingET, 2011).

El cobre se encuentra de manera natural en la corteza terrestre en una concentración de aproximadamente 50 partes por millón (ppm) y en una variedad de formas minerales. Puede estar presente como cobre puro nativo, en forma de óxidos como la cuprita, en depósitos de sulfuros como calcopirita, bornita, calcocita y covelita, en depósitos de carbonatos como azurita y malaquita y en depósitos de silicatos como crisocola (**Figura 1**) (ICSG, 2020).



Figura 1. Principales minerales de cobre (adaptado de Kunugi, 2021).

1.1. Propiedades físicas

El cobre se encuentra en el grupo 11 de la tabla periódica, con una configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$. Se caracteriza por una alta ductilidad y conductividad eléctrica. La capa d

completa no contribuye mucho a las interacciones interatómicas, que están dominadas por los electrones s a través de enlaces metálicos. A diferencia de los metales con capas d incompletas, los enlaces metálicos en el cobre carecen de carácter covalente y son relativamente débiles. Esto explica la baja dureza y alta ductilidad de los monocristales de cobre (Trigg y Immergut, 1992).

La baja dureza del cobre explica en parte su alta conductividad eléctrica (59.6×10^6 S/m) y, por tanto, también su alta conductividad térmica, que es la segunda más alta después de la plata entre los metales puros a temperatura ambiente (Hammond, 2004). Esto se debe a que la resistividad al transporte de electrones en metales a temperatura ambiente se origina principalmente por la dispersión de electrones en las vibraciones térmicas de la red, que son relativamente débiles para un metal blando (Trigg y Immergut, 1992). Junto con el osmio (azulado), el cesio (amarillo) y el oro (amarillo), el cobre es uno de los cuatro metales elementales con un color natural distinto del gris o el plateado (Holleman y Wilburg, 2001). El cobre puro es de color rojo anaranjado y adquiere un color rojizo cuando se expone al aire. El color característico del cobre resulta de las transiciones electrónicas entre las capas atómicas llenas $3d$ y $4s$ medio vacías; la diferencia de energía entre estas capas corresponde a la luz naranja (Trigg y Immergut, 1992).

1.2. Propiedades químicas

El cobre forma una rica variedad de compuestos con estados de oxidación $+1$ y $+2$. Las soluciones acuosas de iones cobre en estado de oxidación $+2$ presentan un color azul, mientras que los iones cobre en estado de oxidación $+1$ son incoloros.

El cobre y las aleaciones de cobre son especialmente resistentes a la corrosión en comparación a otros metales de uso común, gracias a su capacidad para formar compuestos estables que le ayudan a protegerse contra los ataques de la corrosión. Cuando se expone a la atmósfera, en la superficie del cobre y sus aleaciones se forman capas protectoras de óxido y sales básicas poco solubles. El cobre puede alearse con algunos elementos (p. ej. con Sn) que influyen de forma positiva en la formación de dichas capas (Instituto europeo del cobre, 2018).

2. Historia del cobre

El cobre fue uno de los primeros metales en ser empleado por el ser humano en la prehistoria, que descubrió su utilidad en aleación con el estaño, tanto así que se denomina Edad del Cobre al período Calcolítico o Eneolítico (que va desde el Neolítico a la Edad de Bronce) de la historia humana.

El objeto de cobre más antiguo conocido es un colgante oval encontrado en las cuevas de Shanidar (Irán) (**Figura 2**), que ha sido datado en torno al 9500 a. C., es decir, a finales del Neolítico. Sin embargo, esta pieza es un caso aislado, ya que no es hasta 3000 años más

tarde cuando comienzan a ser habituales las piezas de cobre. A partir del año 6500 a. C., se han encontrado en varios yacimientos piezas ornamentales y alfileres de cobre manufacturado a partir del martilleado en frío del metal nativo, tanto en los montes Zagros (Ali Kosh, Irán), como en la meseta de Anatolia (Turquía) (Ecured, 2021).



Figura 2. Pendiente de cobre de las cuevas de Shanidar, en Irán (Smith, 1975).

Varios siglos después se descubrió que el cobre podía ser extraído de diversos minerales (malaquita, calcopirita, etc.), por medio de la fusión en hornos especiales, en los que se insuflaba oxígeno (soplando por largos tubos o con fuelles) para superar los 1000 °C de temperatura. El objeto de cobre fundido más antiguo que se conoce fue encontrado en los montes Zagros, concretamente en Tal-i-Blis (Irán), y data del 4100 a. C., junto a él se hallaron hornos de fundición, crisoles e incluso moldes. En la península de Sinaí, durante el reinado del faraón Snefru, en el 3800 a.C., se encontraron pruebas de explotación de minas de cobre. Además, se hallaron crisoles para fundición, lo que demuestra que junto con la extracción se realizaba la refinación del mineral (Historiando, 2018).

El papel cultural del cobre ha sido importante, sobre todo en la acuñación de moneda. En el siglo III a.C., los romanos utilizaban piezas de cobre como dinero. Al principio, el propio cobre fue valorado, pero poco a poco la forma y el aspecto del cobre llegaron a ser más importantes. Julio César tenía sus propias monedas hechas de latón (**Figura 3**). Con una producción anual estimada de alrededor de 15.000 t, la explotación y fundición romana del cobre llegaron a una escala sin igual hasta la época de la Revolución Industrial. Las provincias con más actividad minera fueron las de Hispania, Chipre y Europa Central (Hong et al., 1993).



Figura 3. Moneda de latón de Julio César (Tesorillo, 2021).

Aunque su uso perdió importancia relativa con el desarrollo de la siderurgia, el cobre y sus aleaciones siguieron siendo empleados para hacer objetos tan diversos como monedas, campanas y cañones. A partir del siglo XIX, concretamente durante 1831 y 1832, Michael Faraday descubrió que un conductor eléctrico moviéndose perpendicularmente a un campo magnético generaba una diferencia de potencial, lo que sirvió de base para construir el primer generador eléctrico. Gracias a su empleo en la producción de la electricidad, el cobre ha obtenido una importancia destacada en el desarrollo tecnológico de la humanidad, provocando un aumento notable de su demanda.

Durante gran parte del siglo XIX, Gran Bretaña fue el mayor productor mundial de cobre, pero la importancia que fue adquiriendo el cobre motivó la explotación minera en otros países, llegando a destacarse la producción en Estados Unidos y Chile, además de la apertura de las minas en África.

La aparición del proceso que permitía la producción masiva de acero a mediados del siglo XIX, como el convertidor Thomas-Bessemer o el horno Martin-Siemens, dio lugar a que se sustituyera el uso del cobre y de sus aleaciones en algunas aplicaciones determinadas donde se requería un material más tenaz y resistente. Sin embargo, el desarrollo tecnológico que siguió a la Revolución Industrial en todas las ramas de la actividad humana y los adelantos logrados en la metalurgia del cobre han permitido producir una amplia variedad de aleaciones (Química, 2008; Codelco, 2011; Infoalumbreira, 2011).

3. Minería de cobre en el mundo

El cobre es el tercer metal más utilizado en el mundo, por detrás del acero y el aluminio. La producción global de cobre ha experimentado un considerable ascenso desde mediados del siglo XX hasta la actualidad. Concretamente, se alcanzaron los 20.5 millones de toneladas en 2019, lo que supone alrededor de un 25% más que la cantidad registrada en 2006 (**Figura 4**) (ICSG, 2020).

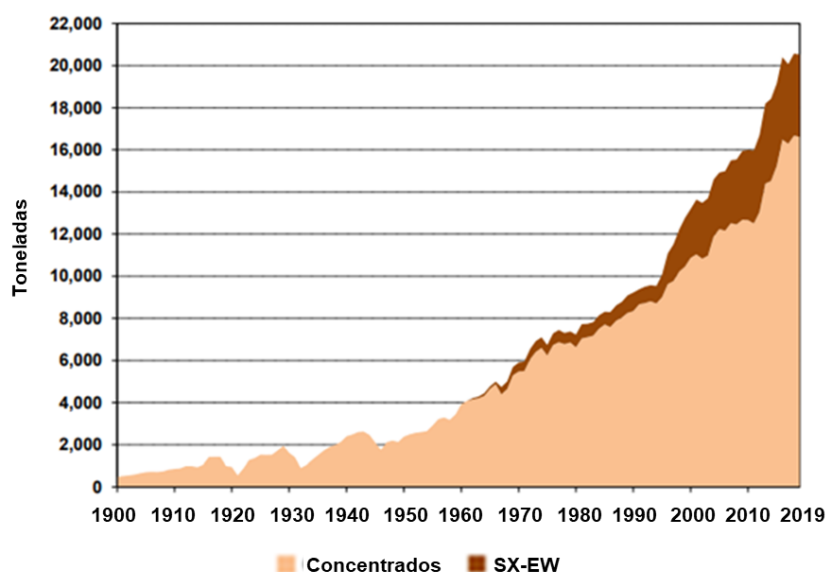


Figura 4. Producción minera de cobre en el mundo desde 1900 hasta 2019 a partir de fusión de concentrados de Cu y por SX-EW (extracción con disolvente - electrodeposición) (adaptado de ICSG, 2020).

En la actualidad, Latinoamérica es la principal zona de minería de cobre en el mundo. En 1960 la producción en Latinoamérica fue de 750 000 toneladas de cobre, incrementándose en 2019 hasta 8.8 millones de toneladas. Esta cantidad representa en la actualidad un 43% de la producción mundial (**Figura 5**). Además, Asia también ha incrementado notablemente su producción, desde un 6% a un 15%. En cambio, la cuota correspondiente a América del Norte se ha reducido en el mismo periodo de un 36% a un 13% (ICSG, 2020).

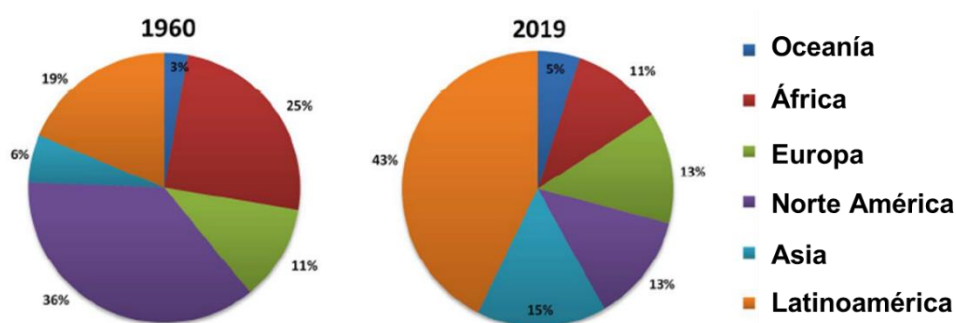


Figura 5. Producción de cobre mineral por región, 1960 vs 2019 (adaptado de ICSG, 2020).

Chile es el principal productor de mineral de cobre del mundo, con una producción de 5.6 millones de toneladas en 2019, seguido de Perú y China, con un total de 2.4 y 1.6 millones de toneladas, respectivamente (**Figura 6**) (Statista, 2020). La mina Escondida, ubicada en la

región chilena de Antofagasta se posicionó como la mina de cobre más grande del mundo en 2019, con una capacidad de producción de 1.4 millones de toneladas, muy por encima de la del resto de las explotaciones de cobre (Statista, 2020).

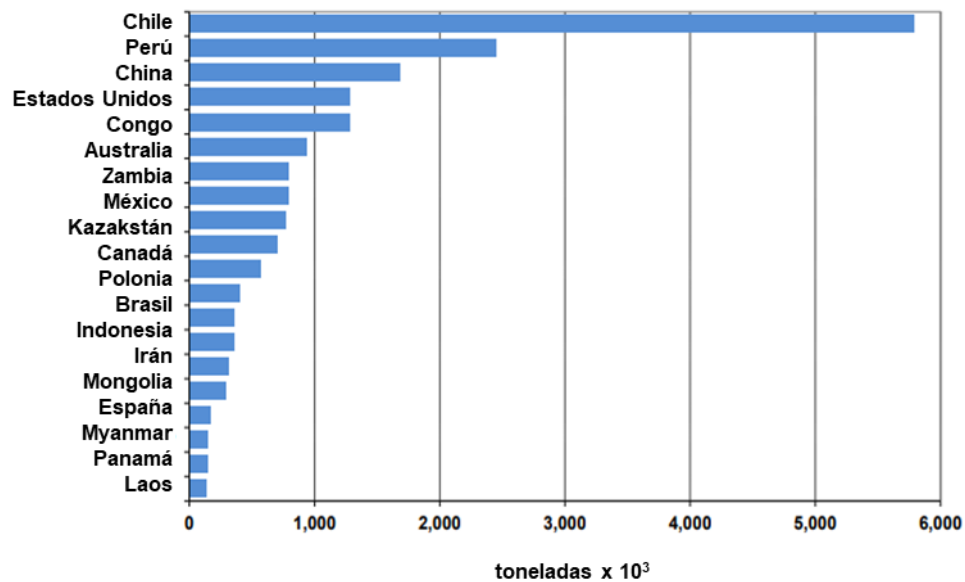


Figura 6. Producción minera de cobre de los 20 países principales en 2019 (adaptado de ICSG, 2020).

Respecto a la producción de cobre refinado en el mundo, China representa alrededor del 50 % de la producción, seguido de Japón (8%), Chile (5%) y Rusia (5%) (**Figura 7**).

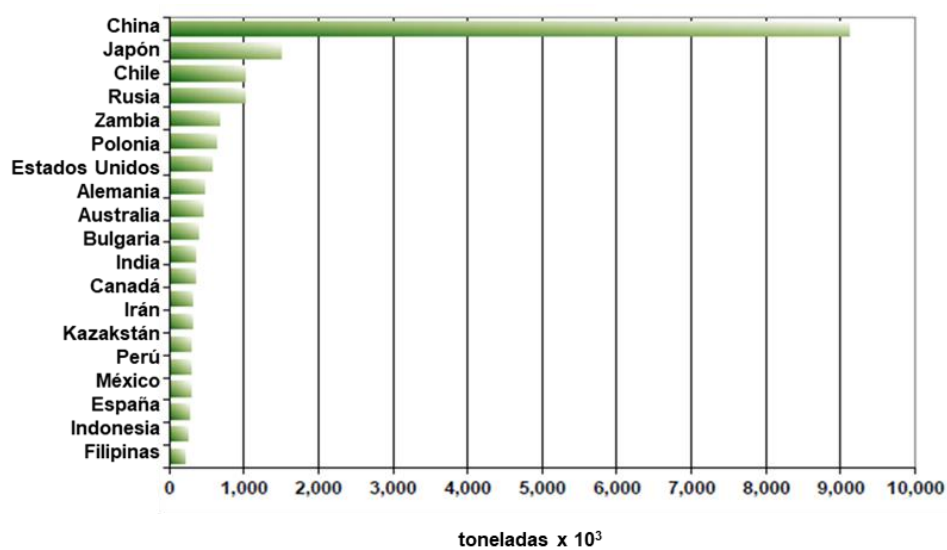


Figura 7. Producción de cobre fundido de 2019 por países (adaptado de ICSG, 2020).

4. Producción de cobre en España

De acuerdo a su superficie, la explotación minera de cobre más extensa del país es Cobre Las Cruces, situada en la provincia de Sevilla, a cargo de la empresa canadiense First Quantum. Este complejo minero a cielo abierto tuvo en 2018 una producción de 70 738 toneladas de cobre mediante un proceso de hidrometalurgia, en el que se obtiene cátodos con una pureza del 99.999 %. Su producción terminó a finales de 2020, con un nuevo proyecto pendiente de aprobación para el año 2023 basado en minería subterránea (Cobre Las Cruces, 2018).

Otras minas de importancia, localizadas en la provincia de Huelva, son las minas de Aguas Teñidas y Sotiel ubicadas en el término municipal de Calañas, y la mina Magdalena situada en Almonaster la Real. Estas minas subterráneas son explotadas por la compañía Matsa que comenzó su explotación en el año 1998 en el caso de Aguas Teñidas, mientras que Sotiel y Magdalena iniciaron su funcionamiento en 2015. Matsa ha producido 304 153 toneladas de concentrado de cobre en el año 2020 (Matsa mining, 2020).

En la provincia de Huelva también se encuentran las minas de Riotinto explotadas a cielo abierto, reabiertas por el grupo Atalaya Mining en 2016 tras el cierre producido a principios del año 2000. Con la reactivación de la extracción de mineral, la capacidad de las minas de Riotinto se amplió hasta poder procesar 15 millones de toneladas de mineral de cobre en el año 2020, obteniéndose 55 890 toneladas de cobre en forma de concentrado (Proyecto Riotinto, 2020).

El principal complejo metalúrgico respecto al refinado de cobre es Atlantic Copper, SLU, situado en Huelva. Este complejo consta de una fundición, una refinería y tres plantas de ácido sulfúrico (**Figura 8**).



Figura 8. Complejo metalúrgico Atlantic Copper SLU (adaptado de Google Earth).

La fundición tiene una capacidad anual de tratamiento de 1 100 000 toneladas de concentrados de cobre, obteniéndose como producto principal ánodos de cobre con una riqueza del 99.7%. La capacidad de producción de ánodos es de 330 000 toneladas al año. La refinería tiene una capacidad de producción de 285 000 toneladas al año de cobre catódico, además de 1 000 toneladas de lodos electrolíticos enriquecidos en oro y plata. La producción de cátodos de cobre se mantiene estable a lo largo de los años, con valores comprendidos entre 230 768 y 295 944 toneladas (**Figura 9**). La capacidad de las plantas de ácido sulfúrico es de 1 285 000 toneladas al año (Atlantic Copper, 2021).

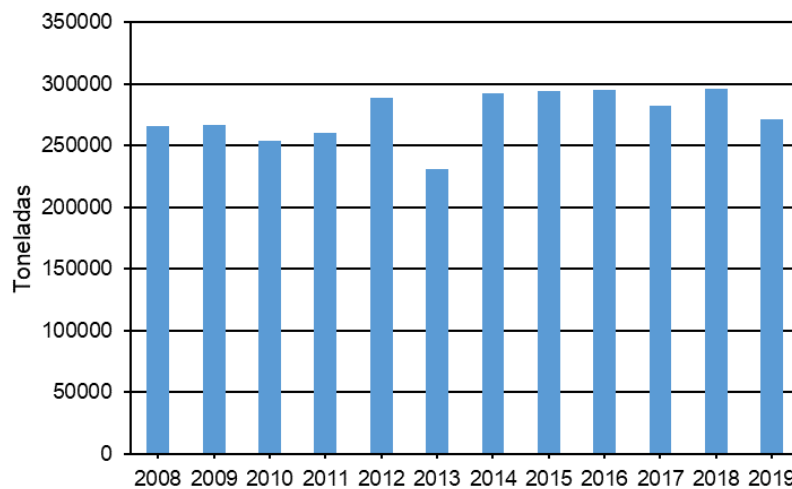


Figura 9. Producción de cobre en Atlantic Copper, SLU, entre 2008 y 2019 (adaptado de Atlantic Copper, 2021).

5. Metalurgia extractiva del cobre

El proceso de obtención del cobre varía según el tipo de mineral. El tratamiento tradicional que se les da a los sulfuros de cobre es el de la pirometalurgia, mientras que los óxidos de cobre son procesados por hidrometalurgia (**Figura 10**). Cada uno de estos dos procesos consta de varios pasos en los que se eliminan física o químicamente los materiales no deseados y se aumenta progresivamente la concentración de cobre (Madehow, 2021).

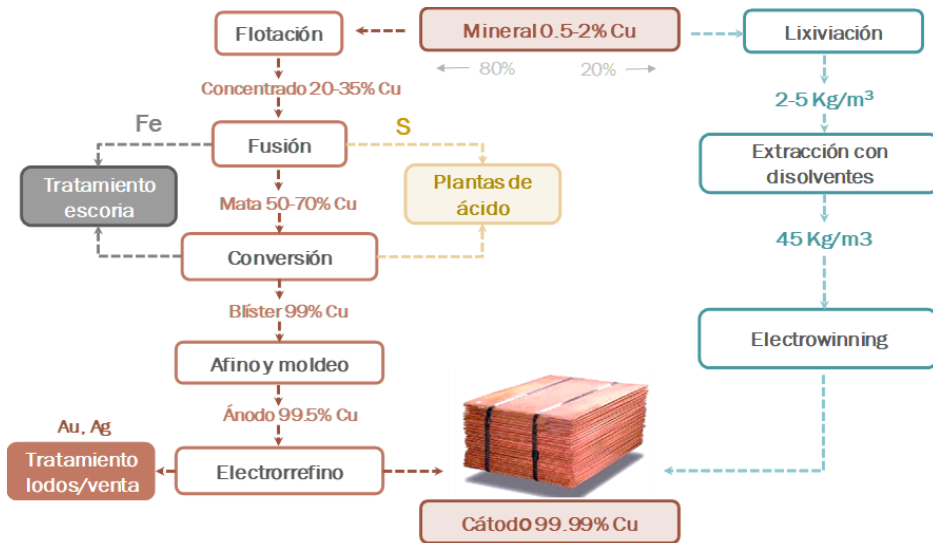


Figura 10. Ruta pirometalúrgica y ruta hidrometalúrgica (Palacios et al., 2019).

Se estima que el 80% se produce mediante métodos pirometalúrgicos debido a la prevalencia de minerales de sulfuro de cobre primario, mientras que el 20% de la producción minera de cobre se refina mediante el proceso hidrometalúrgico (Palacios et al., 2019).

El mineral de cobre se extrae desde el macizo rocoso de la mina, que puede ser a cielo abierto, subterránea o combinación de ambas, y se transporta a la planta de procesado, para ser sometida al proceso de obtención del cobre y otros elementos. En la parte superior de la mina es habitual encontrar mineral oxidado, a continuación, aparecen los sulfuros secundarios y finalmente, en las capas más profundas, los minerales menos alterados, los sulfuros primarios (Figura 11).

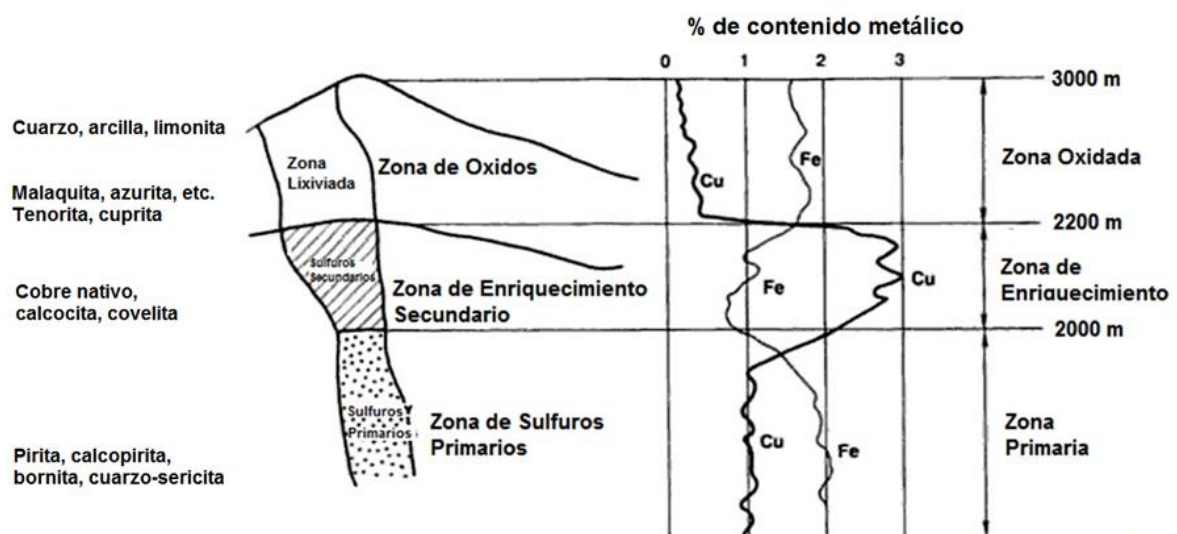


Figura 11. Sección de un yacimiento porfídico de cobre (adaptado de Metalurgia, 2016).

5.1. Etapas del proceso hidrometalúrgico

El cobre que proviene de los minerales de óxido y calcocita se recuperan por lixiviación, seguido de extracción por disolventes (SX) y electrodeposición o *electrowinning* (EW). El producto final es cobre de cátodo electrolítico, que tiene una pureza igual o superior a la del cobre electrorrefinado (Ballester et al., 2000). La producción de cobre mediante SX-EW, prácticamente inexistente antes de la década de 1960, se situó en 3.9 millones de toneladas en 2019, tal y como se muestra en la anterior **Figura 4** (ICSG, 2020).

5.1.1. Lixiviación

En este proceso implica disolver Cu^{2+} (o Cu^+) de minerales que contienen cobre empleando una disolución acuosa de H_2SO_4 como lixiviante, para producir una disolución rica de lixiviación (PLS, *pregnant lixiviant solution*). Además del cobre, la PLS también contendrá otras impurezas, como Fe, Al, Co, Mn, Zn, Mg, Ca, etc., que pueden estar presentes en el mineral y se lixivian junto con el cobre. El residuo de lixiviación (sólidos que quedan después de la lixiviación) contiene ganga o minerales de desecho, como alúmina, sílice y óxidos/hidróxidos/sulfatos de hierro insolubles. La ganga se elimina en presas o vertederos. La PLS se introduce al circuito de extracción por disolvente (Schlesinger et al., 2011).

5.1.2. Extracción con disolventes (SX)

La extracción con disolventes trata la PLS impura para producir un electrolito adecuado para la electrodeposición de cobre. En la etapa de extracción, el cobre se carga selectivamente en un disolvente orgánico que contiene un extractante (aldoxima o cetoxima) (**Figura 12**), el cual reacciona selectivamente con el cobre sobre otros cationes metálicos presentes en la PLS. El refinado acuoso estéril que sale del circuito de extracción es más ácido y se devuelve al circuito de lixiviación como lixiviante. La fase orgánica se recicla de nuevo al circuito de extracción para un nuevo contacto con la PLS. El electrolito se envía a *electrowinning* (EW) donde el Cu^{2+} se reduce y se electrodeposita en el cátodo como cobre metálico puro (Schlesinger et al., 2011).

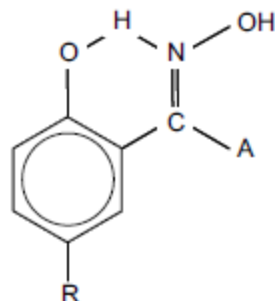


Figura 12. Estructura del extractante de oxima. Para aldoximas: R= C_9H_{19} o $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, A= H. Para cetoximas: R= C_9H_{19} , A= CH_3 (adaptado de Schlesinger et al., 2011).

5.1.3. Electrodeposición o electrowinning (EW)

En la electrodeposición, el Cu^{2+} en el electrolito purificado después de la etapa de SX se reduce a cobre metálico en el cátodo mediante la aplicación de una corriente eléctrica continua. El ácido sulfúrico, producido en el ánodo de la celda de electrodeposición, se devuelve al circuito SX en el electrolito gastado empobrecido en cobre para extraer más cobre del disolvente orgánico cargado (Schlesinger et al., 2011).

5.2. Etapas del proceso pirometalúrgico

Las etapas del proceso pirometalúrgico incluyen la flotación del mineral con el fin de obtener un concentrado de cobre, la fusión a mata del concentrado, la conversión de ésta a cobre blíster y su afino térmico, el moldeo en ánodos y finalmente la electrorrefinación de éstos para obtener cátodos con una pureza superior a 99.999% de cobre.

5.2.1. Flotación

Los minerales de sulfuro de cobre contienen entre 0.5 y 2% de Cu. Los minerales de sulfuro que tienen un grado de cobre suficientemente alto y no son lixiviados mediante ácido sulfúrico, se tratan preferentemente mediante un proceso pirometalúrgico (Smar et al., 1994). Los minerales se trituran y se muelen antes de enviarlos a las celdas de flotación (**Figura 13**), donde los minerales de Cu se adhieren selectivamente a las burbujas de aire que se elevan a través de una suspensión de mineral finamente molido en el agua. La selectividad de la flotación se crea mediante el uso de colectores, que hacen que los minerales de Cu sean repelentes al agua mientras dejan los minerales de desecho humedecidos. A su vez, esta repelencia al agua hace que los minerales de Cu floten en las burbujas ascendentes mientras que los otros minerales permanecen sin flotar. Las partículas de mineral de Cu flotantes desbordan la celda de flotación en una espuma para convertirse en un concentrado que contiene un 30% de Cu.

Después de la flotación, los concentrados se espesan, filtran y secan antes del procesamiento pirometalúrgico (Schlesinger et al., 2011).

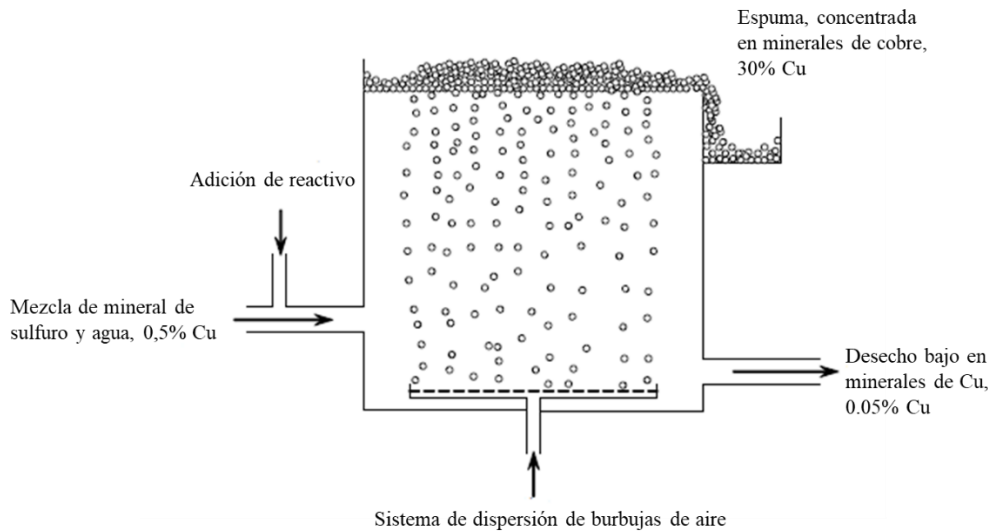
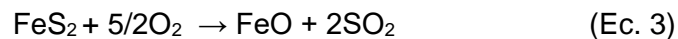
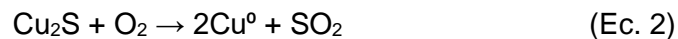
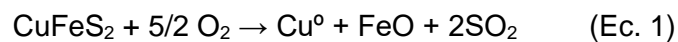


Figura 13. Esquema de la celda de flotación (adaptado de Schlesinger et al., 2011).

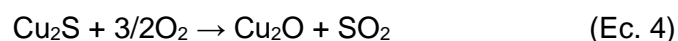
5.2.2. Fusión a mata

La etapa de fusión corresponde a la primera que involucra un incremento en el contenido de cobre en los productos. El concentrado de cobre entra en los hornos de fusión a una temperatura alrededor de 1 200 °C, con un fundente a base de sílice (SiO_2) y aire enriquecido con oxígeno. Los productos principales son dos fases: una fase pesada con carácter covalente y de matriz sulfuro, conocida como mata, y una fase ligera con carácter iónico de matriz óxido, conocida como escoria. Los componentes de la carga junto con el O_2 soplado en la mezcla son los que controlan la constitución y propiedades de este sistema multifásico (Sancho, 2000; Schlesinger et al., 2011; ICSG, 2020).

Los sulfuros de Cu en presencia de oxígeno pasan directamente a Cu metálico que queda disuelto en la fase pesada. El Fe, por el contrario, tiene tendencia a formar óxidos (con carácter iónico) y migraría a la fase de escoria, siendo el proceso fuertemente exotérmico, por lo que no hay necesidad de aporte de calor (Ec. 1-3) (Schlesinger et al., 2011).



Sin embargo, existe una parte del Cu susceptible de pasar a óxido y que por tanto puede de migrar a la fase de escoria, lo que provocaría su pérdida (Ec. 4).

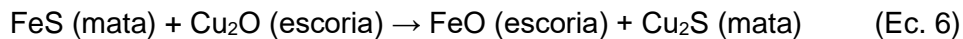


Para evitar estas pérdidas se realiza una oxigenación controlada de la masa fundida, formación de escorias y formación de magnetita (Palacios et al., 2019).

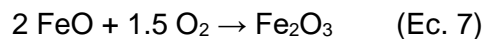
- I. Oxidación parcial del Fe y S del concentrado, formándose $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{FeO}$ (fayalita), que pasaría a la fase de escoria, y SO_2 gaseoso, quedando el Cu como sulfuro $2\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$, conocida como mata (Ec. 5):



- II. Resulfuración de la fracción de Cu que haya podido pasar a óxido mediante la siguiente reacción para que el hierro pase a óxido y se pueda formar la escoria (Ec. 6):



- III. Formación de magnetita por la reacción del óxido ferroso con el oxígeno aportado al proceso (Ec. 7 y 8):



Se puede considerar la mata fundida como una disolución homogénea de sulfuro cuproso (Cu_2S) y sulfuro de hierro (FeS) en la que el Cu se ha concentrado hasta un 50-70 % y que alimenta a la siguiente etapa de conversión. Para que no se segreguen sustancias sólidas y la fusión sea correcta, se debe mantener a temperatura superior a 1200 °C. Una pequeña cantidad de SiO_2 y O_2 se solubilizan en la mata, cantidad que disminuye cuanto mayor sea la concentración de Cu_2S . La densidad de la mata está comprendida entre 4.1 y 5.2 g cm^{-3} , dependiendo de la concentración de Cu, mientras que la densidad de la escoria es menor, en el intervalo de 3 a 3.7 g cm^{-3} (Schlesinger et al., 2011).

La escoria está formada por los óxidos presentes en la carga más los generados por la introducción de aire en el proceso de fusión. Estos óxidos incluyen los que resultan de la oxidación del Fe, SiO_2 añadido como fundente e impurezas en forma de óxidos provenientes del concentrado. Los más comunes son FeO , Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO y MgO (Palacios et al., 2019).

La composición de la escoria depende del modo en que se hace la fusión y la composición de la carga. Una composición representativa es la siguiente:

- Óxidos de Fe (FeO o Fe_2O_3): 30-40%
- Sílice (SiO_2): 34-40%
- Alúmina (Al_2O_3): 10%
- CaO : 10%
- MgO : < 10%

La fusión a mata se realiza en diferentes tipos de hornos según las necesidades de la fundición, las normativas medioambientales vigentes y la experiencia de la empresa. Los hornos de fusión industriales se pueden clasificar en tres tipos: fusión de baño, de lanza y flash.

En los hornos de fusión de baño, el gas portador de oxígeno se inyecta a través de toberas sumergidas. El concentrado se envuelve y las reacciones de fusión ocurren en el baño turbulento de mata, escoria y gas.

En los hornos de fusión de lanza, el gas portador de oxígeno se añade mediante una lanza en la parte superior del horno que se inyecta en el baño fundido. Las reacciones ocurren principalmente en el baño (Larouche, 2001).

El horno de fusión flash está diseñado para que las reacciones de fusión predominantes se produzcan directamente entre el gas que lleva oxígeno y las partículas de concentrado dispersas en la fase gaseosa. La fusión flash presenta las siguientes ventajas (Larouche, 2001):

- Buen aprovechamiento de la energía de la combustión de los sulfuros.
- Concentración de SO_2 en el gas de salida adecuada para la fabricación de ácido sulfúrico sin dificultades económicas (>5%).

Existen dos tipos de procesos de fusión, flash Inco y Outokumpu. El horno flash Inco utiliza un chorro de oxígeno industrial como comburente para fundir el concentrado Cu-Fe-S (**Figura 14**). Éste entra en el horno junto con el fundente y el oxígeno y se sopla horizontalmente desde los dos extremos laterales del mismo. Los gases salen por el centro de una chimenea, se enfrían, se limpian de polvo y se envían a la fábrica de ácido sulfúrico. Este horno permite una elevada temperatura de llama sobre todo en la superficie del baño. Los concentrados se alimentan por gravedad hacia la corriente de oxígeno y se transportan por la propia corriente de oxígeno. Se mantiene la concentración de SO_2 en los gases de salida en torno al 65-70% obteniéndose matas de alto contenido en Cu. La escoria puede contener menos de 1% de Cu, por lo que se puede desechar sin tratamiento de recuperación de Cu posterior. Es posible introducir en la alimentación la escoria del convertidor para la recuperación de Cu (Palacios et al., 2019).

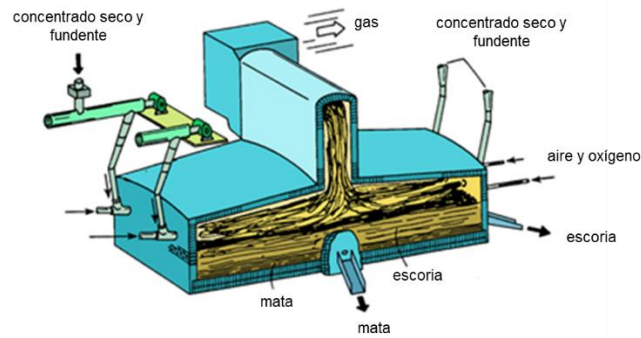


Figura 14. Horno Inco de fusión flash (Schlesinger et al., 2011).

Respecto a la tecnología de fusión flash de Outokumpu, esta es la más extendida a nivel mundial. Se alimenta de concentrado seco, fundente silíceo y se sopla aire enriquecido en oxígeno. Las reacciones de fundición son extremadamente rápidas. Se consume un nivel muy bajo de combustible de hidrocarburos. La mayor parte de la energía para calentar y fundir proviene de la propia combustión de los sulfuros. Esta operación también proporciona una fuerte descarga de SO_2 a partir de la cual se puede obtener eficientemente ácido sulfúrico.

Los quemadores están en la parte superior del horno junto a la entrada de concentrado. El quemador consiste en válvulas concéntricas. Por la parte central se alimenta el concentrado y fundente por gravedad y por la periférica se inyectan los gases. Este proceso es autógeno y requiere del consumo de combustibles que se distribuye entre la zona del quemador y el baño del horno. En el separador del horno se produce la segregación de las fases fundidas: mata y escoria (**Figura 15**) (Palacios et al., 2019).

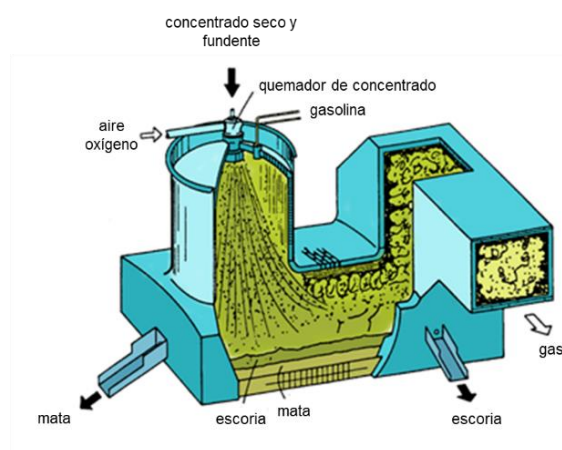
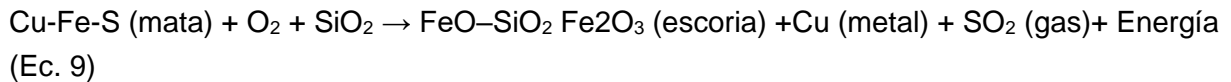


Figura 15. Horno Outokumpu (Outotec) de fusión flash (Schlesinger et al., 2011).

5.2.3. Conversión de la mata a cobre blíster

La conversión es la oxidación de la mata de cobre con aire (o aire enriquecido con oxígeno) en presencia de un fundente. El objetivo de la conversión de cobre es transferir el hierro restante en la mata a una escoria y azufre a una corriente de gas de escape rica en SO_2 . Los productos de la conversión son cobre blíster metálico fundido (99% Cu), escoria rica en Fe y gas de escape SO_2 . Una reacción de conversión general se puede escribir como (Ec. 9):



La conversión también se lleva a cabo a una temperatura de alrededor de $1200\text{ }^\circ\text{C}$, similar a la temperatura de fundición. La mata líquida se transfiere desde el horno de fusión en cubas y se vierte en el convertidor a través de una gran boca central. A continuación, se inicia la oxidación y se hace girar el convertidor, forzando el aire a entrar en la mata a través de una línea de toberas a lo largo del recipiente. El calor generado en el convertidor por la oxidación de Fe y S es suficiente para hacer que el proceso sea autotérmico. En la actualidad, la mayor parte de la conversión de cobre (90%) en el mundo se realiza en convertidores Peirce-Smith (**Figura 16**). El convertidor P-S corresponde a un reactor cilíndrico horizontal compuesto por una carcasa de acero de 4 a 5 cm de espesor revestidos con 0.35 a 0.45 m de material refractario básico de cromo-magnesita ($\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$) (Larouche, 2001; Schlesinger et al., 2011).

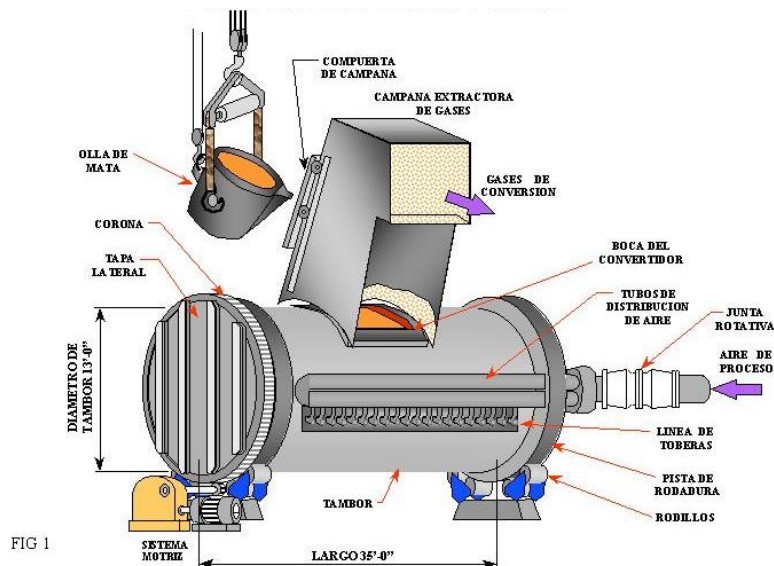
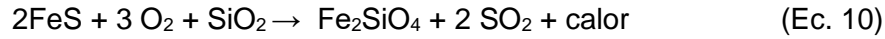


Figura 16. Convertidor Peirce-Smith (Guillén, 2017).

La conversión se realiza en dos etapas secuenciales:

- I) Eliminación del hierro en la etapa de formación de escoria:



- II) Formación de cobre metálico:



La etapa de formación de Cu ocurre solo si la mata contiene menos de aproximadamente 1% de Fe, de modo que la mayor parte del Fe se puede eliminar del convertidor (como escoria) antes de que comience la producción de Cu. Asimismo, la oxidación significativa del Cu no ocurre hasta que el contenido de azufre está por debajo de 0.02%. El cobre blíster fundido resultante se envía a la etapa de afino térmico.

Debido a que las condiciones en el convertidor son fuertemente oxidantes y agitadas, la escoria del convertidor contiene inevitablemente de 4 a 8% de Cu. Este Cu se recupera por hornos eléctricos o por flotación de la escoria. Luego, la escoria se descarta o se vende. El SO₂, en el gas de escape del convertidor, es un subproducto de ambas reacciones de conversión. Se combina con gas de horno de fundición y se captura como ácido sulfúrico. Sin embargo, hay alguna fuga de SO₂ a la atmósfera durante la carga y el vertido, a pesar de la implantación de sistemas de captación secundarias. Este problema está fomentando el desarrollo de procesos de conversión continuos (Larouche, 2001; Schlesinger et al., 2011).

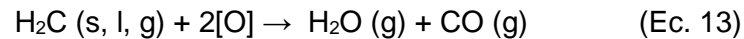
5.2.4. Afino térmico del cobre blíster

El azufre y el oxígeno disueltos presentes en el cobre blíster después de las operaciones de conversión reaccionarían al enfriarse y solidificarse éste formando burbujas de SO₂ (blíster) que afectarían la calidad física del ánodo fundido. Por lo tanto, se requiere un pulido final mediante un afino térmico para eliminar la mayor parte del azufre y el oxígeno disueltos en el cobre. Este proceso se lleva a cabo, en la mayoría de las fundiciones, en hornos rotatorios llamados hornos de afino, teniendo éste dos etapas diferenciadas:

- I) Oxidación con aire para eliminar el azufre como SO₂ ('desulfuración'):



II) Reducción de hidrocarburos para eliminar el oxígeno disuelto como CO/ CO₂/ H₂O:



El afino térmico se realiza a temperaturas de alrededor de 1200 °C. La oxidación con aire se realiza soplando aire a través de una o dos toberas para reducir el contenido de azufre a aproximadamente 0.001% en la masa fundida de cobre. Para la reducción de hidrocarburos, se diversifica la elección de un agente reductor. El gas y los hidrocarburos líquidos (gas natural, gas de hidrocarburo reformado, gas de petróleo, propano) se inyectan directamente a través de las toberas, a veces con vapor. Son deseables concentraciones inferiores al 0.15% de O en la masa fundida para el moldeo del cobre en ánodos.

El afino térmico es la última oportunidad para tratar el Cu fundido antes de su solidificación. Si el Cu contiene niveles excesivos de impurezas, pueden introducirse tratamientos especiales en este punto. Esto es especialmente cierto para el arsénico, el antimonio y el plomo, que pueden eliminarse pirometalúrgicamente mediante la dosificación de fundentes durante este refino.

El cobre finalmente se moldea para obtener los ánodos que alimentan la refinera electrolítica. La mayoría de las fundiciones de cobre utilizan una gran rueda de moldeo giratoria horizontal con veinte o treinta moldes de ánodos (**Figura 17**) (Schlesinger et al., 2011; Palacios et al., 2019).

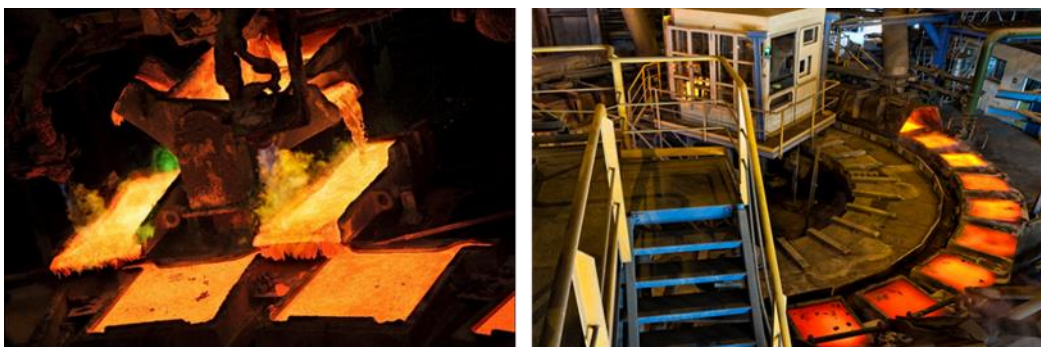


Figura 17. Imagen de rueda de moldeo para cobre anódico (Fuente: Atlantic Copper).

5.2.5. Refino electrolítico del cobre anódico

El ánodo producido no tiene una pureza adecuada para la mayoría de las aplicaciones del cobre, especialmente aquellos asociados con una alta conductividad. La purificación final se realiza mediante electrorrefinación. En la electrorrefinación, el cobre presente en el ánodo

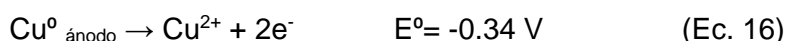
impuro de la fundición (99.0-99.5% Cu) se disuelve electroquímicamente en un electrolito de CuSO_4 y H_2SO_4 , para electrodepositarse en cátodos que están fabricados normalmente con acero inoxidable.

Industrialmente, el proceso de electrorrefino se lleva a cabo en grandes celdas electrolíticas que contienen entre 35 y 60 cátodos intercalados con ánodos, a 100 mm de distancia entre ellos en la celda (**Figura 18**). Las celdas electrolíticas suelen tener entre 3 y 6 m de largo. Son lo suficientemente anchas y profundas (1.1-1.3 m) para acomodar los ánodos y cátodos. Las celdas modernas están hechas de hormigón de polímero prefabricado. Las celdas se llenan de electrolito a una temperatura de alrededor de 65 °C. Normalmente, el Cu se deposita en el cátodo entre 7 y 14 días, dependiendo de la densidad de corriente eléctrica y del espaciamiento entre el ánodo y el cátodo. Después del lavado, el cobre depositado se separa de los cátodos de acero inoxidable como producto final (Schlesinger et al., 2011).



Figura 18. Refinería electrolítica (Fuente: Atlantic Copper).

En este proceso de electrorrefinado el Cu se disuelve electroquímicamente desde el ánodo en el electrolito, produciendo cationes de cobre y electrones:



Los electrones producidos por la reacción (Ec.16) se conducen hacia el cátodo a través del circuito externo y la fuente de alimentación. Los cationes Cu^{2+} en el electrolito migran hacia el cátodo por convección y difusión. Los electrones y los iones Cu^{2+} se recombinan en la

superficie del cátodo de acero inoxidable para formar cobre metálico (sin las impurezas del ánodo):



Los ánodos de Cu normalmente son de 1m x 1m, tienen un espesor de 4-5 cm y una masa de 300-400 kg, en función de cada refinería. Los ánodos lentamente se vuelven más delgados a medida que el cobre se disuelve en el electrolito. Una vez que alcanzan el 15-20% de su masa original (después de un tiempo de electrorrefinación típico de 21 días), se retiran de la celda antes de que se rompan y caigan dentro de la celda. Este desecho de ánodo se lava para eliminar los lodos, se seca, y se vuelve a fundir para formar ánodos nuevos.

Los cátodos recubiertos de Cu tienen un espesor de 5-12 mm, pesan típicamente entre 50 y 100 kg y alcanzan una pureza del 99.99%. Una vez retirados de las celdas de electrorrefino, se lavan con agua caliente y los depósitos de cobre (50-80 kg a cada lado del cátodo) se separan del cátodo permanente de acero inoxidable mediante las denominadas maquinas despellejadoras. Finalmente, el depósito de cobre es empaquetado, atado y preparado para su venta.

La composición típica del electrolito dentro de las celdas de electrorrefino es 40-50 g L⁻¹ de Cu, 170-200 g L⁻¹ de H₂SO₄, 10-20 g L⁻¹ de Ni y diversas impurezas. El electrolito entrante se calienta con vapor a 60-65 °C para mejorar la conductividad y la transferencia de masa. El electrolito circula a través de cada celda a 1.2 m³ h⁻¹. Con este caudal, el electrolito de cada celda se reemplaza por completo en unas pocas horas. Se agregan aditivos como Cl⁻ (0.02-0.05 g L⁻¹) y agentes niveladores y refinadores orgánicos de granos (1-10 mg L⁻¹) para mejorar la morfología (superficie uniforme) y pureza del cátodo. Los principales agentes niveladores son las colas óseas coloidales de proteínas (**Figura 19**). Todas las refineries de cobre utilizan estos pegamentos, añadidos en una concentración de 50-120 g por tonelada de cátodo de cobre. Los pegamentos consisten en grandes moléculas de proteína (peso molecular 10000-30000 uma), que forman grandes cationes en el electrolito. Este compuesto en el electrolito se descompone en 1.5-2 h a altas temperaturas y alta acidez, y su degradación es catalizada por H₂SO₄ (Schlesinger et al., 2011).

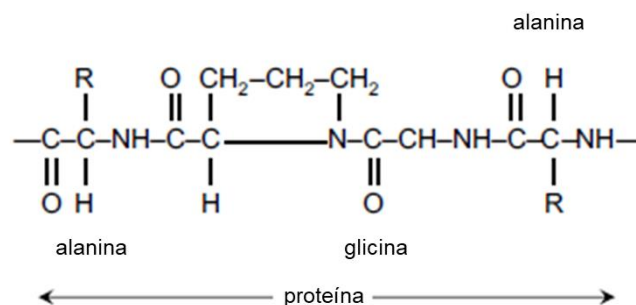


Figura 19. Estructura de la molécula de pegamento (adaptado de Schlesinger et al., 2011).

Los principales agentes refinadores de granos son tiourea (agregada al electrolito a 30-150 g t⁻¹ de cátodo de cobre) y Cl⁻ (20-50 mg L⁻¹ en electrolito, agregado como HCl o NaCl). La tiourea ((NH₂)₂C=S) actúa como un refinador de granos al promover la formación de nuevos núcleos de cobre e inhibir el crecimiento de los cristales existentes. Las moléculas de tiourea se adsorben en la superficie del cátodo y evitan el crecimiento de cristales. El mecanismo de acción de la tiourea se produce mediante la reducción de Cu²⁺ a Cu⁺ en la superficie del cátodo formando un complejo catiónico con Cu⁺. Esto promueve cátodos con morfología de cristal de grano fino. El Cl⁻ mejora los depósitos de cátodos cuando se combina con aditivos orgánicos (Schlesinger et al., 2011).

6. Principales impurezas en el proceso de electrorrefino

La mayoría de los concentrados de Cu producidos en todo el mundo contienen algunas impurezas que provienen de su mineral original. Estas impurezas deben separarse del Cu durante la fundición y el refinado donde parte de las impurezas terminan en la escoria y en los gases de los hornos, siendo separados antes de la planta de ácido sulfúrico, mientras que el Cu va a la mata. La composición química de los concentrados suele ser muy distinta, ya que el contenido del yacimiento no es homogéneo. Al comercializar el concentrado, se debe de tener en cuenta su porcentaje de humedad, el porcentaje de contenido del Cu y de los elementos que se consideran pagables (p. ej. Au, Ag, Pt), y aquellos otros elementos que son penalizables de acuerdo a la cotización internacional en las Bolsas de Metales.

6.1. Impurezas en concentrados, ánodos y cátodos

Los elementos mayoritarios que conforman los concentrados son el cobre (20-32 %), azufre (30-42 %) y el hierro (18-32 %). Referente a los elementos minoritarios, destacan con una mayor proporción el zinc, plomo y níquel; y en menor proporción el arsénico, bismuto, antimonio y metales preciosos (**Tabla 1**) (Pérez Pina, 2019).

Tabla 1. Composición elemental de concentrados de cobre procesados en Atlantic Copper SLU (Fuente: Atlantic Copper SLU).

<i>Elementos</i>	<i>Concentración (mg kg⁻¹)</i>
Bi	24-516
As	15-1781
Se	25-123
Sb	5-930
Au	0.4-5.9
Cd	25-123
Ni	9-5259
F	16-177
Te	17-75

Los ánodos de cobre poseen una pureza típica de 98.5-99.5% Cu y se electrorrefinan para producir cátodos con una pureza de > 99.997% de Cu. Las principales impurezas son As, Bi, Sb y Fe, entre otros. Se debe evitar que estas impurezas presentes en los concentrados acaben en el cátodo de Cu. El contenido máximo de impurezas está regulado según normativa internacional como la EN 1978-1999 (por ejemplo 5 mg kg⁻¹ de As, 2 mg kg⁻¹ de Bi, 4 mg kg⁻¹ de Sb y 10 mg kg⁻¹ de Fe). En la **Tabla 2** se muestran los porcentajes de las principales impurezas en los ánodos y en los cátodos de Cu.

Tabla 2. Composición de ánodos y cátodos de Cu industriales (adaptado de Moats et al., 2007)

<i>Elementos</i>	<i>ánodos (mg kg⁻¹)</i>	<i>cátodos (mg kg⁻¹)</i>
Ag	100-7500	05-25
As	> 2500	< 5
Au	> 300	Traza
Bi	> 600	< 3
Fe	10-300	< 3
O	350-3500	no determinado
Ni	30-6000	< 0.1-20
Pb	10-9000	< 0.1-10
S	10-180	2-130
Sb	1300	5
Se	20-1200	< 2
Te	10-650	< 2

6.2. Composición química del electrolito

Los electrolitos de refinación de cobre contienen típicamente 40 a 50 g L⁻¹ de Cu, 170 a 200 g L⁻¹ de H₂SO₄, 10 a 20 g L⁻¹ de Ni, hasta 20 g L⁻¹ de As y otras impurezas (**Tabla 3**). La naturaleza y concentración de las impurezas pueden variar bastante, dependiendo de la composición del ánodo, que, a su vez, depende del concentrado de cobre.

Tabla 3. Composición general de electrolito de cobre (adaptado de Moats et al., 2007).

Componentes	Concentración (g L⁻¹)
Cu	35-60
H ₂ SO ₄	120-210
Cl	0.01-0.6
As	2-30
Bi	0.01-0.7
Fe	0.1-3
Ni	0.3-25
Sb	0.002-3
Coloides de proteínas (pegamento)	35-350 g t ⁻¹ de cátodo
Tiourea	30-140 g t ⁻¹ de cátodo

6.3. Comportamiento de las impurezas en el electrorrefino

Algunas impurezas (Ag, Au, Pb, Pt, Sn) que provienen del ánodo son insolubles en el electrolito, mientras que otras impurezas (As, Sb, Bi, Ni, Fe) son parcial o totalmente solubles en el electrolito. Esto es debido a que en el ánodo, los elementos con potenciales de reducción menos positivos que el Cu se disuelven en forma de iones bajo el potencial aplicado, mientras que los elementos con potenciales de reducción más positivos permanecen en forma metálica. Por otro lado, en el cátodo, los elementos con potenciales de reducción más positivos se depositan preferentemente, mientras que los elementos con potenciales más negativos permanecen en disolución. Su comportamiento se rige por su posición en la serie electroquímica (**Tabla 4**). El nivel de impurezas en el electrolito debe controlarse cuidadosamente por debajo de los límites especificados, teniendo en cuenta que una vez disueltas pueden experimentar alguna reacción y formar precipitados. Esto se logra purgando continuamente una parte del electrolito a un circuito de purificación (Schlesinger et al., 2011).

Tabla 4. Potenciales estándar de reducción de los elementos en el electrorrefino de Cu a 25 °C (adaptado de Schlesinger et al., 2011).

<i>Reacción electroquímica</i>	<i>Potencial estándar de reducción (V)</i>
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}^0$	1.500
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}^0$	1.200
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}^0$	0.830
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$	0.800
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Se}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$	0.740
$\text{TeO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- \rightarrow \text{Te}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$	0.472
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$	0.337
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi}^0 + \text{H}_2\text{O}$	0.320
$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{As}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.250
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sb}^0 + \text{H}_2\text{O}$	0.210
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^0$	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^0$	-0.136
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$	-0.250
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^0$	-0.277
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^0$	-0.440
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^0$	-0.763

Los comportamientos de los diversos elementos de impurezas presentes en el ánodo se muestran en la **Tabla 5**. Au, Ag, Pt, Se, Te, Pb y Sn no se disuelven en el electrolito, por lo que no pueden depositarse en el cátodo y se incorporan a los lodos anódicos (Chen y Dutrizac, 2007; Hait et al., 2009). La cantidad, morfología, estructura de poros y propiedades de adhesión de los lodos son factores cruciales que influyen en los procesos de transferencia de masa en la interfase ánodo-electrolito (Hiskey et al., 2010).

Tabla 5. Entrada de elementos presentes en el ánodo en los lodos y en el electrolito (adaptado de Larouche, 2001).

<i>Elemento</i>	<i>% que se va a los lodos</i>	<i>% que se va al electrolito</i>
Cu	< 0.2	>99.8
Au	100	0
Ag	>99	<1
Se	98	2
Te	98	2
Pb	98	2
Bi	60	40
Sb	60	40
As	25	75
S	1	99
Ni	1	99
Co	1	99
Fe	0	100
Zn	0	100

6.3.1. Comportamiento de impurezas en el ánodo

Las concentraciones de impurezas en el ánodo varían, aunque su contenido total normalmente es menor del 1%. Las impurezas pueden aparecer como disolución sólida en la matriz del cobre metálico o como inclusiones concentradas a lo largo de los límites de grano de cobre (Chen y Dutrizac, 1990).

El oro y los metales del grupo del platino (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os), que no se disuelven en el electrolito, forman lodos sólidos, que se adhieren a la superficie del ánodo o caen al fondo de la celda electrolítica. El selenio y el telurio están presentes en los ánodos principalmente como compuestos con cobre y plata. También entran en los lodos en formas de seleniuros y telururos como $\text{Cu}_2(\text{Se,Te})$, $\text{Ag}_2(\text{Se,Te})$ y $\text{CuAg}(\text{Se,Te})$. Estos lodos se recolectan periódicamente y se envían a una planta de recuperación de metales.

La plata se disuelve en pequeña medida en el electrolito y es más noble que el Cu (**Tabla 4**), por lo que cualquier Ag^+ presente en la disolución se reducirá y se depositará en el cátodo. La Ag también precipita en gran medida como AgCl , ya que hay $50\text{-}60 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cl^- en el electrolito. El cátodo contiene típicamente $8\text{-}10 \text{ mg kg}^{-1}$ de Ag. Afortunadamente, la plata es una impureza bastante benigna en el cobre.

El plomo está presente en el ánodo tanto en disolución sólida con cobre como en una fase secundaria de óxido complejo a lo largo de los límites de los granos. La mayor parte del plomo se disuelve del ánodo y forma PbSO_4 por precipitación. Por otro lado, el estaño forma SnO_2 en el ánodo. Ambos compuestos son escasamente solubles y también se incorporan a los lodos anódicos.

El oxígeno se encuentra en el ánodo en varios compuestos de óxido, siendo el Cu_2O el más frecuente. El Cu_2O se disuelve químicamente (no electroquímicamente) debido a la alta acidez del electrolito.

El contenido de antimonio en los ánodos de cobre generalmente está en el rango de 50 a 500 mg kg^{-1} , aunque algunas refinerías procesan ánodos de cobre que contienen más de 700 mg kg^{-1} de Sb (Beauchemin et al., 2008). El antimonio está contenido principalmente en los óxidos mixtos complejos presentes en los límites del grano de cobre dentro del ánodo. Alrededor de un quinto del antimonio está en forma de disolución sólida. En presencia de alta concentración de níquel ($> 3000 \text{ mg kg}^{-1}$), el antimonio se puede encontrar, en parte, como *kupferglimmer* (óxido de Cu-Ni-Sb) cuando Sb está por encima de 200 mg kg^{-1} (Moats et al., 2012).

El contenido de bismuto en los ánodos de cobre es generalmente bajo, en el rango de 10 a 200 mg kg^{-1} , pero en ocasiones algunas refinerías procesan ánodos de cobre que contienen más de 300 mg kg^{-1} Bi (Beauchemin et al., 2008). El comportamiento del Bi en ánodos se asemeja a la de Sb y As, excepto que una mayor parte del Bi está contenida en las fases complejas de óxido Cu-Pb-As-Bi, Cu-Bi-As, Cu-Pb-As-Bi-Sb e inclusiones de óxido de Cu-Bi. Como las concentraciones de Bi tienden a ser bajas en los ánodos, los ánodos a menudo tienen granos de cobre con niveles de Bi por debajo de la detección. Por lo tanto, se espera que la cantidad de disolución sólida de Bi sea muy baja (Moats et al., 2012).

La concentración de arsénico en los ánodos varía ampliamente según la fuente del concentrado de cobre. Según la literatura, la concentración típica de arsénico en el ánodo correspondiente a 35 refinerías de cobre se presenta en la **Figura 20** (Moats et al., 2014). La concentración de As del ánodo varía de 7 a 1800 mg kg^{-1} con un promedio de 870 mg kg^{-1} .

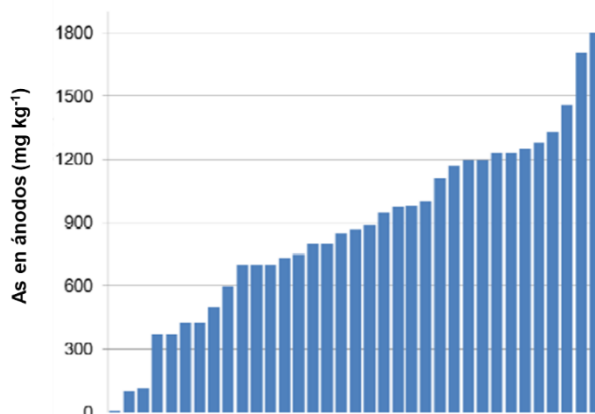


Figura 20. Concentración reportada de arsénico en ánodos de 35 refinerías de cobre (adaptado de Moats et al., 2014).

El arsénico en los ánodos se puede encontrar en disolución sólida con el cobre y en partículas. El arsénico restante existe como óxido de arsénico asociado con estructuras complejas de óxido de plomo y cobre (Chen y Dutrizac, 1990, 1993, 2005).

El arsénico es particularmente útil para mitigar los problemas asociados con el antimonio y el bismuto. Las refinerías han determinado que controlar la relación molar $As/(Sb+Bi)$ es importante además de tener una concentración mínima de arsénico en el ánodo (300 mg kg^{-1}). Cuando la relación $As/(Sb + Bi) < 2$ en los ánodos, se observan los siguientes efectos negativos (Moats et al., 2014):

1. Aumento de la nodulación de la parte superior del cátodo, formación de lodos flotantes, disminución de la calidad de la superficie del cátodo, cortocircuitos y disminución de la eficiencia de corriente.
2. Lodos más finos, más densos, más adherentes durante el lavado y pasivación del ánodo.

En el estudio realizado por Moats et al., 2014, se observó que la mayoría de las refinerías mantienen la relación molar $As/(Sb + Bi)$ en sus ánodos por encima de 2, siendo el valor medio del conjunto de datos de 4.35. Sin embargo, 9 de las 34 refinerías estudiadas emplean ánodos con una relación $As/(Sb + Bi)$ menor a 2 (**Figura 21**).

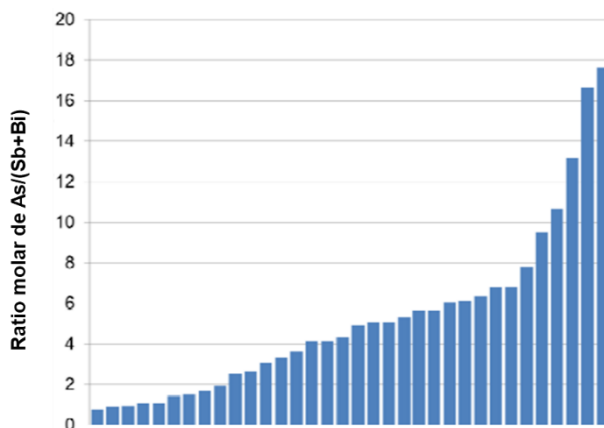


Figura 21. Relación molar reportada de $As/(Sb + Bi)$ en ánodos de 34 refinerías (adaptado de Moats et al., 2014).

6.3.2. Comportamiento de impurezas en el electrolito

La concentración media de As en el electrolito de las refinerías industriales es de 6 g L^{-1} . La disolución sólida de arsénico en cobre se disuelve fácilmente en el electrolito como $As(III)$, como también lo hace el arsénico contenido en óxidos complejos (Moats et al., 2012).

En disoluciones de ácido sulfúrico, el arsénico puede estar presente en su estado trivalente o pentavalente. En la literatura, el arsénico trivalente se menciona como AsO^+ , $HAsO_2$ y H_3AsO_3 .

El arsénico pentavalente H_3AsO_4 puede existir en su forma completamente dissociada o sin dissociar. En el diagrama de potencial-pH de Pourbaix (**Figura 22**) el arsénico pentavalente predomina bajo condiciones fuertemente ácidas y oxidantes (Pourbaix, 1974).

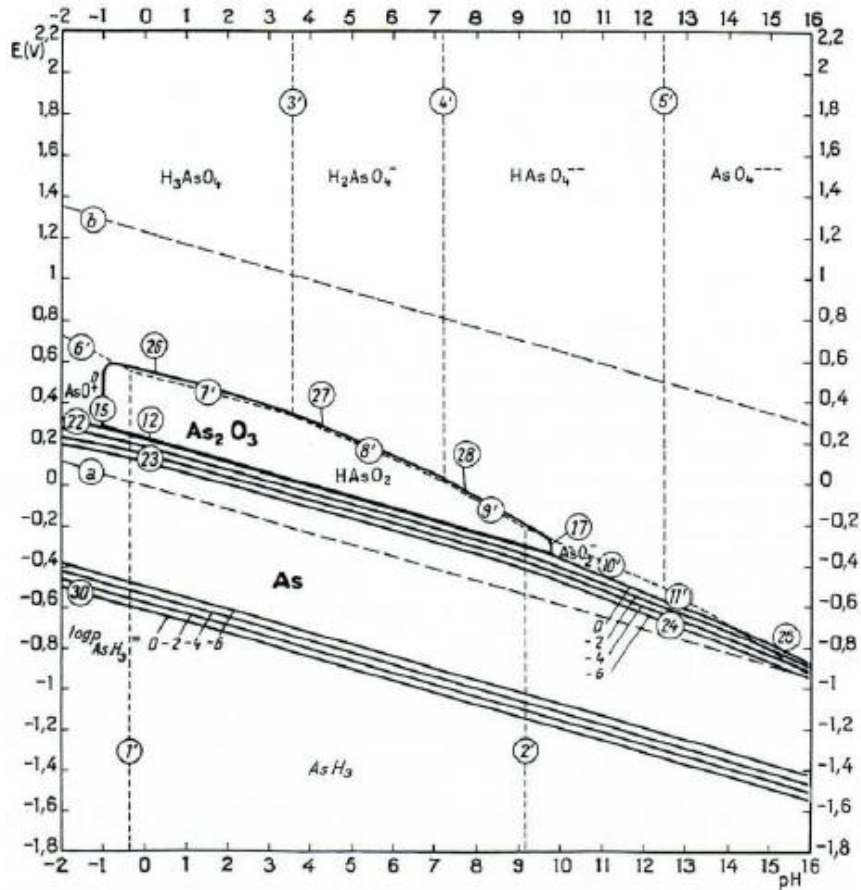


Figura 22. Diagrama de potencial-pH de As (Pourbaix, 1974).

El alto nivel de As(V) en el electrolito cerca de la superficie del ánodo estimula la precipitación de BiAsO_4 y SbAsO_4 , que controlan la concentración de Bi y Sb en el electrolito (Moats et al., 2014). Por lo tanto, se permite que el As(V) se acumule en el electrolito, convirtiéndose en un parámetro de control para minimizar su contenido en antimonio y bismuto. Tanto el Bi como el Sb forman arsenatos por precipitación a partir del electrolito y éstos van a los lodos anódicos si la precipitación ocurre en la superficie del ánodo. Por el contrario, los lodos flotantes se forman por precipitación lejos de la superficie del ánodo. En el electrolito, pueden flotar hacia el cátodo donde pueden quedar atrapados, causando su contaminación.

Dado que la precipitación de SbAsO_4 y BiAsO_4 está controlada por el producto de solubilidad, los productos $\text{As}\cdot\text{Sb}$ y $\text{As}\cdot\text{Bi}$ indican si el electrolito está saturado. El producto de solubilidad es 1.4 y $0.8 \text{ g}^2 \text{ L}^{-2}$ para $\text{As}\cdot\text{Sb}$ y $\text{As}\cdot\text{Bi}$, respectivamente. Los datos de la **Figura 23** muestran que muchas de las refinерías operan cerca del nivel de saturación pronosticado para

arsenatos, pero la mayoría indican que los electrolitos probablemente están sobresaturados en Sb y Bi (Moats et al., 2014).

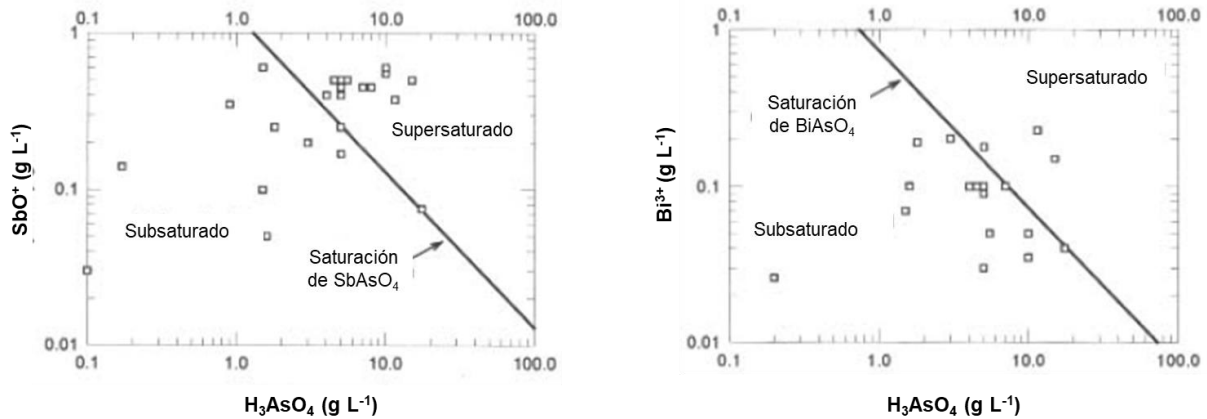
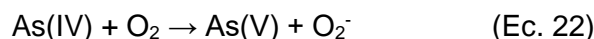
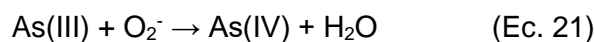
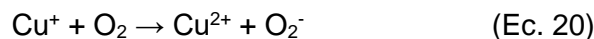
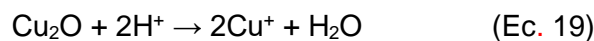


Figura 23. Concentraciones de As, Sb y Bi en electrolitos suministradas por refineries de cobre, referidas a gráficas de saturación (adaptado de Hiskey, 2012).

El electrolito fluctúa entre el equilibrio (saturado en Sb y Bi) y la condición sobresaturada. El electrolito sobresaturado es inestable y conduce a la precipitación repentina de arsenatos del electrolito.

El arsénico se disuelve electroquímicamente a partir de ánodos de cobre como iones trivalentes y luego se oxida a iones pentavalentes por el oxígeno disuelto en el electrolito. Además del oxígeno, la oxidación de As(III) también se afecta por Cu^+ y la temperatura del electrolito.

Durante la electrorrefinación del cobre, se producen cantidades de Cu^+ con la disolución del ánodo de cobre, y reacciona con oxígeno disuelto en el electrolito de cobre para formar oxígeno activo (O_2^-). Luego, el arsénico se oxida de As(III) a As(V) por el O_2^- (Hug et al., 2001; Pirogov y Zelinsky, 2004; Chen y Dutrizac, 2005). La oxidación puede expresarse mediante las siguientes ecuaciones:

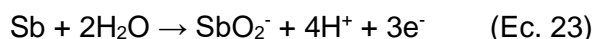


Tanto el As(III) como el As(V) son importantes para la autodepuración del electrolito de cobre. Se ha descrito que la precipitación de As, Sb y Bi en el electrolito dependen no solo de la concentración de As(III) sino también de la oxidación de As(III) durante la electrorrefinación

del cobre y del As(V), que también juega un papel importante en la precipitación homogénea de las impurezas As, Sb y Bi en el electrolito (Peng et al., 2012).

El As(V) es un reactivo que participa en la formación de arsenato antimonato en el electrolito, pudiendo provocar además la oxidación de Sb(III) a Sb(V) (Wang et al., 2011a). Esta oxidación se produce cuando la concentración inicial de As(V) es mayor de 6 g L⁻¹ en el electrolito. En condiciones normales, es difícil para el As(V) oxidar el Sb(III) a Sb(V) porque la diferencia de los potenciales normales de electrodo $E^{\circ}_{\text{As(V)/As(III)}} = 0.559 \text{ V}$ y $E^{\circ}_{\text{Sb(V)/Sb(III)}} = 0.720 \text{ V}$ es más de 0.15 V. Sin embargo, cuando Sb(V) y As(V) reaccionan con As(III), Sb(III) y Bi(III) para formar los precipitados de antimonatos, la concentración de Sb(V) disminuye notablemente en el electrolito, y se vuelve menor o igual a la actividad (ϕ) de As(V)/As(III). Bajo estas condiciones, el As(V) puede oxidar el Sb(III) a Sb(V) en el electrolito de cobre. La formación de arsenatos antimonatos hace que la concentración de antimonio disminuya rápidamente bajo la relación molar final $\text{As(III)/As(V)} < 0.09$. Esto significa que está cerca del valor de equilibrio en el que el As(V) puede oxidar Sb(III) a Sb(V) en el electrolito de cobre a temperatura ambiente, o el valor de equilibrio de $\phi_{\text{As(V)/As(III)}}$ y $\phi_{\text{Sb(V)/Sb(III)}}$ son aproximadamente 0.606 si la concentración es cercana a la actividad para As(III) y As(V) en el electrolito (Wang et al., 2011a; Peng et al., 2012).

La concentración media de Sb en el electrolito de las refinerías es de 0.32 g L⁻¹. La disolución sólida de antimonio se transfiere al electrolito como Sb(III) (Ec. 23). El antimonio en óxidos complejos puede disolverse o pasar a los lodos (Möller et al., 2008; Moats et al., 2012).



En ácido sulfúrico puede estar presente en su forma trivalente o pentavalente. En la literatura, para el antimonio trivalente se mencionan las especies químicas SbO^+ , HSbO_2 , así como su tendencia a formar complejos. El antimonio pentavalente puede existir como SbO_2^+ , Sb_2O_5 , HSb(OH)_6 , HSbO_3 y H_3SbO_4 parcialmente disociado (**Figura 24**) (Pourbaix, 1974). La existencia de especies de Sb cargadas positivamente solo puede producirse en condiciones muy ácidas, a pH por debajo de 2 (Multani et al., 2016).

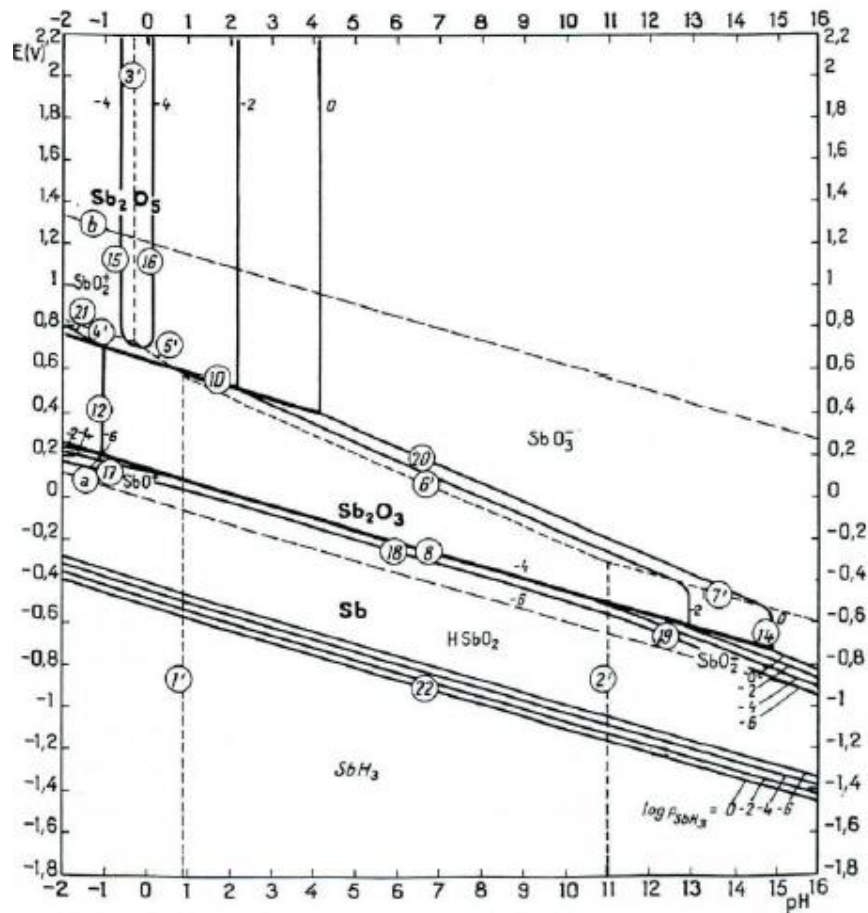
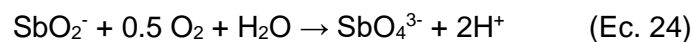


Figura 24. Diagrama de potencial-pH de Sb (Pourbaix, 1974).

El antimonio se puede oxidar al estado pentavalente mediante el oxígeno disuelto en el electrolito (Ec. 24). El As(III) suprime la oxidación de Sb(III) a Sb(V) y, por lo tanto, ayuda a evitar la formación de los lodos flotantes, de ahí la importancia de controlar el arsénico en el ánodo y la relación mínima As/(Sb + Bi) (Chen y Dutrtizac, 1993, 2005).



Respecto al Bi, su concentración media en el electrolito de las refinerías es de 0.2 g L⁻¹. El comportamiento del Bi es similar al del As y Sb porque se reparte tanto en los lodos como en el electrolito. El poco Bi que está en disolución sólida se disuelve como Bi(III) en el electrolito. El bismuto en los óxidos mixtos complejos puede disolverse parcialmente. Una vez en el electrolito, el Bi precipita como arsenato o antimonato (Moats et al., 2012).

En las disoluciones de sulfúrico, el bismuto solo se encuentra en su estado trivalente y existe como Bi³⁺ o BiO⁺. Su fuerte carácter metálico en comparación con el antimonio se revela en la tendencia a formar predominantemente cationes que se hidrolizan fácilmente. El Bi(V) no

se detecta durante la electrorrefinación de cobre debido a su alto potencial normal de aproximadamente +2 V y la característica de Bi(V) para operar como oxidante fuerte en condiciones ácidas (**Figura 25**) (Pourbaix, 1974).

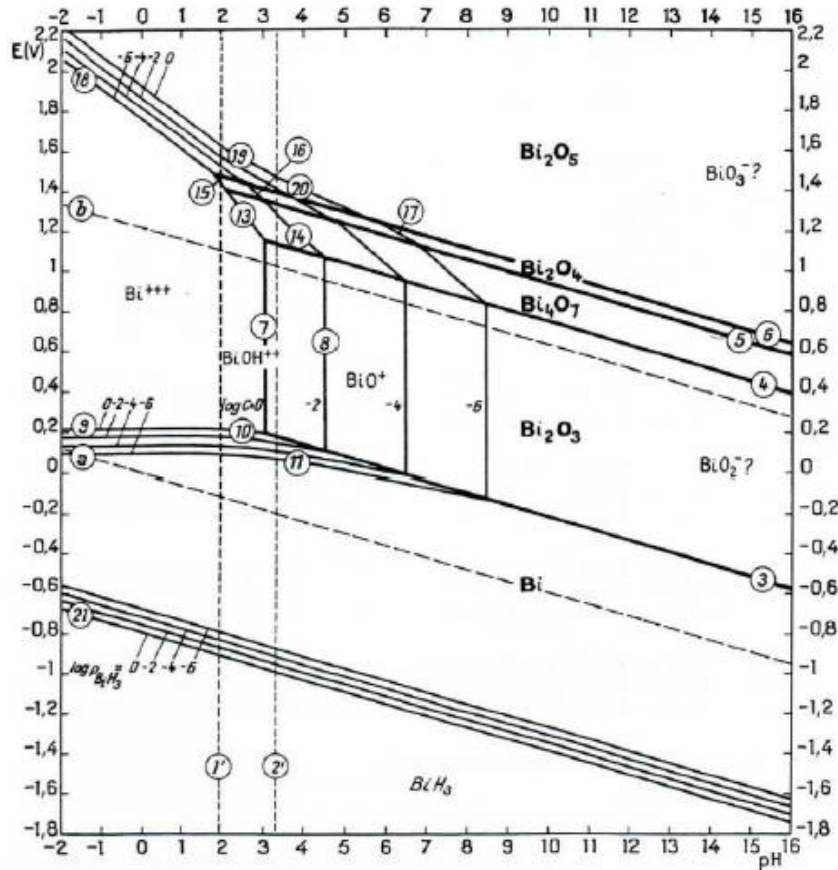


Figura 25. Diagrama de potencial-pH de Bi (Pourbaix, 1974).

6.3.3. Comportamiento de impurezas en el cátodo

La incorporación de As, Sb y Bi al cátodo puede deberse a una o más de las siguientes tres causas: la inclusión de los lodos anódicos, la oclusión de electrolitos o la precipitación directa de las impurezas de la disolución. El efecto de la inclusión masiva de lodo y de la oclusión electrolítica puede minimizarse manteniendo un depósito catódico liso, mientras que el efecto de la tercera causa es de naturaleza más química y debe eliminarse manteniendo la composición de electrolito en una condición subsaturada con respecto a la solubilidad del sistema ternario As-Sb-Bi (Abe et al., 1987).

Cuando el antimonio y el bismuto no están presentes en la disolución, la única contaminación posible del cátodo es la oclusión, pero cuando estos elementos y otras impurezas están presentes en la disolución electrolítica, el arsénico puede formar una serie de compuestos insolubles como $PbHAsO_4$, $PbO \cdot As_2O_5$, $PbSb_2O_6$, As_2O_3 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , $Cu(AsO_4)_2$, $SbAsO_4$,

BiAsO_4 , óxidos binarios de As-Sb, etc. Algunos de estos compuestos permanecen en el electrolito como partículas muy finas y forman los llamados lodos flotantes que contaminan el cátodo por oclusión física. Sin embargo, los cátodos también pueden estar contaminados por oclusión de lodo anódico o por codepósito de arsénico. Este último mecanismo de incorporación de arsénico es poco probable que ocurra si el contenido de arsénico en el electrolito no supera 18 g L^{-1} (Navarro y Alguacil, 1994).

El lodo flotante contiene, entre otros, arsénico, antimonio y bismuto, mostrando el análisis de estos precipitados la presencia de arsenatos. Se ha demostrado que algunos de estos precipitados son de tipo cristalino (BiAsO_4) y han podido ser analizados mediante difracción de rayos X, mientras que otros son de naturaleza amorfa (SbAsO_4) (Navarro y Alguacil, 1994).

6.3.4. Clasificación de lodos en el electrorrefino

Para comprender correctamente el mecanismo de formación de lodos en el electrolito de cobre, es necesaria la clasificación de arsénico, antimonio y bismuto en los lodos generados a partir del ánodo de cobre. En los lodos anódicos, se encuentran estos tres elementos y otras impurezas (Wang et al., 2011a). Según su formación, los lodos se pueden clasificar en dos grupos (**Figura 26**):

- I) Lodos primitivos: formados por compuestos que existen en el ánodo y permanecen inalterados después de la electrorrefinación. Se depositan en el fondo de la celda electrolítica o desarrollan una capa porosa en la superficie del ánodo. Básicamente consisten en metales nobles, sulfuros, seleniuros y telururos.
- II) Lodos secundarios: Compuestos formados después de la disolución electroquímica en el electrolito de cobre, que incluye arsenatos antimonatos, PbSO_4 y AgCl . Estos lodos pueden clasificarse en lodos de primera reacción y en lodos de segunda reacción.

Los lodos de primera reacción son los compuestos formados directamente en el electrolito de cobre después de la disolución electroquímica y se forman en la región de anolito, que es la parte del electrolito situado cerca del ánodo que tiene su composición distinta al seno del electrolito debido a las reacciones que se están produciendo en él. Estos compuestos formados incluyen PbSO_4 y AgCl , que se incorporan a los lodos primitivos.

Los lodos de segunda reacción son principalmente los compuestos formados por la oxidación del aire disuelto en el electrolito. Estos lodos pueden clasificarse en lodos normales y en lodos flotantes. Incluyen los precipitados de arsenato antimonatos, antimonatos, óxidos de metales de alta valencia o hidróxidos, que pueden depositarse junto con los lodos primitivos, en el caso de los lodos normales, o flotar en el interior del electrolito para formar los llamados lodos flotantes (Wang et al., 2011b; Hiskey, 2012; Jafari et al., 2017).

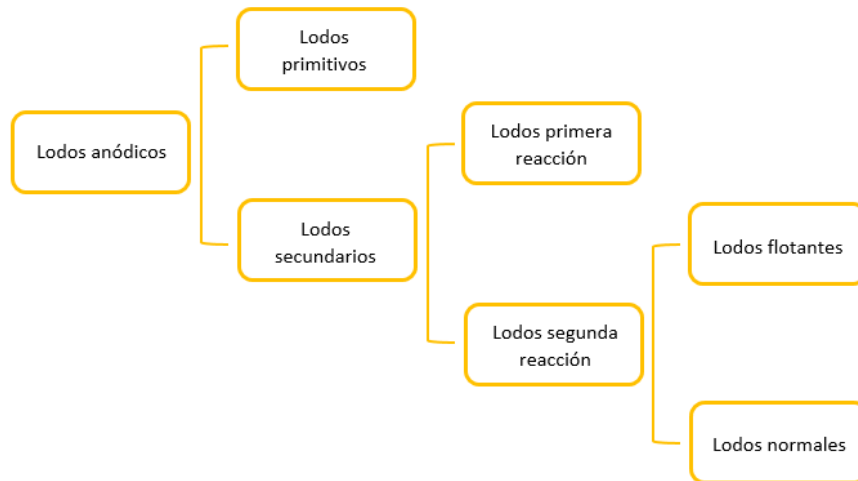
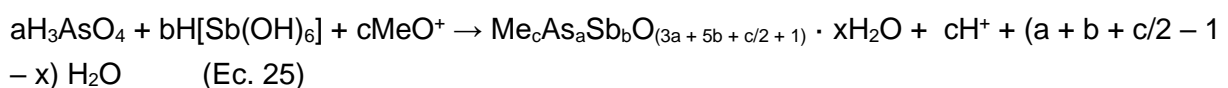


Figura 26. Clasificación de lodos anódicos de cobre (adaptado de Wang et al., 2011b).

Los arsenatos (SbAsO_4 y BiAsO_4) se forman por la reacción entre el As(V) con Sb(III) y Bi(III). Los arsenatos son insolubles en el electrolito y pueden depositarse en el fondo de la celda si la precipitación ocurre en la superficie del ánodo (Moats, 2014; Abe et al., 1987; Ríos et al., 2010). En cambio, si la precipitación ocurre lejos de la superficie del ánodo puede causar la contaminación del cátodo (Moats et al., 2012).

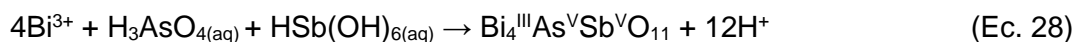
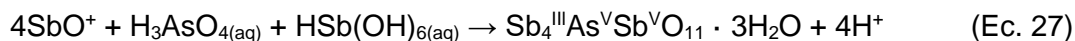
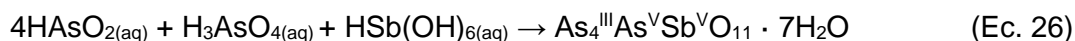
Por otro lado, As(V) puede reaccionar con Sb(V) formando una serie de ácidos de arsenato antimónico (AAAc) (Wang, 2003; Wang et al., 2004a, 2005, Hiskey, 2012). Según un estudio realizado por Wang et al., 2005, se sintetizó AAAC (1:1) disolviendo As_2O_3 y Sb_2O_3 y, posteriormente oxidando al estado pentavalente usando una disolución de H_2O_2 .

Además, el AAAC puede reaccionar con As(III), Sb(III) y Bi(III) y producir los precipitados de arsenato antimonatos en el electrolito de cobre (Wang et al., 2004b, 2006; Chen et al., 2004). Estos arsenato antimonatos se pueden depositar en los lodos anódicos si la relación molar de As/(Sb + Bi) en el ánodo es adecuada para la formación de arsenato antimonatos y la concentración de As es superior a 7 g L^{-1} , de modo que se evitan los lodos flotantes en el electrolito (Wang et al., 2011a; Peng, 2012). No hay proporciones fijas para As/Sb/Bi en los arsenato antimonatos, lo que sugiere que los grupos OH en AAAC se unen con As(III), Sb(III) y Bi(III) al azar. Si As(III), Sb(III) y Bi(III) están en las formas de AsO^+ , SbO^+ y BiO^+ en las disoluciones, la formación de arsenato antimonatos se puede expresar según la ecuación general (Wang et al., 2006) (Ec. 25):



donde Me= As(III); Sb(III) and Bi(III); $a \geq 1$; $b \geq 1$; $c \leq (3a + b)$

La forma general de la Ec. 25 se utiliza para un caso específico con especies trivalentes de los elementos del Grupo 15 (Hiskey, 2012):



El Sb(V) también puede formar otro tipo de lodos llamados lodos flotantes, los cuales disminuyen la eficiencia de corriente y afectan la calidad del cátodo (Baltazar y Claessens, 1976; O'Keefe y Hurst, 1978; Abe y Takasawa, 1987; Biswas y Davenport, 1994; Kamath et al., 1999; Hoffmann, 2004; Ríos et al., 2010). Además, la presencia del As en este caso es muy importante porque el As(III) se oxida a As(V) preferentemente sobre la oxidación de Sb(III) a Sb(V) (Braun et al., 1976; Kamath et al., 1999). Si no hay una cantidad adecuada de As(III) en el electrolito, el Sb(III) puede reaccionar con el oxígeno disuelto en el electrolito formando Sb(V) y se producirán los lodos flotantes (Baltazar y Claessens, 1976; Kamath et al., 1999). Algunos autores describen que los lodos flotantes son los arsenatos (BiAsO_4 y SbAsO_4) que se forman lejos de la superficie del ánodo y flotan en el electrolito hasta llegar al cátodo (Braun et al., 1976; Moats, 2014; Navarro y Alguacil, 1994). Una manera de controlar la precipitación de BiAsO_4 y SbAsO_4 es mediante el producto de solubilidad, indicando si el electrolito está saturado. En la bibliografía se indica que los productos de solubilidad de BiAsO_4 y de SbAsO_4 son 0.8 y 1.4 $\text{g}^2 \text{L}^{-2}$, respectivamente (Braun et al., 1976; Hiskey, 2012; Moats et al., 2016).

La formación de precipitados de BiAsO_4 en el electrolito de cobre se puede estudiar mediante medidas de turbidez, como se ha descrito por Wang et al., 2017. En dicho estudio el electrolito se concentró por evaporación hasta que precipitó BiAsO_4 y se le agregó agua gradualmente para completar su volumen original. Como se muestra en la **Figura 27**, la medición de la turbidez en el electrolito de cobre puede ser un procedimiento efectivo para monitorizar la evolución de la precipitación del BiAsO_4 .

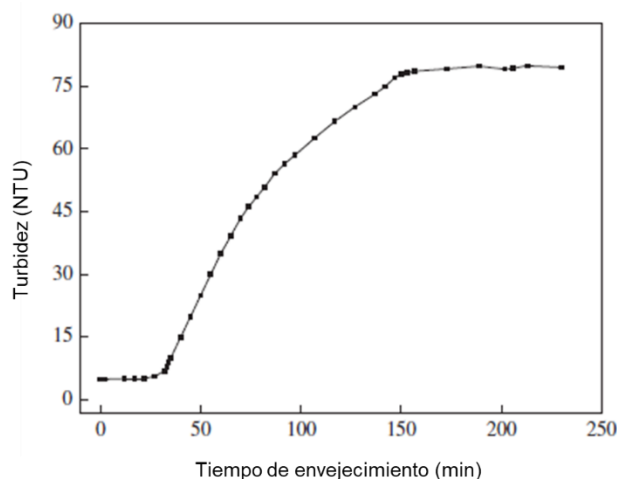


Figura 27. Variación de la turbidez en el electrolito de cobre después de la concentración y dilución con agua (Wang et al., 2017).

En la bibliografía se describe las impurezas del electrorrefino de cobre que afectan la calidad del cátodo, sobre todo cuando se considera el empleo de electrolito de cobre sintético (Wang et al., 2006; Xiao et al., 2013; Jafari et al., 2017; Wang et al., 2017). En cambio, hay muy poca información sobre estudios realizados en electrolito de cobre industrial.

6.4. Eliminación de impurezas del electrolito

El antimonio y el bismuto son problemáticos para el refinado electrolítico de cobre, ya que podrían afectar la calidad del cobre catódico por la formación de lodos descritos en el apartado anterior. Por lo tanto, en la literatura se describen diversos métodos disponibles para eliminar o disminuir la concentración de antimonio y bismuto del electrolito de cobre. Estos métodos pueden ser el dopaje del ánodo (p.ej. con arsénico y plomo) y varias técnicas de adsorción como el empleo de carbón activado, tecnología de reconocimiento molecular (MRT) e intercambio iónico (IX). Además, de su tratamiento habitual en cubas de EW donde se eliminan junto con el As.

6.4.1. Dopado del electrolito de cobre o del ánodo

El dopaje es la adición de impurezas como el arsénico al electrolito o plomo al ánodo para que se eliminen otras impurezas presentes en el propio electrolito, como pueden ser el antimonio y bismuto.

El As se utiliza en la mayoría de las refinerías como principal método de control de Sb y Bi. Esto se hace controlando la relación molar $As/(Sb + Bi)$ y la concentración de As en el electrolito. La concentración de As generalmente se modifica alterando su concentración en el ánodo, aunque también es posible agregar As directamente al electrolito. Esto podría usarse como una forma de reducir más rápidamente una gran acumulación de impurezas en

el electrolito, en lugar de esperar a que la composición del ánodo la altere. Estas adiciones deben realizarse utilizando arsenito de cobre o algún otro compuesto que contenga As(III). Cuando se agrega As(III) al electrolito, la tasa de eliminación de antimonio y bismuto aumenta enormemente, mientras que los compuestos de As(V) tienen tasas de eliminación más bajas. Para conseguir una máxima eficiencia de eliminación sería necesario trabajar con concentraciones elevadas de As(III) (18 g L^{-1}) (Xiao et al., 2007).

En cuanto a la formación de arsenato antimonatos y ácido arsenato antimónico (AAAc), la bibliografía afirma que la eliminación se debe probablemente a la oxidación parcial de As(III) a As(V). Cuando el As(III) reacciona en el electrolito, se forma arsenato antimonatos, y cuando el As(V) reacciona forma AAAc. Los arsenato antimonatos se componen típicamente de Sb(V), As(III) y Sb(III), mientras que AAAc es un compuesto complejo que se forma a través de una serie de enlaces Sb-O-Sb y As-O-Sb (Abe y Takasawa, 1987, Wang et al., 2006). Cuando el arsénico se disuelve desde el ánodo, o se agrega en el estado trivalente, se forman tanto AAAc como arsenato antimonatos. Sin embargo, cuando se hacen adiciones de As(V), solo se forma el compuesto de AAAc (Xiao et al., 2008).

La formación de AAAc requiere una relación molar de As(V): Sb(V) superior a 1:1, aunque la precipitación depende mucho más del Sb que del As. Una vez que se alcanza esta proporción, el ácido se formará y luego se convertirá en precipitados de arsenato antimonato cuando entre en contacto con Bi(III), As(III) y Sb(III). Estos precipitados se depositarán en el fondo de la celda y se unirán a los lodos (Wang et al., 2006). Sin embargo, AAAc es uno de los componentes principales de los lodos flotantes. Para evitar su formación, las concentraciones de Bi(III), As(III) y Sb(III) deben ser lo suficientemente altas para garantizar que AAAc se convierta en arsenato antimonato (Petkova, 1997).

Un estudio realizado por Kamath et al., 2003 muestra el comportamiento del electrolito mientras disminuía las impurezas electrolíticas (muy bajo en As y muy alto en Bi y Sb) utilizando adiciones de As. Observaron tres condiciones distintas: (1) tener Sb y Bi por debajo del nivel de saturación sin cantidades adecuadas de As causaba que se acumularan más impurezas en el electrolito, lo que conducía a cátodos impuros; (2) tener una disolución completamente saturada de Sb y Bi con algo de As provocó que ocurriera una gran cantidad de precipitación, lo que condujo a la formación de lodo flotante y cátodos impuros, pero también disminuyó en gran medida la concentración de Sb y Bi en el electrolito; y (3) el aumento adicional de la concentración de As condujo a concentraciones más bajas de Sb y Bi en el electrolito hasta que el sistema alcanzó un punto de equilibrio.

En el caso de la adición de Pb a los ánodos, se favorece la formación de lodos que se van al fondo de la celda electrolítica. Con una relación Pb:As de 1.5 o más, los lodos se aglomeran y se adhieren fácilmente en la superficie del ánodo. Si esta adhesión al ánodo no ocurre, las diminutas partículas flotantes quedarían atrapadas en el cátodo, lo que provocaría la contaminación del cátodo con Bi (Zeng et al., 2016).

6.4.2. Adsorción

Los procesos de adsorción incluyen el uso de carbón activado, tecnología de reconocimiento molecular (MRT) e intercambio iónico (IX). Todos funcionan según el mismo principio, pero tienen diferentes opciones de selectividad.

Algunas refinerías de cobre han empleado carbón activado para eliminar el antimonio del electrolito, principalmente aplicable a altas concentraciones de Sb (Toyabe et al., 1987). En un conjunto de experimentos realizados por Toyabe et al., 1987, se probó la eficiencia de eliminación del carbón activado utilizando una columna empaquetada que se alimentaba por la parte inferior con electrolito de cobre. El carbono pudo adsorber selectivamente Bi, Sb y As del electrolito, aunque el antimonio se eliminó con una selectividad y eficiencia mucho mayor que el As y el Bi. Sin embargo, a medida que se pasaban volúmenes de lecho (BV) adicionales, el carbono se volvía cada vez menos selectivo para el Sb. Además, se mezcló carbón activado con electrolito después de 60 minutos para examinar el efecto de la concentración de arsénico. Los experimentos revelaron que la presencia de As en la disolución era necesaria para que el Sb se adsorbiera en el carbón activado. Esto sugirió que el Sb se adsorbía como un complejo Sb-As en lugar de un ion de Sb. Las eficiencias de extracción promedio de este experimento fueron 12.1% de Sb, 1.32% de Bi y 6.85% de As, con menos del 1% de Cu y Ni.

En otro estudio se observaron resultados similares (Gabai et al., 1997) ya que se obtuvo una reducción de aproximadamente un 50% en el contenido de antimonio después de 4 horas de contacto con el electrolito. Sin embargo, se necesitaron casi cuatro días para alcanzar el 90% de extracción. El aumento de las relaciones sólido/líquido ayudó a aumentar los valores de extracción, pero la velocidad de reacción aún era muy lenta en comparación con otros procesos de adsorción.

La tecnología de reconocimiento molecular (MRT) es un proceso que ha sido utilizado por algunas refinerías para controlar la concentración de bismuto en el electrolito de cobre. El proceso MRT es altamente selectivo que emplea ligandos especialmente diseñados (moléculas de éter corona) que se pueden usar en concentraciones muy bajas de impurezas y niveles de ácido muy altos (Bruening et al., 2003; Navarro et al., 2013). Este proceso no es adecuado para la eliminación de Sb debido a un envenenamiento por resina (Arroyo-Torralvo et al., 2017).

Este proceso implica pasar electrolito a través de una columna rellena de resina MRT para fijar el bismuto. La posterior elución del bismuto de resina MRT se realiza con una disolución de H_2SO_4 9 mol L^{-1} (Navarro et al., 2013). En el estudio de Bruening et al., 2003, se demostró que la elución de bismuto de la resina MRT se completó después de usar un BV de H_2SO_4 calentado, incluso cuando se habían cargado 40 BV de electrolito. Esto significa que el eluido resultante está muy concentrado con Bi, además de que los costos de material para el proceso son relativamente bajos. Este eluido precipita $\text{Bi}(\text{HSO}_4)_3$ espontáneamente a medida que se enfría y posteriormente puede venderse (Jin et al., 2015).

El tercer procedimiento para la eliminación de impurezas consiste en el empleo de resinas de intercambio iónico (IX). Estas resinas están fabricadas con polímeros de estireno-divinilbenceno con grupos funcionales unidos, utilizados para extraer selectivamente elementos de una disolución. Algunas resinas realizan una reacción de intercambio iónico, mientras que otras utilizan quelación. Las resinas quelantes se utilizan típicamente para electrolitos de cobre en la eliminación de Bi y Sb. Los grupos funcionales de ácido aminofosfónico o aminometilfosfónico son los más comunes (Nagai y Echigo, 1985, Ahn y Seo, 2012). Las resinas más empleadas industrialmente son Eporus MX-2 (Sasaki et al., 1991, Nagai, 1997), Unicellex UR-3300 y Duolite C-467 (Schulze, 1972).

El control de la concentración de Sb en el electrolito de cobre durante la electrorrefinación es de gran importancia ya que, como se ha indicado con anterioridad, el Sb juega un papel importante en la formación de lodos. De los distintos procedimientos para la eliminación de Sb en el electrolito descritos anteriormente (apartado 1.6.4, Capítulo 1), en el presente estudio se seleccionó el empleo de resinas de intercambio iónico ya que es el procedimiento más habitual en las refinerías de cobre, de acuerdo con la bibliografía (Ando y Tsuchida, 1997; Nagai, 1997; Riveros, 2010).

Las resinas de intercambio iónico son pequeñas sustancias granuladas o esféricas insolubles en agua, compuestas por grupos funcionales polares, ácidos o básicos, incorporados a una matriz polimérica de divinilbenceno reticulada por la acción de un agente entrecruzante (estireno) (Ecured, 2021).

En la bibliografía se describen varios estudios sobre la capacidad de retención de Sb en las resinas de intercambio iónico en muestras de electrolito de cobre (Nagai, 1997; Hoffmann, 2004). Sin embargo, hay poca información sobre la eliminación en función de la distribución de los estados de oxidación de Sb en electrolito de cobre. Ambas especies Sb(III) y Sb(V) pueden ser retenidas por resinas de tipo macroporosas, débilmente ácidas y quelantes con grupos aminometilfosfónico (**Figura 28**), como Duolite C-467 (Riveros y Dutrizac, 2008; Riveros, 2010; Ahn y Seo, 2012) y Lewatit TP 260 (Arroyo-Torralvo et al., 2017; Ahn y Seo, 2012). Estas resinas son idénticas en términos de retención de Sb ya que se obtienen resultados similares para estos tipos de muestras de electrolito.

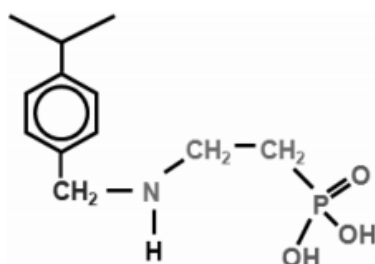


Figura 28. Resina de intercambio iónico con grupo aminometilfosfónico (Ahn y Seo, 2012).

Después de su uso, las resinas tienen que ser regeneradas empleando HCl (Shaw y Illescas, 2007). La elución del Sb de este tipo de resinas depende de su estado de oxidación. Según Riveros y Dutrizac, 2008, el Sb(III) se eluye fácilmente mientras que la elución de Sb(V) es extremadamente lenta, lo que provoca la acumulación de Sb y disminución de la vida de la resina.

Además de las especies de Sb, es importante conocer los estados de oxidación del Fe durante el tratamiento de intercambio iónico del electrolito. Esto es de gran importancia para el Fe(III), ya que algunos estudios realizados con electrolitos de cobre sintéticos han demostrado que la presencia de Fe(III) afecta la capacidad de retención de las especies de Sb en las resinas aminofosfónicas. Estos estudios relacionan el envenenamiento de las resinas sulfonadas fosfónicas y aminofosfónicas con el ion Fe(III) (McKevitt, 2007), indicando que la adsorción del Fe(III) en resinas aminofosfónicas es un proceso de intercambio iónico. Para un electrolito a base de sulfato, se puede describir mediante la Ec. 29, donde R representa la resina que no participa en el intercambio iónico (McKevitt y Dreisinger, 2009):



Una forma de evitar esto es pasar la disolución a través de un lecho de virutas de cobre antes de que entre en la columna IX. Esto reducirá el ion férrico a ferroso evitando que se adsorba en la resina (Dreisinger y Scholey, 1995).

6.5. Determinación de As, Sb y Fe mediante métodos analíticos

La determinación de la concentración total de un elemento es útil y esencial en muchos sistemas de análisis, aunque la determinación de las especies en las que está distribuido se ha convertido en una tarea importante. El término de “especiación” en química analítica, se refiere, entre otros aspectos, a la determinación de los diferentes estados de oxidación de un elemento que prevalece en una muestra (Burguera y Burguera, 1997; Jain y Ali, 2000; Gong et al., 2002). Este conocimiento puede ayudar a explicar la formación de diferentes tipos de lodos en relación a las distintas especies de Sb y As presentes en el electrolito.

6.5.1. Determinación de contenido total de As, Sb y Fe en el electrolito

En la literatura se describen diferentes técnicas analíticas para la determinación de la concentración total de As y Sb en el electrolito de cobre. De manera más reciente, también se han publicado procedimientos para determinar los distintos estados de oxidación As(III), As(V), Sb(III) y Sb(V). Aquí se está hablando de total, no de los estados de oxidación

Generalmente, el contenido total de estos elementos se determina mediante espectrometría de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-AES) (**Figura 29**). ICP-AES

se basa en la emisión espontánea de fotones de los átomos que han sido excitados por un plasma de argón de alta temperatura, cuya señal es característica de cada elemento y que en ciertas condiciones es proporcional a la concentración. Mediante ICP-AES es posible determinar de forma cuantitativa una mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de mg L^{-1} (ppm). La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón parcialmente ionizado a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones a longitudes de onda que son características de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud onda. A continuación, un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando esta con la concentración de cada elemento en la muestra (Recimundo, 2020). En la literatura se describe la determinación del contenido total de Cu, As, Sb, Bi y Fe en el electrolito de cobre mediante ICP-AES (Wang et al., 2011a; Wang et al., 2011b; Peng et al., 2012; Arroyo-Torralvo et al., 2017).

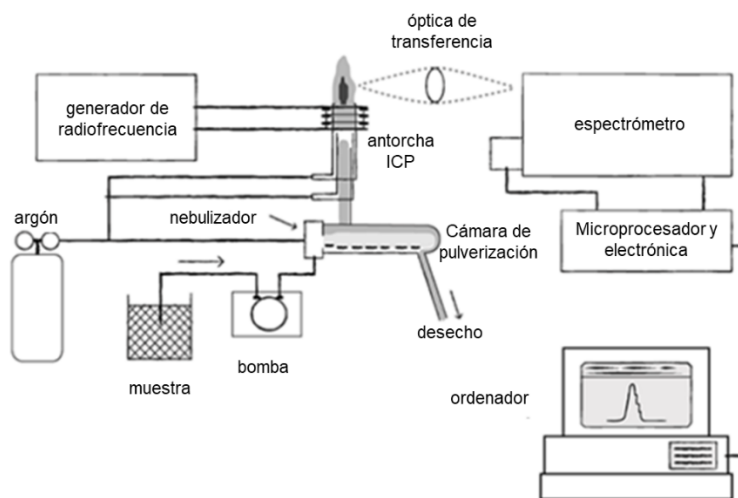


Figura 29. Esquema de una configuración de ICP-AES (adaptado de news-courier, 2020).

Otra técnica utilizada para la determinación del contenido total de las impurezas presentes en el electrolito de cobre es mediante la espectrometría de absorción atómica (AAS) (**Figura 30**). Esta técnica consiste en la interacción de radiación específica para cada elemento empleando una fuente de radiación adecuada (lámpara de cátodo hueco), haciendo pasar la radiación a través de vapor de átomos de analito. A continuación, se mide la radiación absorbida, que es proporcional a la cantidad de átomos presentes en el vapor atómico. Esta técnica tiene como variantes principales la AAS con llama (FAAS) y la AAS electrotérmica (ETAAS). La técnica

FAAS se basa en el uso de la energía que proporciona una llama (generalmente aire-acetileno) para producir el vapor atómico o la atomización de la muestra. Es una técnica sencilla y selectiva para la determinación de arsénico, sin embargo, los límites de detección con esta técnica suelen ser altos, del orden de mg L^{-1} . En el estudio realizado por Jafari et al., 2017, se utilizó esta técnica para determinar la concentración de Cu, Ni, As, Sb y Bi en el electrolito sintético.

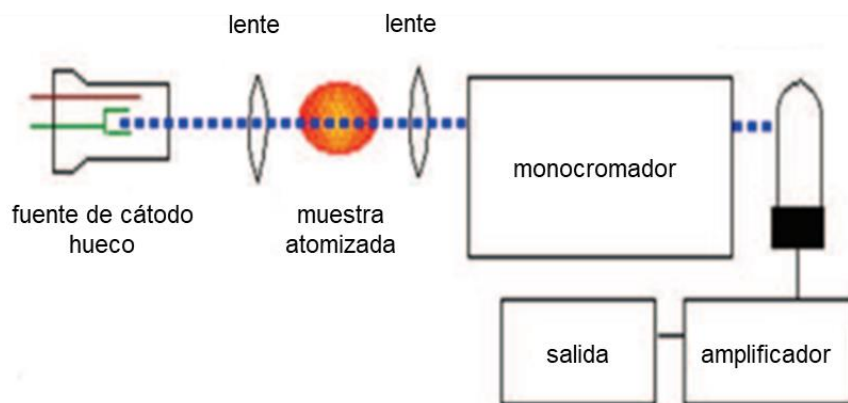


Figura 30. Esquema de un espectrómetro de absorción atómica (adaptado de Gallegos et al., 2012).

6.5.2. Determinación de especies de As, Sb y Fe en el electrolito

En general, en la literatura no se describe el procedimiento seguido para la determinación de los estados de oxidación de estos elementos en el electrolito de cobre, indicando simplemente que se realiza mediante métodos químicos estándar, pero sin especificar ninguno de ellos (Wang et al., 2011a; Wang et al., 2011b; Peng et al., 2012).

Un procedimiento que sí está descrito para llevar a cabo la especiación de As y Sb requiere el acoplamiento de dos técnicas, una para la separación de las especies, generalmente una técnica cromatográfica y otra para la detección selectiva de las mismas, como son las técnicas espectroscópicas. El método cromatográfico más empleado para llevar a cabo la separación de especies de As y Sb es la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

En un estudio realizado por Sayama et al., 1995, se empleó HPLC-ICP-AES para el análisis de Sb(III) y Sb(V) en electrolito de cobre industrial (**Figura 31**). La disolución de muestra se introduce en una columna de intercambio catiónico por la que bombea una fase móvil de tiourea. El Sb(III) se retiene en la columna con tiourea, mientras que Sb(V) eluye. Al cambiar la fase móvil a una disolución de cloruro de litio, se consigue la elución Sb(III). Tanto el Sb(III) como el Sb(V) se cuantifican secuencialmente mediante ICP-AES conectado a la salida columna cromatográfica.

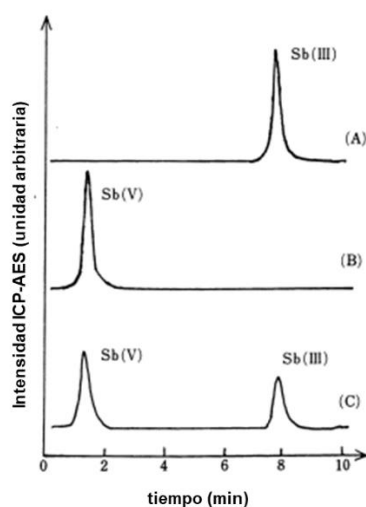


Figura 31. Cromatogramas de estándares de Sb(III) y Sb(V) (A y B) y muestra de electrolito (C) obtenidos por HPLC-ICP-AES (adaptado de Sayama et al., 1995).

Asimismo, la determinación de especies de arsénico en muestras altamente ácidas y con características químicas parecidas al electrolito de cobre, como el drenaje ácido de mina, también se ha llevado a cabo mediante acoplamiento de HPLC con la generación de hidruros (HG) y la espectrometría de fluorescencia atómica (AFS) (Oliveira et al., 2006). El acoplamiento HPLC-HG-AFS (**Figura 32**) resulta un sistema adecuado para determinar las especies de arsénico y antimonio hidrosolubles con capacidad para generar hidruros, con estados de oxidación As(III), As(V), Sb(III) y Sb(V).

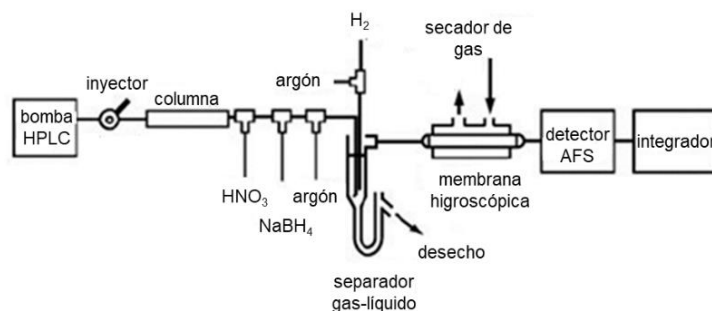
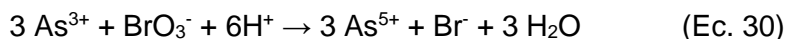


Figura 32. Esquema del instrumento HG-AFS acoplado con HPLC empleado en la determinación de especies de As y Sb (Sayago et al., 2000).

El detector AFS presenta una elevada sensibilidad, con límites de detección de $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) (González de las Torres et al., 2020), lo que representa una alternativa al HPLC-ICP-MS cuyo empleo implica mayor coste económico. En los últimos años, los detectores más empleados en su acoplamiento con HPLC para llevar a cabo estudios de especiación de arsénico, han sido ICP-MS y AFS (Sánchez- Rodas et al., 2010; Maher et al., 2012).

Otro método descrito para la determinación de especies arsenicales en medios ácidos es la valoración redox con bromato (Smeller y Leigh, 2003). Este método se basa en realizar una

valoración para determinar la concentración de As^{3+} en el electrolito, mientras que se emplea AAS para determinar el As total. A continuación, se sustrae la concentración de As^{3+} de la concentración de As total para obtener la concentración de As^{5+} . La valoración de As^{3+} se realiza de acuerdo con la siguiente reacción:



Con respecto a las especies de Fe, en disolución se encuentran los estados de oxidación Fe(II) y Fe(III). El método analítico utilizado frecuentemente para la cuantificación de hierro es la espectrofotometría de absorción de la luz visible y ultravioleta. El dispositivo de medición detecta el cambio en la intensidad de la luz cuando un haz pasa a través de una disolución de muestra. Los espectrómetros constan de una fuente de luz policromática (para la visible lámpara de Tungsteno y para UV lámpara de deuterio), un sistema óptico necesario para seleccionar una determinada longitud de onda (colimador, monocromador, selector de longitud de onda), una cubeta (recipiente donde se coloca la muestra a medir, para el visible debe ser de vidrio o de plástico; para UV de cuarzo), un detector y un procesador y lector de la señal (**Figura 33**).

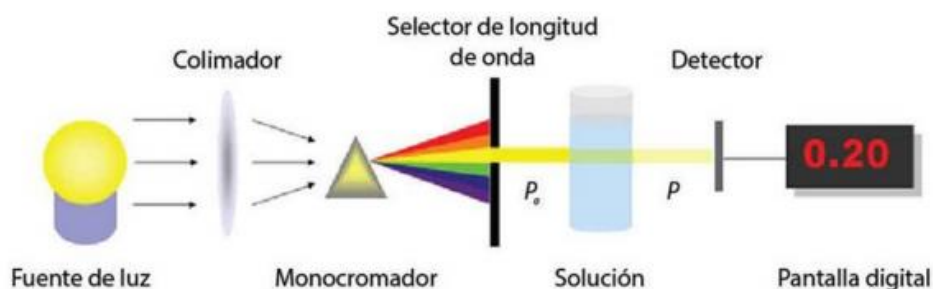
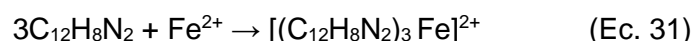


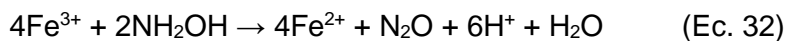
Figura 33. Esquema de un espectrofotómetro (adaptado de Digikey, 2019).

Un método espectrofotométrico para la determinación de Fe(II) está basado en la medida del color rojo-naranja de su complejo con o-fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$) que absorbe notablemente en las regiones del espectro visible alrededor de 510 nm (Skoog et al., 2010). La ecuación para la formación del complejo de Fe es:

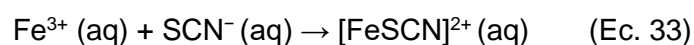


Rojo-naranja

Para la determinación del hierro total, es necesario reducir el Fe(III) a Fe(II) mediante un exceso de un reductor, como la hidroxilamina (NH_2OH), para que de esta manera, pueda reaccionar todo el Fe(II) con la o-fenantrolina, con la posterior determinación del complejo resultante.



Otro método espectrofotométrico para la determinación de Fe(III) es la formación de un complejo rojo con tiocianato en una disolución de pH ácido (Ec. 33). El máximo de absorción de este complejo se sitúa en la longitud de onda máxima 480 nm (Skoog et al., 2001).



CAPÍTULO 2
OBJETIVOS

Objetivos generales

El presente trabajo de investigación persigue abordar el estudio del equilibrio químico de las principales impurezas en el electrolito empleado en el refinado de cobre. Para alcanzar el objetivo final descrito, se plantean los siguientes objetivos concretos a lo largo del trabajo de investigación presentado:

1. Estudiar la estabilidad de las especies de arsénico, antimonio y hierro en el electrolito de cobre en función de parámetros como la temperatura, tiempo, dilución de la muestra o adición de ácidos para su conservación.
2. Eliminación de las especies de Sb del electrolito de cobre mediante resinas de intercambio iónico a escala de laboratorio y en el desarrollo de una planta industrial.
3. Estudiar los equilibrios de precipitación de As, Sb y Bi en electrolito de cobre, comparando el electrolito industrial con electrolito sintético, dopando ambos con estas impurezas.

***CAPÍTULO 3
METODOLOGÍA***

1. Instrumentación y material de laboratorio

1.1. Acoplamiento de la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), generación de hidruros (HG) y espectrometría de fluorescencia atómica (AFS)

El acoplamiento HPLC-HG-AFS se realiza por conexión de la salida de la columna analítica del cromatógrafo al sistema generador de hidruros del detector AFS, a través de un tubo capilar de PEEK de 30 cm de longitud y 0.25 mm de diámetro interno. En la **Tabla 6** se indican los componentes instrumentales del equipo HPLC-HG-AFS.

Tabla 6. Componentes instrumentales del acoplamiento HPLC-HG-AFS.

<i>Bomba HPLC</i>	Jasco PU-2080 plus (Japón)
<i>Válvula de inyección</i>	Rheodyne 7725i (CA, EE.UU.) con bucle de inyección de 200 μ l
<i>Columna de intercambio aniónico</i>	Hamilton PRP-X100 100 mm x 4.1 mm, diámetro de partícula 10 μ m (Phenomenex, CA, EE.UU.)
<i>Detector AFS</i>	Millenium Excalibur 10.055, PS Analytical (Orpington, Reino Unido)
<i>Fuente de excitación</i>	lámpara de cátodo hueco (Superlamp; Photon, Victoria, Australia)
<i>Separador gas-líquido</i>	tipo- ME
<i>Membrana de secado</i>	membrana de nafión (Perma Pure, NY, EE.UU)
<i>Tratamiento de datos</i>	programa Clarity, versión 2.6.2.226 (DataApex Ltd. Praga, República Checa)

1.2. Espectrómetro de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)

ICP-AES modelo Agilent 5100 SVDV (CA, EE. UU.). En la **Tabla 7** se indican los componentes instrumentales y en la **Tabla 8** las condiciones de operación.

Tabla 7. Componentes instrumentales del ICP-AES Agilent 5100.

<i>Nebulizador</i>	tipo concéntrico, vidrio SeaSpray
<i>Cámara de expansión</i>	ciclónica de doble paso
<i>Antorcha</i>	tipo Fassel
<i>Disposición de la antorcha</i>	axial
<i>Interfase</i>	cono de níquel
<i>Generador de radiofrecuencia</i>	27 MHz
<i>Monocromador</i>	red de difracción
<i>Detector</i>	CCD (charged-coupled device), VistaChip II
<i>Tratamiento de datos</i>	programa ICP Expert, versión 7.4.0.0

Tabla 8. Condiciones instrumentales de ICP-AES.

<i>Potencia de radiofrecuencia</i>	1300 W
<i>Voltaje del fotomultiplicador</i>	228 V
<i>Presión de Ar de nebulización</i>	600 KPa
<i>Caudal de Ar de enfriamiento</i>	15 L min ⁻¹
<i>Caudal de Ar auxiliar</i>	1 L min ⁻¹
<i>Velocidad de la bomba peristáltica</i>	10 L min ⁻¹

1.3. Espectrofotómetro

Modelo Spectronic 200 (Thermo Scientific, MA, EE. UU.). En la **Tabla 9** se indican las características instrumentales del espectrofotómetro.

Tabla 9. Características instrumentales del espectrofotómetro Spectronic 200.

<i>Fuente de luz</i>	Lámpara de wolframio-halógeno
<i>Detector</i>	CCD
<i>Rango de longitud de onda</i>	340-1000 nm
<i>Precisión de longitud de onda</i>	± 2 nm
<i>Reproducibilidad de longitud de onda</i>	± 1 nm
<i>Rango de absorbancia</i>	-0.1 a 2.5 U.A.
<i>Precisión fotométrica</i>	± 0.01 U.A. en 1 U.A a 590 nm filtro estándar Spectronic

1.4. pH-metro

Modelo Basic 20 (Crison, España) (**Tabla 10**). El electrodo empleado es de Ag/ AgCl, modelo 50 10 T, para muestras acuosas en general. Este electrodo mide en el rango de pH entre 0 y 14, y de temperatura entre 0 y 80 °C.

Tabla 10. Características instrumentales del pH-metro Basic 20.

	<i>pH</i>	<i>mV</i>	<i>°C</i>
<i>Escalas</i>	-2...16	± 2000	-20...150
<i>Resolución</i>	0.01	1	0.1
<i>Error de medida</i>	< 0.01	< 1	< 0.2
<i>Reproducibilidad</i>	± 0.01	± 1	± 0.1
<i>Calibración</i>	4.01, 7.00 y 9.20		

1.5. Turbidímetro

Modelo 2100Q (Hach, Alemania) (**Tabla 11**). El método de medición se basa en la determinación turbidimétrica en ratio entre una señal primaria nefelométrica de luz dispersa (90°) y la señal de luz dispersa transmitida.

Tabla 11. Características instrumentales del turbidímetro 2100Q.

<i>Fuente de luz</i>	lámpara de filamento de wolframio
<i>Rango</i>	0-1000 NTU (FNU)
<i>Repetibilidad</i>	±1% de la lectura o 0.01 NTU, el que sea mayor
<i>Resolución</i>	0.01 NTU en el intervalo más bajo
<i>Detector</i>	fotodiodo de silicóna
<i>Calibración</i>	10, 20, 100 y 800 NTU

1.6. Baño termostático

Modelo BS145E (Ovan, España), cuyas características se muestran en la **Tabla 12**.

Tabla 12. Características instrumentales del baño termostático BS145E.

	Termostatización
<i>Volumen</i>	45 L
<i>Potencia</i>	3200 W
<i>Rango de temperatura</i>	T ^a ambiente 5-100 °C
<i>Resolución</i>	0.1 °C
	Agitación
<i>Potencia</i>	50 W
<i>Tipo de movimiento</i>	horizontal
<i>Amplitud</i>	40 mm
<i>Rango de velocidad</i>	10-100 rpm
<i>Resolución</i>	5 rpm

1.7. Balanza analítica

Balanza digital modelo Sartorius Entris 224i-1S (Goettingen, Alemania), con capacidad de 220 g y legibilidad de 0.1 mg.

1.8. Difracción de rayos X

Modelo Bruker D8 Advance (**Tabla 13**).

Tabla 13. Componentes instrumentales de DRX D8 Advance.

<i>Tubo de ánodo</i>	Cobre-molibdeno
<i>Potencia de radiación</i>	5.4 kW
<i>Goniómetro</i>	Modelo ATLAS, precisión angular $\pm 0.007^\circ 2\theta$
<i>Detector</i>	tipo centelleo
<i>Cantidad de muestra</i>	0.1 g

2. Reactivos

$\text{As}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	óxido de arsénico (V) hidratado, 97%, Sigma Aldrich
As_2O_3	óxido de arsénico (III), 99.95-100.05%, Sigma Aldrich
Bi metal	99.99%, Sigma Aldrich
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	nitrato de bismuto (III) pentahidratado, 98%, Sigma Aldrich
Bi_2O_3	óxido de bismuto (III), 98%, Sigma Aldrich
CH_3COOH	ácido acético, 99.7%, Panreac, AppliChem
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	acetato de amonio, 98 %, Panreac
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{K}_2\text{O}_{15}\text{Sb}_2$	tartrato de amonio, 99 %, Honeywell
$\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	tartrato de antimonio (III) y potasio trihidratado, 99 %, Panreac
$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	fenantrolina, > 99 %, Sigma Aldrich
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	sulfato de cobre pentahidratado, > 98%, Panreac
Disolución estándar de 1000 mg L ⁻¹ de Fe(III), Panreac	
Disolución estándar de 1000 mg L ⁻¹ de itrio, Panreac	
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	sulfato de hierro heptahidratado, > 99 %, Sigma Aldrich
HCl	ácido clorhídrico, 37% (p/p), Panreac

KH_2PO_4	fosfato monopotásico, 99 %, Panreac
K_2HPO_4	fosfato dipotásico, 99 %, Merck
HNO_3	ácido nítrico, 65 %, Merck
H_2O_2	peróxido de hidrogeno, 30 % (p/v), Panreac
$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	antimonato de potasio, > 99 %, Merck
H_2SO_4	ácido sulfúrico, 96 % (p/p), Panreac
NaAsO_2	arsenito de sodio, p.a., 95 %, Panreac
$\text{Na}_2\text{AsO}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	arsenato de sodio, p.a., 99-101 %, Panreac
NaBH_4	borohidruro de sodio, 96 %, Panreac
NaOH	hidróxido de sodio, 98%, Panreac
NaNO_3	nitrato de sodio, 99 %, Panreac
$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	clorhidrato de hidroxilamina, 99.5 %, Panreac
$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	sulfato de níquel hexahidratado, 99-101 %, Merck
SbCl_3	tricloruro de antimonio, 99 %, Merck
Sb_2O_3	óxido de antimonio (III), > 99 %, Merck
Sb_2O_5	óxido de antimonio (V), 99.998 %, Alfa Aesar

3. Disoluciones

Las disoluciones acuosas se prepararon con agua ultrapura desionizada (resistividad 18,2 M Ω) obtenida mediante un sistema Milli- Q Gradiente de Millipore (USA). Las disoluciones empleadas fueron las siguientes:

- Disolución de 1000 mg L⁻¹ de As(III).

Pesar 0.1826 g de NaAsO₂ y enrasar con agua Milli-Q en un matraz aforado de 100 mL.

- Disolución de 1000 mg L^{-1} de As(V).
Pesar 0.4166 g de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ y enrasar con agua Milli-Q en un matraz aforado de 100 mL .
- Disolución intermedia de 1 mg L^{-1} de As(III) y As(V).
Tomar $100 \mu\text{L}$ de las disoluciones de 1000 mg L^{-1} de As(III) y As(V) y llevar a un matraz aforado de 100 mL enrasando con agua Milli-Q.
- Disoluciones para la calibración de As mediante HPLC-HG-AFS.
A partir de la disolución intermedia de 1 mg L^{-1} de cada especie de As(III) y As(V) se prepararon disoluciones con concentraciones de $10, 50, 100$ y $150 \mu\text{g L}^{-1}$. Para ello, se tomaron $0.5, 2.5, 5$ y 7.5 mL de la disolución intermedia, enrasando en matraces aforados de 100 mL con agua Milli-Q.
- Disolución de NaBH_4 al 1.5% (p/v) estabilizada en NaOH al 1% .
En un vaso de precipitado 100 mL pesar 1 g de NaOH y añadir un poco de agua para disolver. En un segundo vaso de precipitado, pesar 1.5 g de NaBH_4 . Disolver con la disolución de NaOH. Una vez disuelto, trasvasar a un matraz de 100 mL enrasando con agua Milli-Q.
- Disolución de NaBH_4 al 1% (p/v) estabilizada en NaOH al 0.5% .
En un vaso de precipitado 100 mL pesar 0.5 g de NaOH y añadir un poco de agua para disolver. En un segundo vaso de precipitado, pesar 1 g de NaBH_4 . Disolver con la disolución de NaOH. Una vez disuelto, trasvasar a un matraz de 100 mL enrasando con agua Milli-Q.
- Disolución de HCl 4 mol L^{-1} .
Tomar 332 mL de HCl y diluir con agua Milli-Q en un matraz de 1 L .
- Disolución de K_2HPO_4 .
Pesar 0.3484 g de K_2HPO_4 y disolver con agua Milli-Q en un matraz aforado de 100 mL .

- Disolución de KH_2PO_4 0.02 mol L^{-1} .
Pesar 2.7218 g de KH_2PO_4 y disolver con agua Milli-Q en un matraz aforado de 1 L .
- Disolución de 1000 mg L^{-1} de Sb(III) .
Pesar 0.1892 g de SbCl_3 y enrasar con agua Milli-Q en un matraz aforado de 100 mL .
- Disolución de 1000 mg L^{-1} de Sb(V) .
Pesar 0.2159 g de $\text{K[Sb(OH)}_6]$ y enrasar con agua Milli-Q en un matraz aforado de 100 mL .
- Disolución intermedia de 1 mg L^{-1} de Sb(III) y Sb(V) .
Tomar $100 \mu\text{L}$ de las disoluciones de 1000 mg L^{-1} de Sb(III) y Sb(V) y llevar a un matraz aforado de 100 mL enrasando con agua Milli-Q.
- Disoluciones para la calibración de Sb mediante HPLC-HG-AFS.
A partir de la disolución intermedia de 1 mg L^{-1} de Sb(III) y Sb(V) se prepararon disoluciones con concentraciones de $5, 10, 15$ y $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Para ello, se tomaron $125, 250, 375$ y $500 \mu\text{L}$ de la disolución intermedia, enrasando con en matraces aforados de 25 mL con disolución de tartrato amónico 0.2 mol L^{-1} .
- Disolución de $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{K}_2\text{O}_{15}\text{Sb}_2$.
Pesar 18.40 g de $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{K}_2\text{O}_{15}\text{Sb}_2$ y disolver con agua Milli-Q en un matraz aforado de 500 mL . El pH fue ajustado con HCl 4 mol L^{-1} , hasta un pH de 5 .
- Disolución de HCl de 1.5 mol L^{-1} .
Tomar 124.5 mL de HCl concentrado 37% (p/v) y diluir con agua Milli-Q en un matraz de 1 L .
- Disolución intermedia de 25 mg L^{-1} de Fe en 2% (v/v) de HNO_3 .
Se toman 1.25 mL de una disolución comercial de Fe(III) a 1000 mg L^{-1} y 3.5 mL de HNO_3 hasta enrasar con agua Milli-Q en un matraz aforado de 50 mL .

- Disoluciones para la calibración de Fe mediante HPLC-HG-AFS.

Se prepararon cinco patrones de calibración de Fe(II) con concentraciones 0, 0.2, 0.4, 1, 2 y 5 mg L⁻¹. En matraces de 25 mL se añade primero a todos ellos 1 mL de disolución amortiguadora (ácido acético/acetato de amonio) y 1 mL de la disolución de fenantrolina al 0.5% (p/v). A continuación, a cada uno por separado se le añaden 0, 0.2, 0.4, 1, 2 y 5 mL de disolución de 25 mg L⁻¹ Fe(III). Posteriormente, se adiciona 1 mL de la disolución de clorhidrato de hidroxilamina a todos los matraces para reducir el Fe(III) a Fe(II) y se forme el complejo coloreado después de 30 minutos. Finalmente se enrasan todos los matraces con agua Milli-Q.

- Disolución de C₁₂H₈N₂ 0.5% (p/v).

Pesar 0.5 g de C₁₂H₈N₂ y enrasar con agua Milli-Q en un matraz aforado de 100 mL.

- Disolución de NH₂OH·HCl 10% (p/v).

Pesar 10 g de NH₂OH·HCl y enrasar con agua Milli-Q en un matraz aforado de 100 mL.

- Disolución amortiguadora de CH₃COOH/CH₃COONH₄.

Se pesan 40 g de CH₃COONH₄ y se disuelven con agua Milli-Q (15 mL aproximadamente). Una vez disuelto, se añaden 50 mL de CH₃COOH y se enrasa en matraz aforado de 100 mL con agua Milli-Q.

***CAPÍTULO 4
RESULTADOS Y
DISCUSIÓN***

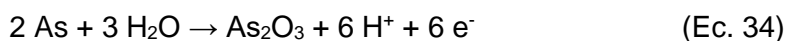
1. Estabilidad de las impurezas en el electrolito de cobre

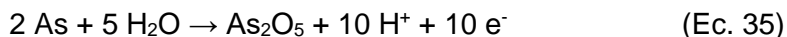
En este primer apartado de resultados, se ha procedido al cálculo termodinámico de distribución de especies de las principales impurezas (As, Sb, Fe y Bi) presentes en el electrolito de cobre. A continuación, se han desarrollado procedimientos para la especiación de aquellas impurezas con distintos estados de oxidación (As, Sb y Fe), y la determinación de su contenido total. Por último, se ha estudiado la estabilidad en el electrolito industrial de cobre de estas tres impurezas. Para abordar este estudio se ha considerado los siguientes parámetros: la dilución del electrolito con agua, la adición de HCl previa dilución para la conservación de las muestras de electrolito y el control de la temperatura durante el almacenamiento de la muestra.

1.1. Cálculo termodinámico de distribución de especies de As, Sb, Fe y Bi en el electrolito

El conocimiento de la estabilidad de las especies iónicas y no iónicas en disoluciones acuosas es fundamental para comprender los problemas de corrosión, disolución, lixiviación y precipitación. Esta información se puede mostrar gráficamente en diagramas Eh-pH. Estos diagramas tienen en cuenta los equilibrios electroquímicos y definen el dominio de estabilidad para el electrolito, el metal y los compuestos relacionados como óxidos, hidróxidos e hidruros, en función del potencial de hidrógeno (pH) y el potencial electroquímico (Eh), con referencia al electrodo estándar de hidrógeno o de Ag/AgCl. En este estudio se ha empleado el programa informático HSC *Chemistry* 8.0, que ofrece diversos módulos para estudiar los efectos de diferentes variables en el sistema químico en equilibrio. Se ha empleado el módulo EpH de este software para calcular las posibles especies de As, Sb, Fe y Bi presentes en el electrolito de refinado de cobre. Para el caso concreto del electrolito de Atlantic Copper, debe tenerse en cuenta que su pH es inferior a 1 y presenta un potencial redox sobre 0.3 V (medido frente a un electrodo de Ag/AgCl).

En primer lugar, en el caso del As, el comportamiento termodinámico del sistema As-H₂O se representa con el diagrama Eh-pH a 65 °C en la **Figura 32**. En este sistema se muestra que el As metálico es termodinámicamente estable en disoluciones acuosas libres de agentes oxidantes a través de todo el rango de potencial de hidrógeno (pH). El As se encuentra presente en dos estados de oxidación As(III) y As(V), y los óxidos estables son el óxido arsenioso (As₂O₃) y el óxido arsénico (As₂O₅) (Ec. 34 y 35) (Pourbaix, 1974).





El As_2O_3 es un óxido anfotérico y sus especies en disolución se encuentran como ácido arsenioso (HAsO_2), en el rango de pH de 1-8 y como ion arsenito (AsO_2^-) (Ec. 36 y 37), esta última es la especie predominante para pH mayores de 8. Según el diagrama de Pourbaix, 1974 descrito anteriormente (apartado 6.3.2 de la introducción), también se podría encontrar como ion arsenil (AsO^+) para valores de pH menores de 0, aunque no aparece en la **Figura 34** ya que el programa informático está limitado para valores de pH entre 0 y 14.



El As_2O_3 y las disoluciones arseniosas se pueden oxidar en todo el rango de pH una vez que los potenciales se elevan, en especies como el ácido arsénico, H_3AsO_4 o sus iones individuales H_2AsO_4^- (mono-ortoarsenato), HAsO_4^{2-} (di-ortoarsenato) y AsO_4^{3-} (tri-ortoarsenato) (Ec. 38-42).

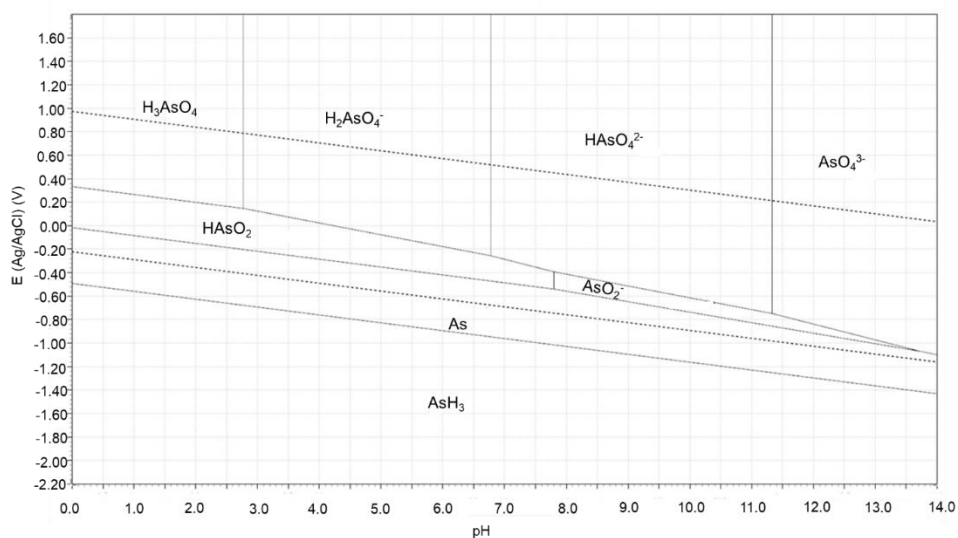
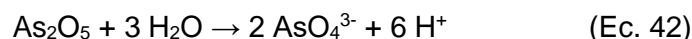
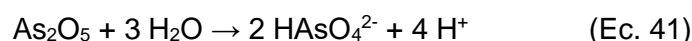
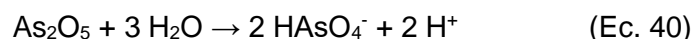
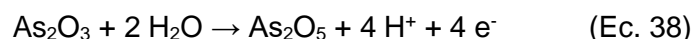
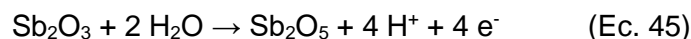
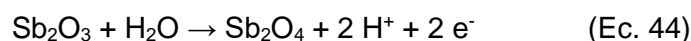
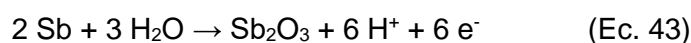


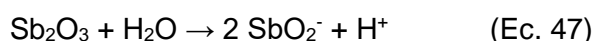
Figura 34. Diagrama Eh-pH para el sistema As- H_2O a 65 °C mediante HSC Chemistry 8.0.

A partir del diagrama de la **Figura 34**, se obtiene que el As(V) debe ser la especie mayoritaria en el electrolito de cobre de Atlantic Copper ($\text{pH} < 1$, $\text{Eh} = 0.3\text{V}$) respecto a As(III), que corresponden a las especies químicas H_3AsO_4 y HASO_2 .

En el caso del Sb, el diagrama Eh-pH a 65°C del sistema Sb- H_2O (**Figura 35**) muestra que el Sb es estable en todo el rango de pH e inestable a potenciales ligeramente elevados. El Sb se encuentra presente en dos estados de oxidación Sb(III) y Sb(V). Los óxidos más estables son el trióxido de Sb (Sb_2O_3) y el pentóxido de Sb (Sb_2O_5) (Ec. 43 y 45). En el diagrama Eh-pH también aparece el tetraóxido de Sb (Sb_2O_4) (Ec. 44), aunque esta especie es inestable ya que se descompone con rapidez en una mezcla de compuestos trivalentes (HSbO_2) y pentavalentes (SbO_3^-).



El Sb_2O_3 es de naturaleza anfótera. En medios muy ácidos, desde pH de -2 a +1 se disuelve como ion antimonil (SbO^+), el cual no aparece en el diagrama debido a que el programa de software solo permite valores de pH mayores de 0. En disoluciones con pH desde 0 hasta 14, la solubilidad de Sb_2O_3 es independiente del pH, indicando la formación de una sustancia no disociada como el ácido antimonioso (HSbO_2) (Ec. 46). Según Pourbaix, 1974, en disoluciones más alcalinas, el óxido se disuelve como ion antimonito (SbO_2^-) (Ec. 47).



Estos compuestos pueden ser oxidados a cationes antimónicos (SbO_2^+), pentóxido (Sb_2O_5) y aniones antimonatos (SbO_3^-). El Sb_2O_5 y los antimonatos son estables en todo el rango de pH. El Sb_2O_5 es soluble en disoluciones acuosas alcalinas, formándose el SbO_3^- (Ec. 48), mientras que en disoluciones muy ácidas se forma el SbO_2^+ (Pourbaix, 1974). Generalmente, el trióxido se oxida directamente a pentóxido de Sb.



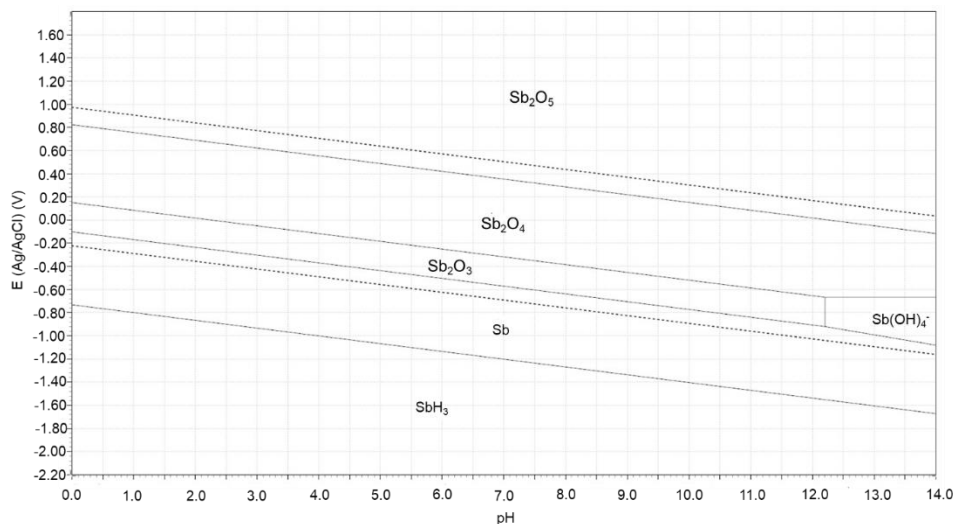


Figura 35. Diagrama Eh-pH para el sistema Sb-H₂O a 65 °C mediante HSC *Chemistry* 8.0.

Por lo tanto, el antimonio en el electrolito de cobre de Atlantic Copper debe encontrarse tanto en forma de Sb(III) como de Sb(V), que se corresponden a las especies químicas HSbO₂ y SbO₃⁻, respectivamente.

Con respecto al diagrama Eh-pH del sistema Fe-H₂O a 65 °C (**Figura 36**), el Fe se encuentra presente en dos estados de oxidación Fe(II) y Fe(III). Según el diagrama obtenido, el Fe está en disolución en forma de iones libres como Fe²⁺ y Fe³⁺ en medios muy ácidos. Por otro lado, a pH alcalinos predominan Fe, Fe₃O₄ y Fe₂O₃. Por ello, en el electrolito de cobre de Atlantic Copper, según su pH y Eh, el estado de oxidación mayoritario debe ser Fe(II) frente a Fe(III).

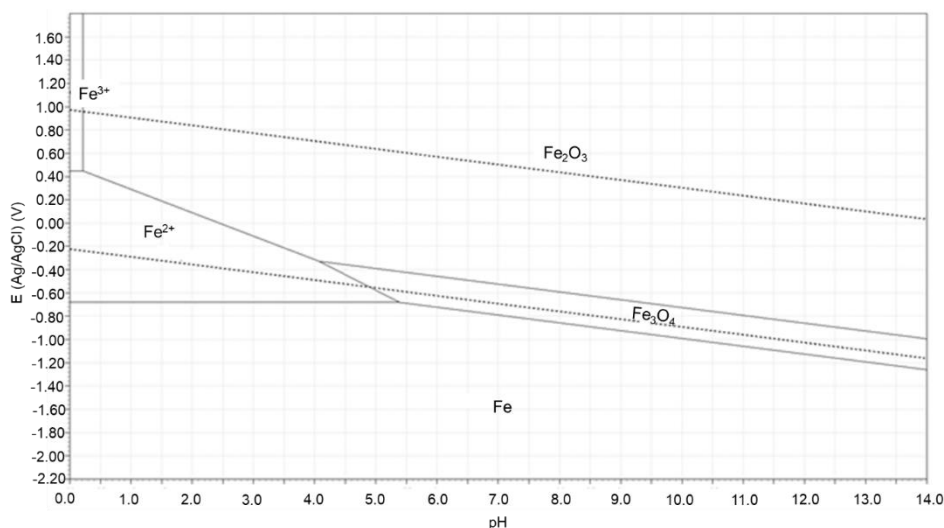


Figura 36. Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-H₂O a 65 °C mediante HSC *Chemistry* 8.0.

Finalmente, el diagrama Eh-pH de Bi-H₂O (**Figura 37**) muestra que el Bi es estable en todo el rango de pH en presencia de H₂O o disoluciones acuosas libre de agentes oxidantes. El Bi se encuentra siempre en estado de oxidación trivalente Bi(III). Dependiendo del pH, el Bi puede ser oxidado al catión bismutoso (Bi³⁺), cationes bismutilos (BiOH²⁺ y BiO⁺) y el óxido de Bi (Bi₂O₃).

El Bi₂O₃ se forma por la oxidación controlada de Bi. Este compuesto es estable en presencia de H₂O y más en disoluciones acuosas neutras y alcalinas. Además, el Bi puede disolverse fácilmente en disoluciones ácidas para dar lugar a iones en los que el Bi está en forma trivalente. El Bi nunca se disuelve al estado pentavalente en medio ácido. Por lo tanto, a partir del diagrama Eh-pH obtenido se deduce que en el electrolito de cobre de Atlantic Copper, debido a su alta acidez y de acuerdo con su potencial químico, el Bi debe encontrarse como ion libre Bi³⁺.

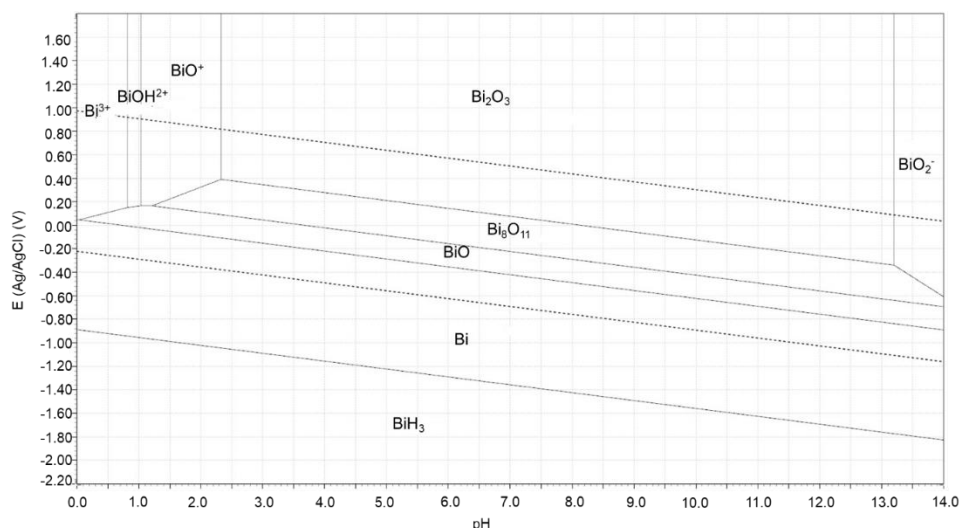


Figura 37. Diagrama Eh-pH para el sistema Bi-H₂O a 65 °C mediante HSC Chemistry 8.0.

1.2. Desarrollo de procedimiento para la especiación de As, Sb y Fe

1.2.1. Especiación de As mediante HPLC-HG-AFS

La especiación de As se realizó mediante el acoplamiento HPLC-HG-AFS (**Figura 38**). Las especies de As fueron separadas mediante un procedimiento cromatográfico, seguida de una etapa de derivatización como es la generación de hidruros, que permite aumentar la sensibilidad y separar los analitos de las impurezas de la matriz de la muestra.



Figura 38. Acoplamiento HPLC-HG-AFS especiación de As y Sb.

Para la separación cromatográfica se empleó una bomba cuaternaria con desgasificador de la fase móvil, equipada con una columna de intercambio aniónico fuerte y una válvula de inyección manual de seis vías con un bucle de 200 μL . La fase móvil optimizada fue una disolución acuosa de 25 mmol L^{-1} de $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ (pH 5.8) con un caudal de 1 mL min^{-1} . El orden de elución de los compuestos de As es As(III) y As(V) (**Figura 39**), siendo los tiempos de retención de 1.4 y 5.2 minutos, respectivamente.

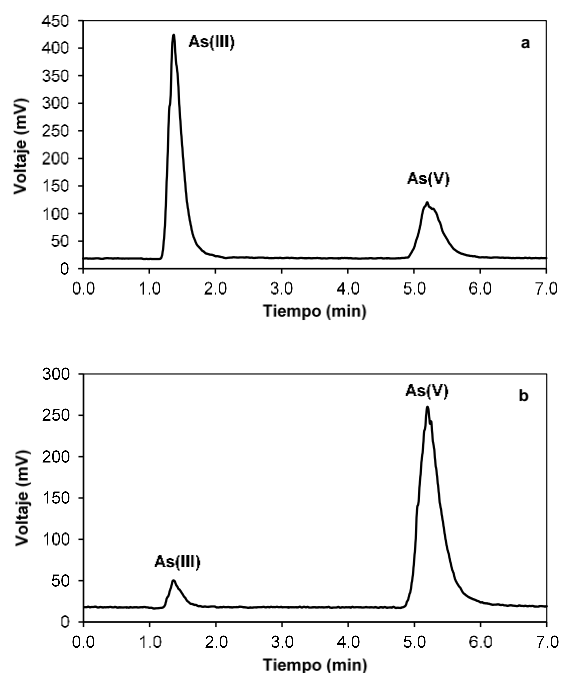


Figura 39. a) Cromatograma del patrón de calibración de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, y b) cromatograma de las especies de As en el electrolito de cobre.

La derivatización posterior a la columna para la generación de hidruros se logra agregando disoluciones de NaBH_4 al 1.5% (p/v) estabilizado con NaOH al 1% (p/v) y HCl 4 mol L^{-1} por medio de una bomba peristáltica a un caudal de 1 mL min^{-1} . Los hidruros volátiles se transportan al separador gas-líquido, utilizando argón como gas portador. Se añade H_2 a un caudal de 60 mL min^{-1} en el separador gas-líquido, con el fin de estabilizar la llama del detector AFS. Además, es necesario eliminar el vapor de agua en la corriente de gases que llega hasta la llama, ya que éste enfría la temperatura de la llama y disminuye la eficacia de atomización, incrementando el ruido de la señal de la línea base. El secado de los gases se realiza con una membrana higroscópica tubular, por cuyo interior circula la corriente gaseosa a secar y por el exterior, y en contra corriente, un flujo de aire de 2 L min^{-1} .

La fase gaseosa que transporta los hidruros de As llega finalmente al detector de AFS, que emplea como fuente de radiación una lámpara de cátodo hueco de descarga extra operada a 27.5 y 34.9 mA, que suministra una radiación más intensa que las habituales lámparas de cátodo hueco (HCL). Al tratarse de un instrumento no dispersivo, toda la radiación fluorescente característica del As atraviesa un filtro colocado a 90° respecto de la fuente de radiación que transmite la radiación con las longitudes de onda de características de As (188.0, 193.7, 197.3 nm). La radiación es posteriormente transducida en una corriente eléctrica en un tubo fotomultiplicador que es procesada en un ordenador equipado con un convertidor analógico-digital.

Antes de su análisis mediante HPLC-HG-AFS, las muestras de electrolito fueron diluidas para la determinación de las especies de As. Se realizó una primera dilución de 50 veces con agua Milli-Q (1:50 mL) y se realizó una segunda dilución 0.1:100 mL.

1.2.2. Especiación de Sb mediante HPLC-HG-AFS

Las especies de Sb se determinaron usando un acoplamiento HPLC-HG-AFS similar al empleado para las especies de As. Para separar Sb(III) y Sb(V), se utilizó una columna Hamilton PRP-X100 (100 mm x 4,1 mm, tamaño de partícula de $10 \mu\text{m}$). La separación de estos compuestos se logra utilizando una disolución acuosa de 0.2 mol L^{-1} de tartrato de amonio a pH 5, ajustado con HCl. El caudal de la fase móvil a través de la columna es de 0.8 mL min^{-1} . El orden de elución de los compuestos de Sb es Sb(V) y Sb(III) (**Figura 40**), siendo los tiempos de retención de 1.5 y 5.5 minutos, respectivamente. La generación de hidruros se logra mediante la adición de 1% (p/v) de NaBH_4 (estabilizado con 0.5% (p/v) de NaOH) y una disolución de 1.5 mol L^{-1} de HCl, ambos a un flujo de 1 mL min^{-1} . El instrumento estaba equipado con una lámpara de cátodo hueco de descarga extra para Sb. La radiación fluorescente característica del Sb atraviesa un filtro colocado a 90° respecto de la fuente de radiación que transmite la radiación con longitudes de onda de 206.8 y 217.6 nm (Sayago et al., 2000).

Antes de su análisis mediante HPLC-HG-AFS, las muestras de electrolito fueron diluidas 50 veces con agua Milli-Q (1:50 mL) y se diluyeron una segunda vez (0.125:0.25 mL) empleando una disolución de tartrato amónico 0.2 mol L^{-1} .

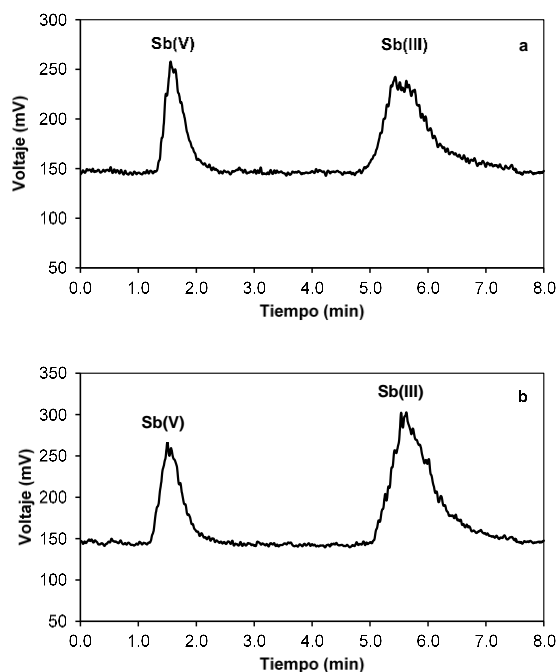


Figura 40. a) Cromatograma del patrón de calibración de $20 \mu\text{g L}^{-1}$, y b) cromatograma de las especies de Sb en el electrolito de cobre.

1.2.3. Especiación de Fe mediante colorimetría

Para la determinación de las especies de Fe en el electrolito se midió la absorbancia del complejo rojo-naranja Fe(II)-fenantrolina formado, usando un espectrofotómetro (**Figura 41**). Para las medidas de absorbancia se selecciona la longitud de onda de 510 nm, que corresponde al máximo de absorción del complejo formado (Rice et al., 2012). El procedimiento para la determinación de Fe(II) consiste en añadir 1 mL de disolución tampón y 1 mL de disolución de fenantrolina a 0.1 mL de electrolito en un bote de polietileno como recipiente. La determinación del contenido total de hierro (Fe_{total}) se logra añadiendo 1 mL de disolución tampón, 1 mL de disolución de fenantrolina y 1 mL de disolución de clorhidrato de hidroxilamina a 0.1 mL de muestra de electrolito empleando un bote de polietileno como recipiente. Todas las medidas de absorbancia se midieron en una cubeta de 1 cm. El Fe(III) se determinó indirectamente por la diferencia entre el Fe_{total} y el contenido de Fe(II). Para la determinación el Fe(II) y el Fe_{total} , las muestras de electrolito fueron diluidas 50 veces con agua Milli-Q (1:50 mL) y posteriormente se diluyeron en una proporción 0.2:2 mL para el Fe(II) y una dilución 0.2:3 mL para el Fe_{total} .



Figura 41. Espectrofotómetro para especiación de hierro y patrones de calibración.

1.3. Determinación del contenido total de As, Sb y Fe mediante ICP-AES

Las concentraciones totales de As, Sb y Fe en el electrolito se determinaron mediante ICP-AES (**Figura 42**), bajo las condiciones instrumentales mostradas en la **Tabla 8**. La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Las longitudes de onda utilizadas para la determinación de As, Sb y Fe son 193.69, 217.53 y 259.94 nm, respectivamente. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico que la dispersa en sus distintas longitudes de onda. A continuación, un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando ésta con la concentración de cada elemento en la muestra. Los rangos de calibración para As, Sb y Fe son 50-200, 1-30 and 1-100 mg L⁻¹, respectivamente. Todas las disoluciones de calibración fueron preparadas en HNO₃ 2% (v/v), empleándose itrio como patrón interno a una concentración de 2 mg L⁻¹.



Figura 42. Plasma de acoplamiento inductivo-espectrometría de emisión atómica (ICP-AES).

1.4. Tratamiento de muestra para el estudio de estabilidad

Las muestras de electrolito de cobre fueron proporcionadas por Atlantic Copper SLU (**Figura 43**). Los principales componentes químicos del electrolito son 45-50 g L⁻¹ Cu, 170-180 g L⁻¹ H₂SO₄ y 8.5-14 g L⁻¹ Ni. Las principales impurezas presentes en altas concentraciones son 8.3-8.9 g L⁻¹ As, 0.87-0.99 g L⁻¹ Fe y 0.30 g L⁻¹ Sb.



Figura 43. Electrolito de cobre sin diluir (izquierda) y diluido (derecha).

Para estudiar la estabilidad de las especies de Sb, Fe y As en las muestras se estudiaron diferentes condiciones de conservación (**Tabla 14**) incluyendo su dilución, acidez, temperatura y el tiempo de conservación.

Respecto a la dilución, se consideraron muestras sin diluir y muestras diluidas 50 veces. A su vez, se consideró la acidificación con HCl o no acidificación de las muestras diluidas. Este factor de dilución y la acidificación con HCl corresponden al procedimiento habitual para su posterior análisis mediante ICP-AES en el laboratorio de Atlantic Copper. Para la dilución de la muestra, se tomaron 5 mL de electrolito y se le añadió agua Milli-Q hasta un volumen final de 250 mL. Además, en el caso de las muestras diluidas y acidificadas, se les adicionó 20 mL de HCl al 35% (p/v) antes de la dilución con agua Milli-Q a 250 mL.

Se seleccionaron temperaturas de almacenamiento de 65 °C (temperatura de las condiciones de trabajo durante el proceso de electrorrefino) y temperatura ambiente del laboratorio (21-22 °C) para las muestras sin diluir. Para las muestras diluidas, con o sin adición de HCl, las temperaturas de almacenamiento fueron de 4 °C y temperatura ambiente. Se prepararon y midieron muestras duplicadas para todas las condiciones. Las disoluciones se analizaron durante un período de almacenamiento de 28 días.

Tabla 14. Resumen de los parámetros considerados en el estudio de estabilidad de las especies As, Sb y Fe en el electrolito.

	<i>Dilución</i>	<i>Acidificación</i>	<i>Temperatura</i>
<i>Electrolito de cobre</i>	Diluido (1:50)	Sin adición HCl	4 °C
			Temp. ambiente
		Con adición HCl	4 °C
			Temp. ambiente
	No diluido	Sin adición HCl	65 °C
			Temp. ambiente

1.5. Validación de los métodos de análisis

Los parámetros establecidos para la validación de los métodos analíticos fueron la linealidad, la precisión y los límites de detección y cuantificación.

1.5.1. Linealidad

La linealidad de un procedimiento analítico es su capacidad (dentro de un rango dado) para obtener resultados de prueba que son directamente proporcionales a la concentración (cantidad) de analito en la muestra. La linealidad debe evaluarse mediante la inspección visual de un gráfico de señales en función de la concentración o el contenido de analito. Si existe una relación lineal, los resultados de las pruebas deben evaluarse mediante métodos estadísticos apropiados como el cálculo de una línea de regresión mediante el método de mínimos cuadrados. En la gráfica debe incluirse el coeficiente de correlación y la pendiente de la línea de regresión (Miller y Miller, 2010).

1.5.2. Precisión

La precisión indica el grado de concordancia entre los resultados al aplicar el mismo procedimiento experimental repetidas veces, efectuado sobre la misma muestra bajo condiciones constantes establecidas. La precisión de un procedimiento analítico suele expresarse como desviación estándar relativa (RSD) de los (Miller y Miller, 2010). La precisión depende de la concentración y debe medirse con concentraciones diferentes dentro del rango aceptado, normalmente en la parte baja y alta de éste.

$$\text{desviación estándar relativa (RSD)} = \frac{s}{x} 100 \quad (\text{Ec. 49})$$

donde s es la desviación estándar y x es la media aritmética.

La precisión puede considerarse en dos niveles: repetibilidad y reproducibilidad. La repetibilidad estudia la variabilidad del método efectuando una serie de análisis sobre la misma muestra en las mismas condiciones operativas (por un mismo analista, con los mismos equipos y reactivos, en un mismo laboratorio y en un periodo de tiempo corto). Por otro lado, la reproducibilidad expresa la precisión en días distintos, pudiendo variar condiciones tales como el equipo, reactivos o analistas (Miller y Miller, 2010).

1.5.3. Límites de detección y cuantificación

Se puede definir el límite de detección (LD) de un método analítico como la mínima cantidad de analito presente en la muestra que origina una señal distinguible de la que produce el blanco. Se expresa matemáticamente como aquella concentración cuya señal en el instrumento es igual a la media de las señales del blanco (y_B) más el triple de la desviación estándar del blanco (s_B) (Miller y Miller, 2010).

$$y_{LD} = y_B + 3s_B \quad (\text{Ec. 50})$$

Cuando la media de las señales del blanco no se distingue del ruido del fondo, el LD se considera como el triple de la desviación estándar de la recta de calibrado ($s_{y/x}$) dividida por la pendiente de esta recta (σ).

$$LD = 3s_{y/x} / \sigma \quad (\text{Ec. 51})$$

La desviación estándar de la regresión se calcula a partir de la ecuación:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (\text{Ec. 52})$$

donde y_i es la señal analítica experimental obtenida para cada valor de concentración, \hat{y}_i es el valor de la señal calculada en la recta de regresión correspondiente a la concentración c_i , y n es el número total de puntos usados para el cálculo de la recta de calibrado.

El límite de cuantificación (LQ) es la cantidad más pequeña del analito en una muestra que se puede cuantificar. El LQ se expresa como aquella concentración de analito que produce una señal igual a la media de las señales del blanco más diez veces la desviación estándar de las

mismas ($y_{LQ} = y_B + 10s_B$). El LQ se considera como el triple de la desviación estándar de la recta de calibrado ($s_{y/x}$) dividida por la pendiente de esta recta (σ) (Miller y Miller, 2010).

$$LQ = 10s_{y/x} / \sigma \quad (\text{Ec. 53})$$

1.5.4. Resultados de validación de los métodos analíticos

El estudio de linealidad se realizó preparando la recta de calibración con el rango de concentraciones comprendido entre 10-150 $\mu\text{g L}^{-1}$ para As, 5-20 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Sb mediante HPLC-HG-AFS, 0.2-5 mg L^{-1} para Fe mediante colorimetría, 20-200 mg L^{-1} para As y 0.5- 5 mg L^{-1} para Sb mediante ICP-AES. Con los datos obtenidos calculamos el valor del coeficiente de correlación (r^2) y la ecuación de la recta de cada elemento (**Figura 44, 45, 46 y 47**).

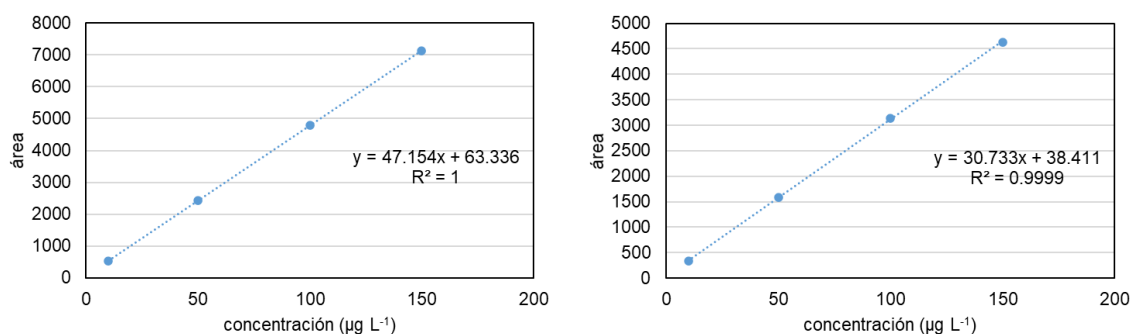


Figura 44. Recta de calibración de As(III) (izquierda) y As(V) (derecha) mediante HPLC-HG-AFS.

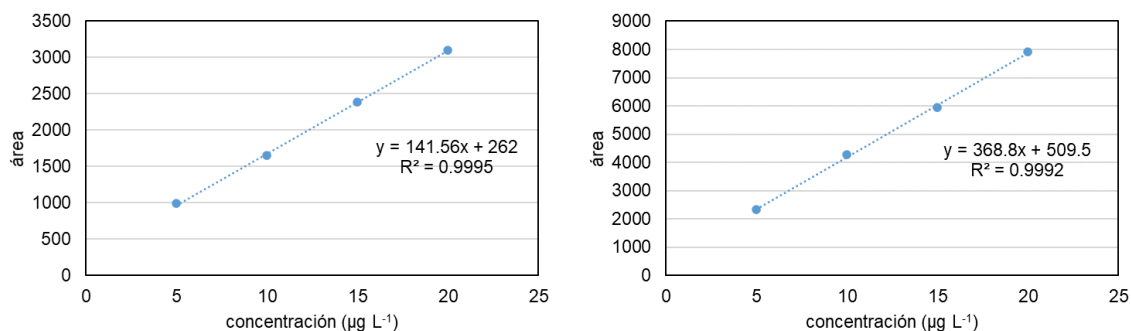


Figura 45. Recta de calibración de Sb(III) (izquierda) y Sb(V) (derecha) mediante HPLC-HG-AFS.

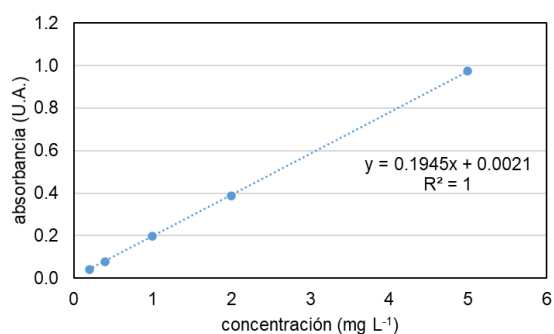


Figura 46. Recta de calibración de Fe mediante colorimetría.

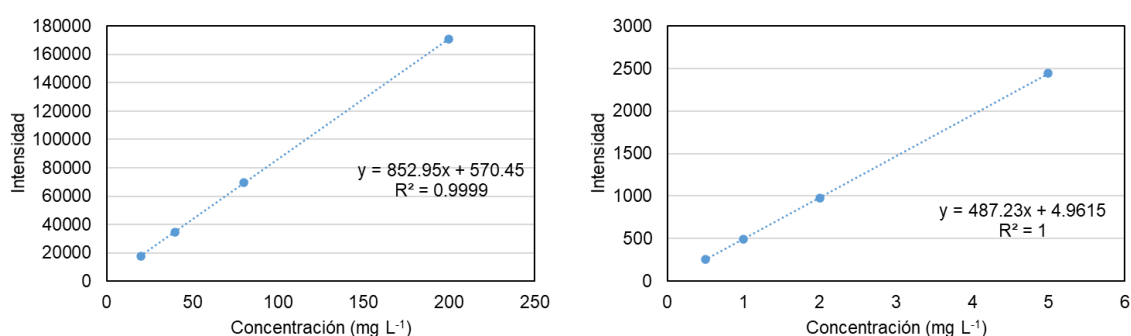


Figura 47. Recta de calibración de As (izquierda) y Sb(derecha) mediante ICP-AES.

En cuanto a la precisión, se estudió tanto la repetibilidad como la reproducibilidad de ambos métodos. Para estudiar la repetibilidad, se prepararon y analizaron cinco réplicas de las concentraciones bajas y altas de la recta de calibrado de cada elemento y de una muestra de electrolito, el mismo día y con los mismos reactivos. Para el estudio de reproducibilidad, se analizó la muestra cinco veces, pero en este caso en días diferentes y no consecutivos. Los resultados expresados como % de RSD están resumidos en las **Tablas 15-18**.

Tabla 15. Parámetros de validación del método HPLC-HG-AFS para la determinación de As. Repetibilidad y reproducibilidad correspondientes a las áreas (mV·s) de los picos cromatográficos expresados por media \pm sd (n=5). Límites de detección y cuantificación y rango de calibración expresados en $\mu\text{g L}^{-1}$.

	<i>Repetibilidad</i>		<i>Reproducibilidad</i>	
	media \pm sd		media \pm sd	
	%RSD		%RSD	
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
<i>Patrón baja concentración (10 $\mu\text{g L}^{-1}$)</i>	436 \pm 12	366 \pm 14	489 \pm 54	387 \pm 25
	2.8	3.8	11.0	6.5
<i>Patrón alta concentración (150 $\mu\text{g L}^{-1}$)</i>	6339 \pm 62	4871 \pm 120	7238 \pm 880	5580 \pm 863
	1.0	2.5	12.2	15.5
<i>Muestra electrolito industrial</i>	363 \pm 7.2	3906 \pm 93	392 \pm 35	4353 \pm 456
	2.0	2.4	8.9	10.5
		As(III)		As(V)
<i>LD</i>		2.4		2.7
<i>LQ</i>		8.0		8.9
<i>Rango de calibración</i>		10-150		10-150
<i>Coeficiente de correlación (r^2)</i>		1.0000		0.9999

Tabla 16. Parámetros de validación del método HPLC-HG-AFS para la determinación de Sb. Repetibilidad y reproducibilidad correspondientes a las áreas (mV·s) de los picos cromatográficos expresados por media \pm sd (n=5). Límites de detección y cuantificación y rango de calibración expresados en $\mu\text{g L}^{-1}$.

	<i>Repetibilidad</i>		<i>Reproducibilidad</i>	
	media \pm sd		media \pm sd	
	%RSD		%RSD	
	Sb(III)	Sb(V)	Sb(III)	Sb(V)
<i>Patrón baja concentración (5 $\mu\text{g L}^{-1}$)</i>	971 \pm 46	2314 \pm 157	977 \pm 44	2281 \pm 149
	4.7	6.8	4.5	6.5
<i>Patrón alta concentración (20 $\mu\text{g L}^{-1}$)</i>	2974 \pm 117	7957 \pm 184	3297 \pm 391	8076 \pm 236
	3.9	2.3	12.0	2.9
<i>Muestra electrolito industrial</i>	1731 \pm 68	4525 \pm 157	1881 \pm 112	4730 \pm 265
	3.9	3.5	6.0	5.6
		Sb(III)		Sb(V)
<i>LD</i>		0.5		0.7
<i>LQ</i>		1.8		2.3
<i>Rango de calibración</i>		5-20		5-20
<i>Coeficiente de correlación (r^2)</i>		0.9995		0.9992

Tabla 17. Parámetros de validación del método de colorimetría para la determinación de Fe. Repetibilidad y reproducibilidad correspondientes a las absorbancias (U.A.) expresados por media \pm sd (n=5). Límites de detección y cuantificación y rango de calibración expresados en mg L⁻¹.

	<i>Repetibilidad</i>	<i>Reproducibilidad</i>
	media \pm sd %RSD	media \pm sd %RSD
<i>Patrón baja concentración (0.2 mg L⁻¹)</i>	0.045 \pm 0.002 4.4	0.047 \pm 0.002 4.3
<i>Patrón alta concentración (5 mg L⁻¹)</i>	1.016 \pm 0.009 0.9	1.000 \pm 0.013 1.3
<i>Muestra electrolito industrial</i>	0.234 \pm 0.003 1.3	0.236 \pm 0.009 3.8
<i>LD</i>		0.03
<i>LQ</i>		0.11
<i>Rango de calibración</i>		0.2-5
<i>Coefficiente de correlación (r²)</i>		1

Tabla 18. Parámetros de validación del método ICP-AES para la determinación del contenido total de As y Sb. Repetibilidad y reproducibilidad correspondientes a las intensidades de los elementos expresados por media \pm sd (n=5). Límites de detección y cuantificación y rango de calibración expresados en mg L⁻¹.

	<i>Repetibilidad</i>		<i>Reproducibilidad</i>	
	media \pm sd %RSD		media \pm sd %RSD	
	As	Sb	As	Sb
<i>Patrón baja concentración ^a</i>	17335 \pm 41 0.2	249 \pm 1.4 0.5	16070 \pm 1137 7.1	236 \pm 11.6 4.9
<i>Patrón alta concentración ^b</i>	171374 \pm 209 0.1	2443 \pm 4.8 0.2	159407 \pm 10895 6.8	2308 \pm 129 5.6
<i>Muestra</i>	121106 \pm 284 0.2	2481 \pm 8.0 0.3	113172 \pm 8036 7.1	2381 \pm 136 5.7
<i>LD</i>		As 2.4		Sb 0.03
<i>LQ</i>		7.9		0.10
<i>Rango de calibración</i>		20-200		0.5-5
<i>Coefficiente de correlación (r²)</i>		0.9999		1

^a 20 mg L⁻¹ para As y 0.5 mg L⁻¹ para Sb

^b 200 mg L⁻¹ para As y 5 mg L⁻¹ para Sb

1.6. Estabilidad de las especies de Sb en el electrolito de cobre

Los resultados de la especiación de Sb utilizando muestras de electrolito de cobre diluido y sin acidificar almacenadas a temperatura ambiente y a 4 °C, indicaron que el Sb(III) fue la especie predominante frente al Sb(V) (0.17 g L⁻¹ de Sb(III) y 0.13 g L⁻¹ de Sb(V) inicialmente). En las muestras almacenadas a temperatura ambiente, se observó una oxidación parcial de Sb(III) a Sb(V) desde el inicio del estudio de estabilidad hasta que alcanzó un equilibrio después de 5 días (**Figura 48**), disminuyendo la concentración de Sb(III) hasta 0.14 g L⁻¹, mientras que la concentración de Sb(V) aumentó a 0.16 g L⁻¹. Estas concentraciones se mantuvieron estables hasta el final de la experiencia (día 28). Para las muestras almacenadas a 4 °C se obtuvieron los mismos resultados que a temperatura ambiente, tanto en la oxidación del Sb(III) como en la estabilidad temporal de ambas especies, por lo que estos resultados no se han representados gráficamente.

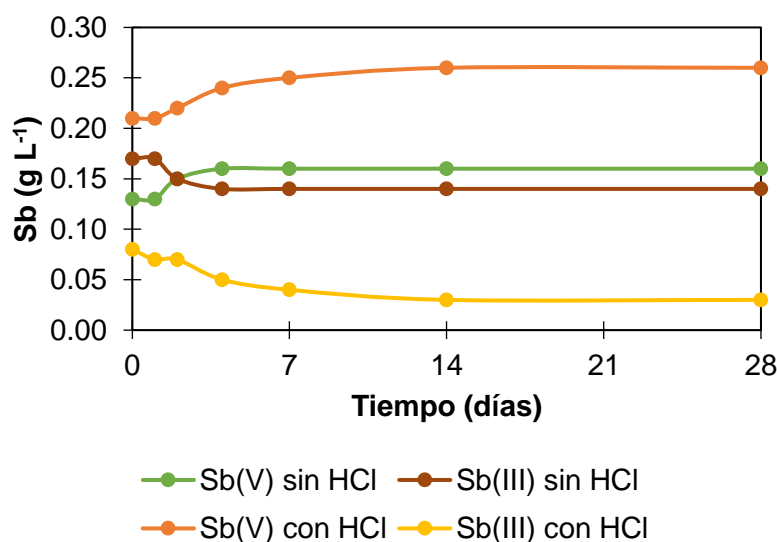


Figura 48. Estabilidad de las especies de Sb en el electrolito de cobre diluido con y sin adición de HCl a temperatura ambiente.

La oxidación parcial de Sb(III) a Sb(V) observada parece ser una tendencia común en muestras acuosas (Ellwood y Maher, 2002; Cabon y Madec, 2004; De Gregori et al., 2005). A pesar de la rápida oxidación de Sb(III), el contenido total de Sb se mantuvo constante durante los 28 días de estudio. No se encontraron diferencias significativas en el contenido total de Sb como suma de las especies de Sb(III) y Sb(V) obtenido por análisis de especiación y el análisis mediante ICP-AES, que fue de 0.29-0.30 g L⁻¹. La estabilidad del contenido total de Sb ha sido observada también en otro tipo de muestras acuosas, como el agua de estuario, en las que la concentración de Sb no varió en varios meses (Andreae, 1983).

En la **Figura 48** también puede verse que la acidificación con HCl de las muestras diluidas alteró significativamente la distribución inicial de las especies de Sb, provocando una

oxidación apreciable de Sb(III). La adición de HCl provocó un aumento de la concentración de Sb(V) de 0.13 a 0.21 g L⁻¹ y una disminución de Sb(III) de 0.17 a 0.08 g L⁻¹ en el día 0, respectivamente. Esto no es esperable a priori ya que el HCl no es un ácido con carácter oxidante. Esta oxidación continuó hasta el día 14 en el cual las concentraciones de Sb(III) fue de 0.03 g L⁻¹ y de Sb(V) fue de 0.26 g L⁻¹. Después de 28 días, se alcanzó un equilibrio a medida que la oxidación del Sb(III) continuó.

El cambio en las condiciones oxidantes provocado por la acidificación con HCl se evaluó midiendo el potencial redox de la disolución a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de platino y un electrodo de referencia Ag/AgCl conectado a un medidor de pH/mV digital (**Figura 49**). Los resultados obtenidos (**Figura 50**) muestran que el potencial redox del electrolito diluido sin HCl fue inicialmente de 390 mV, aumentando a 410 mV cuando se le añade HCl (día 0). En ambos casos el potencial de la disolución aumentó durante los siguientes 14 días, alcanzando un valor estable de 465 mV sin adición de HCl y 475 mV con adición de HCl.



Figura 49. Medidor de pH/mV.

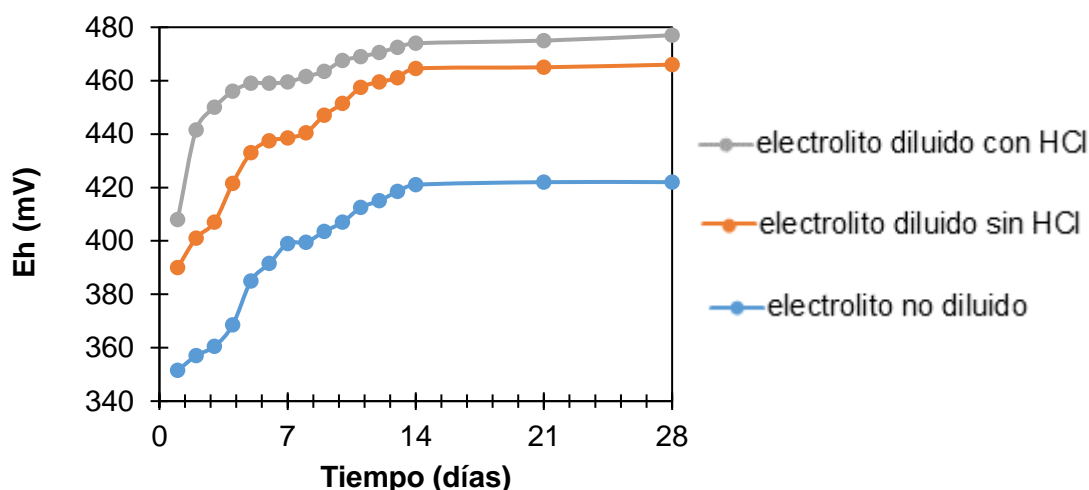


Figura 50. Evolución del potencial redox (mV) del electrolito de cobre diluido y sin diluir a temperatura ambiente durante el período de estudio.

El almacenamiento de las muestras de electrolito diluidas a temperatura ambiente o a 4 °C no influyó en los estados de oxidación de las especies de Sb durante el período de estudio. Por lo tanto, no se justifica la refrigeración de muestras diluidas.

Por otro lado, se realizó un análisis de especiación de Sb en muestras de electrolito de cobre sin diluir, sin acidificar con HCl y almacenadas a temperatura ambiente. La especie mayoritaria detectada en la muestra de electrolito de cobre empleada en esta experiencia fue Sb(III) con una concentración inicial de 0.20 g L⁻¹, mientras que la especie minoritaria fue Sb(V) con una concentración de 0.10 g L⁻¹ (**Figura 51**).

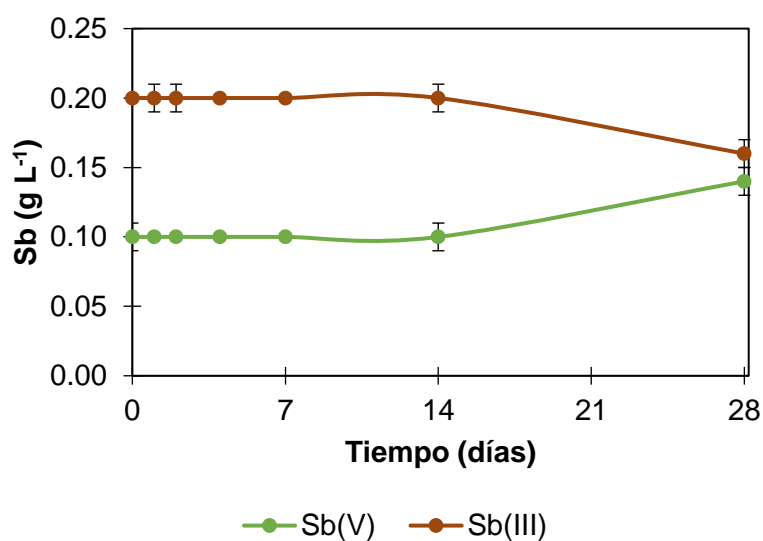


Figura 51. Estabilidad de las especies de Sb en el electrolito de cobre sin diluir a temperatura ambiente y a 65 °C.

Las concentraciones de ambas especies de Sb se mantuvieron estables durante los primeros 14 días. Posteriormente, se produjo la oxidación de Sb(III) a Sb(V) hasta el final del período de estudio. Cuando se incrementó la temperatura a 65 °C, no se observó diferencia entre los resultados obtenidos respecto a la temperatura ambiente, ya que las concentraciones fueron similares durante los 28 días de estudio. Además, las temperaturas de almacenamiento no afectaron la tasa de oxidación de Sb(III).

Si se compara la medida del potencial redox del electrolito sin diluir con el electrolito diluido (**Figura 50**), el potencial inicial de la muestra sin diluir (351.5 mV) es apreciablemente menor que en las muestras diluidas (390 mV sin HCl y 408 mV con HCl). Después de 28 días el potencial del electrolito sin diluir aumentó hasta 422 mV, siendo este valor inferior al potencial de las muestras diluidas (466 mV y 477 mV). Esto confirma que el electrolito sin diluir presenta unas condiciones menos oxidantes que el electrolito diluido.

Estos resultados indican que el análisis de especiación de Sb en el electrolito sin diluir y sin acidificar con HCl se debe realizar durante los primeros 14 días después de la toma de muestra, pudiéndose almacenarse la muestra a temperatura ambiente.

1.7. Estabilidad de las especies de Fe en el electrolito de cobre

El análisis de especiación de Fe en las muestras diluidas indicó que la mayor parte del Fe se encuentra en su estado de oxidación reducido. Además, en estas muestras tiene lugar la oxidación de Fe(II) de manera constante durante todo el período de estudio (**Figura 52**). En las muestras que fueron diluidas, no acidificadas y almacenadas a temperatura ambiente, la concentración de Fe(II) disminuyó de 0.83 g L⁻¹ a 0.66 g L⁻¹ después de 28 días, con el correspondiente aumento de Fe(III) de 0.05 g L⁻¹ a 0.22 g L⁻¹.

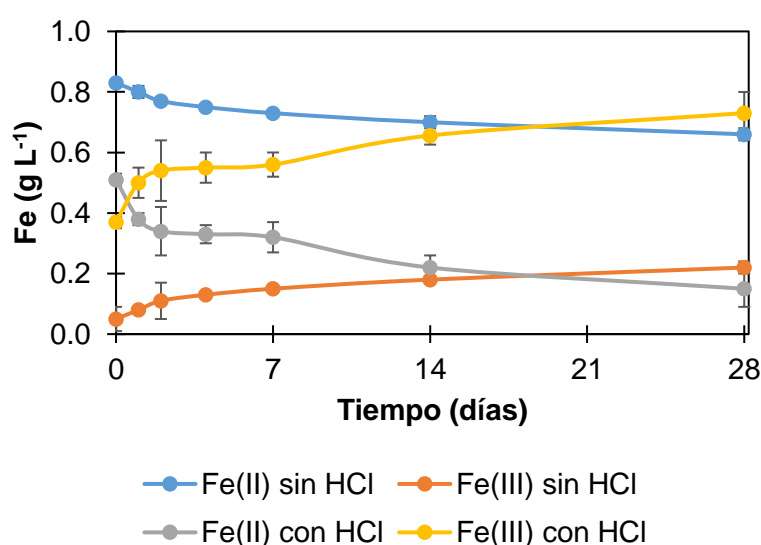


Figura 52. Estabilidad de las especies de Fe en el electrolito de cobre diluido con y sin adición de HCl a temperatura ambiente.

Cuando se acidificaron las muestras con HCl antes de la dilución, se alteró la proporción inicial de las especies de Fe. La concentración inicial de Fe(II) disminuyó de 0.83 g L^{-1} a 0.51 g L^{-1} , mientras que el Fe(III) inicial aumentó de 0.05 g L^{-1} a 0.37 g L^{-1} . Sin embargo, la oxidación posterior se produjo a una velocidad similar a la de las muestras diluidas no acidificadas. Después de 28 días, la concentración final de Fe(II) se redujo a 0.15 g L^{-1} y la concentración de Fe(III) aumentó hasta 0.73 g L^{-1} .

La estabilidad de las especies de Fe no mejoró al bajar la temperatura de conservación, ya que se obtuvieron los mismos resultados al almacenar a $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y a temperatura ambiente. La bibliografía indica que en otras muestras también muy ácidas, como el agua ácida de mina (*acid mine drainage* AMD), el Fe(II) es soluble a pH ácido, pero puede oxidarse produciendo Fe(III). La especiación es sensible a las concentraciones de especies de Fe porque el Fe(III) puede reaccionar rápidamente con el agua formando hidróxido de Fe(III) o con otra molécula de sulfato de Fe que produce más iones de ferroso, sulfato y alta acidez (Bangthanh et al., 1999; Timmons, 2018). La acidificación también puede influir en la especiación del Fe, ya que los ambientes ácidos estabilizan el Fe(II) y su tasa de oxidación se ralentiza al disminuir el pH (Cwiertny et al., 2008). Sin embargo, en el presente estudio se observó que la acidificación con HCl aumentó la tasa de oxidación, siendo la disminución en la concentración de Fe(II) en los 28 días de estudio de 0.17 g L^{-1} en las muestras de electrolito no acidificadas y de 0.36 g L^{-1} en las muestras acidificadas con HCl.

La estabilidad de las especies de Fe en el electrolito de cobre sin diluir a temperatura ambiente se muestra en la **Figura 53**. Los resultados indicaron nuevamente una oxidación continua de Fe(II) durante todo el período de estudio. Las concentraciones iniciales en estas muestras de electrolitos fueron 0.95 g L^{-1} para Fe(II) y 0.04 g L^{-1} para Fe(III). Después de 28 días, las concentraciones finales fueron 0.64 g L^{-1} de Fe(II) y 0.35 g L^{-1} de Fe(III). Cuando se aumentó la temperatura de almacenamiento a $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$, no se obtuvieron diferencias con respecto a los resultados obtenidos a temperatura ambiente. Tampoco se observó precipitación en el electrolito, ya la concentración total de Fe (0.99 g L^{-1}) permaneció similar durante todo el período de estudio. El contenido total de Fe obtenido por análisis de especiación no difirió significativamente con el contenido total obtenido por ICP-AES (1.02 g L^{-1}).

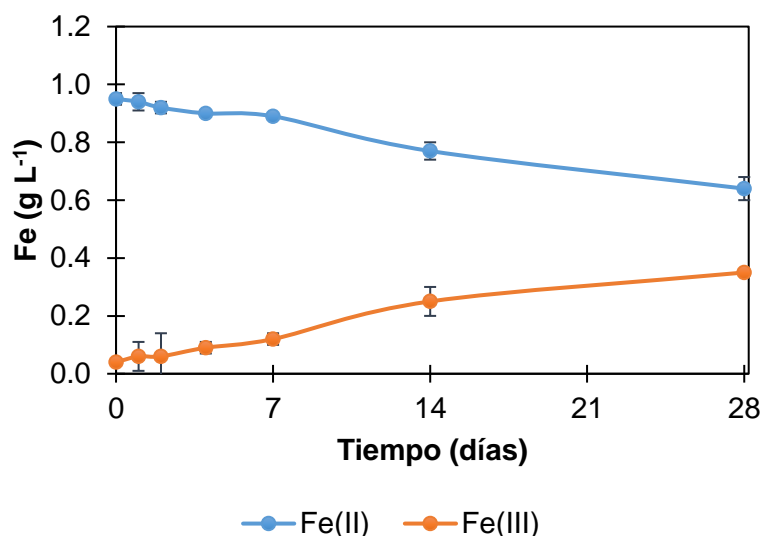


Figura 53. Estabilidad de las especies de Fe en el electrolito de cobre sin diluir a temperatura ambiente.

El aumento del potencial redox de la disolución durante el periodo de estudio favorece a oxidación continua de Fe(II) a Fe(III). La **Figura 50** también muestra el potencial redox en función del tiempo para el electrolito sin diluir. El potencial redox medido para la muestra de electrolito sin diluir fue menor que el de las muestras diluidas.

En vista de estos resultados, el análisis de especiación de Fe en el electrolito debe realizarse el mismo día de la toma de muestra. No es necesario diluir las muestras ni controlar la temperatura antes del análisis. Se desaconseja la acidificación con HCl debido a la oxidación inicial de Fe(II) a Fe(III), que distorsiona los resultados del análisis de especiación.

1.8. Estabilidad de las especies de As en el electrolito de cobre

La estabilidad de las especies de As en muestras de electrolito diluidas, acidificadas con HCl y sin acidificar, y almacenadas a temperatura ambiente se muestra en la **Figura 54**. El análisis de especiación inicial indicó que tanto As(III) como As(V) estaban presentes en el electrolito de cobre. La especie principal fue el As(V) a una concentración inicial de 7.52 g L⁻¹, mientras que el As(III) se encontró a una concentración de 0.78 g L⁻¹. El estudio de estabilidad mostró que no se produjo oxidación de As(III) a As(V) durante los 28 días de estudio independientemente de la temperatura de almacenamiento. La adición de HCl antes de la dilución tampoco provocó una oxidación de As(III) a As(V), a diferencia de lo que si sucedía en el caso del Sb y del Fe. Si se compara estos resultados con otros estudios sobre As en matrices acuosas, se ha descrito que la estabilidad de As(V) en aguas residuales no depende de la temperatura. Sin embargo, el As(III) suele ser menos estable en ese tipo de muestras bajo condiciones ácidas, y la inestabilidad se vuelve aún más crítica a 40 °C que a temperaturas más bajas (Segura et al., 2002).

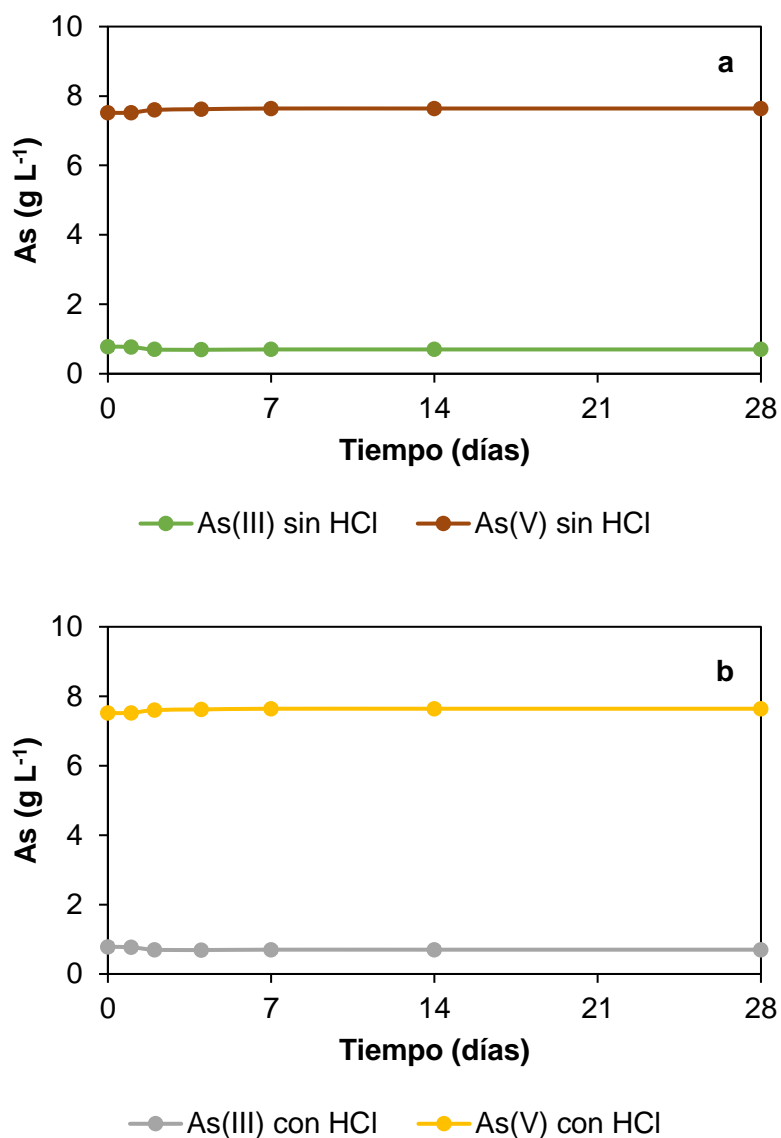


Figura 54. Estabilidad de las especies de As en el electrolito de cobre diluido a temperatura ambiente: a) sin adición de HCl y b) con adición de HCl.

No se observó precipitación durante los 28 días de estudio, ya que la concentración de As total en las muestras permaneció estable en un valor de 8.30 g L⁻¹. La diferencia entre el contenido de As total obtenido por análisis de especiación y por ICP-AES no fue significativa (Tabla 19).

Tabla 19. Análisis de especiación de As de muestras de electrolito por HPLC-HG-AFS y concentraciones totales por ICP-AES. t indica el número de días del estudio de estabilidad. Resultados expresados en g L⁻¹, correspondientes a la desviación estándar media, de muestras sin diluir almacenadas a 25 °C.

		t=0	t=14	t=28
HPLC-HG-AFS	As(III)	0.51±0.09	0.51±0.04	0.51±0.08
	As(V)	8.42±0.08	8.42±0.06	8.42±0.03
	∑As	8.93±0.12	8.93±0.07	8.93±0.09
ICP-AES	As total	8.92±0.09	8.92±0.08	8.93±0.08

La estabilidad del As en el electrolito de cobre difiere de otras muestras de carácter ácido descritas en la bibliografía. En el caso de aguas afectadas por AMD, caracterizadas por tener un pH bajo debido al H₂SO₄, Oliveira et al., 2006 mostró que la oxidación de As(III) por Fe(III) podría evitarse mediante la acidificación de la muestra y la eliminación de Fe(III) mediante la limpieza de resina de intercambio catiónico. Con este procedimiento de limpieza, las muestras de AMD se mantuvieron estables durante al menos 48 h. En el presente estudio no se encontró oxidación por Fe(III), probablemente debido al bajo contenido de Fe(III) en el electrolito y al hecho de que la mayor parte del As se encuentra presente inicialmente en el electrolito como As(V).

También se estudió la estabilidad de las especies de As en el electrolito de cobre sin diluir cuando se almacena a temperatura ambiente. Como puede verse en la **Figura 55**, la concentración inicial de As(V) para esta muestra de electrolito fue de 8.42 g L⁻¹, mientras que la especie minoritaria fue As(III) con una concentración de 0.51 g L⁻¹. Las muestras se mantuvieron estables durante todo el período de estudio, sin que se produjeran cambios en las concentraciones de ambas especies de arsénico durante todo el experimento. La conservación de las muestras al aumentar la temperatura a 65 °C no influyó a la estabilidad de las especies de As, obteniéndose los mismos resultados que a temperatura ambiente.

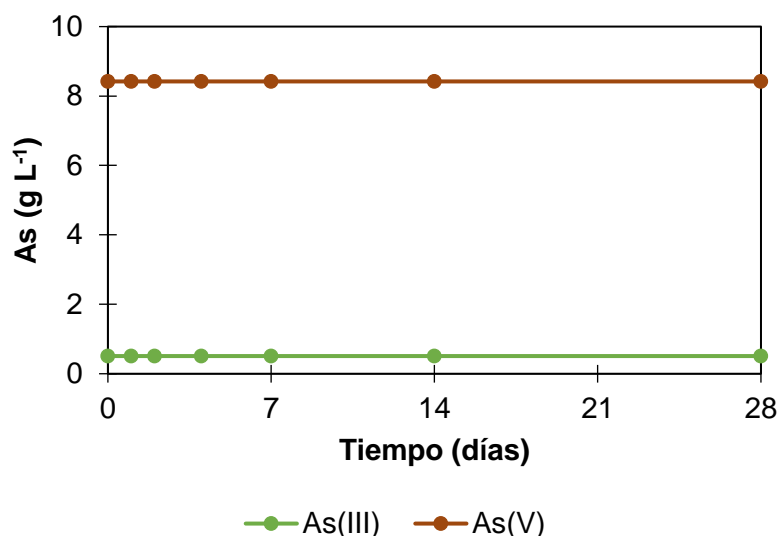


Figura 55. Estabilidad de las especies de As en el electrolito de cobre sin diluir a temperatura ambiente.

Por lo tanto, la especiación de As en el electrolito de cobre se puede realizar después de un almacenamiento de hasta 28 días a temperatura ambiente, tanto en el electrolito sin diluir como después de la dilución.

1.9. Valoración sobre la estabilidad de Sb, Fe y As en el electrolito

El estudio de estabilidad mostró que las especies Sb(III) y Sb(V) se mantuvieron estables durante 14 días en las muestras sin diluir, mientras que en las muestras diluidas, las especies de Sb solo se mantuvieron estables durante un día. La adición de HCl antes de la dilución con agua provocó una oxidación parcial de Sb(III).

Las especies Fe(II) y Fe(III) permanecieron estables solo el primer día del estudio, independientemente del procedimiento de conservación de la muestra. La oxidación continua de Fe(II) ocurrió tanto en las muestras diluidas como sin diluir, independientemente de la temperatura de almacenamiento. La adición de HCl a las muestras provocó una fuerte oxidación del contenido inicial de Fe(II).

En referencia a las especies de As, tanto As(III) como As(V) se mantuvieron estables a lo largo de los 28 días del período de almacenamiento con respecto a los parámetros estudiados.

Este estudio indica que, con respecto a la estabilidad de las especies de Sb, Fe y As, el electrolito de cobre no debe diluirse y que no se requiere control de temperatura o acidificación antes del análisis de especiación de Sb, Fe y As. Los resultados de estabilidad indican que el análisis de especiación se puede realizar dentro de los 14 días para Sb y 28 días para As después de la toma de muestra. Sin embargo, se recomienda la determinación inmediata de especies de Fe debido a la oxidación continua de Fe(II).

2. Eliminación de Sb en el electrolito

En este segundo apartado de resultados se ha desarrollado un procedimiento para la eliminación de Sb en el electrolito de cobre, basado en el empleo de una resina de intercambio iónico en una planta a escala de laboratorio, considerando el efecto de los estados de oxidación de las principales impurezas (Sb, As y Fe). Esta planta ha servido como modelo para el diseño de una planta de eliminación de Sb/Bi a escala industrial. Además, se ha evaluado el efecto de un lecho de virutas de cobre que se incorpora al proceso para reducir el Fe(III) a Fe(II) y evitar el envenenamiento de la resina. Por último, se ha estudiado la evolución de Sb, As y Fe en el electrolito de cobre antes y después de la puesta en marcha de la planta industrial de eliminación de Sb/Bi.

2.1. Plantas de eliminación de Sb/Bi a escala de laboratorio e industrial

La configuración experimental es un proceso de dos pasos en el que el electrolito se bombea a través de dos columnas en serie. La primera columna se rellenó con virutas de cobre para promover la reducción de Fe(III) a Fe(II), como se ha indicado anteriormente. La segunda columna se llenó con una resina de intercambio iónico con grupos de ácido aminometilfosfónico quelantes (Lewatit MonoPlus TP 260, Lanxess), que elimina Sb y Bi del electrolito. El volumen del lecho de resina utilizado en las pruebas fue de 100 mL (**Figura 56**). Además, la resina fue acondicionada inicialmente con H₂SO₄ y regenerada con HCl + tiourea, después de cada ciclo de carga en Sb y Bi.

El electrolito industrial de cobre empleado en estas experiencias contiene las siguientes concentraciones: 45 g L⁻¹ Cu, 12 g L⁻¹ Ni y 180 g L⁻¹ H₂SO₄. Las principales impurezas presentes en el electrolito fueron 9 g L⁻¹ de As, 1 g L⁻¹ Fe, 0.30 g L⁻¹ Sb y 0.15 g L⁻¹ Bi.

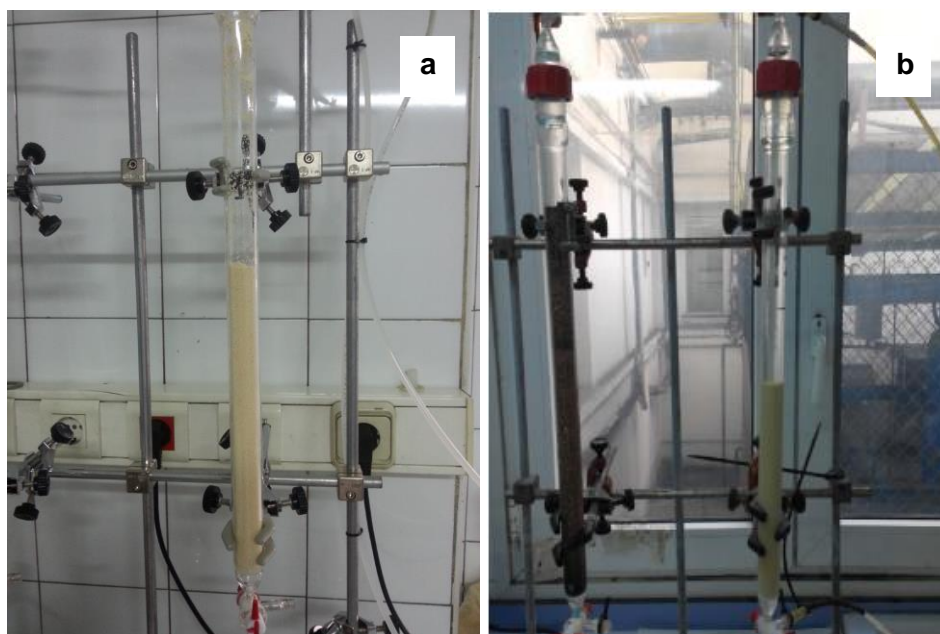


Figura 56. a) Columna rellena con la resina Lewatit MonoPlus TP 260 y b) columna con virutas de Cu en serie con la columna rellena de resina Lewatit MonoPlus TP 260.

La planta a escala de laboratorio se utilizó como modelo para el diseño de la planta de eliminación industrial de Sb/Bi, que se instaló y conectó al circuito de electrorrefinación del Complejo Metalúrgico Atlantic Copper en 2018 (**Figura 57**).



Figura 57. Planta industrial de eliminación de Sb/Bi instalada en Atlantic Copper. Figura de la izquierda: columna con virutas de cobre y figura de la derecha: columnas con resina de IX (fuente: Atlantic Copper).

2.2. Eliminación de especies de Sb del electrolito de cobre

2.2.1. Planta a escala de laboratorio

Los estados de oxidación de Sb y Fe en las muestras de electrolito de cobre se determinaron durante la operación de la planta a escala de laboratorio. El tratamiento consistió en bombear el electrolito a través de una columna con virutas de cobre y luego a través de una segunda columna con resina de intercambio iónico. La **Tabla 20** muestra la concentración de las especies de Sb y Fe en el electrolito inicial, en el electrolito tratado solo con virutas de cobre y en el electrolito tratado tanto con virutas de cobre como con resina de intercambio iónico.

Tabla 20. Concentraciones promedio (g L^{-1}) de especies de Sb y Fe en muestras de electrolito inicial, electrolito tratado con virutas de Cu, y electrolito tratado con virutas de Cu y resina de intercambio iónico en planta a escala de laboratorio. Los resultados de las concentraciones se expresan como media \pm desviación estándar ($n = 14$).

	<i>Electrolito inicial</i>	<i>Electrolito + virutas de Cu</i>	<i>Electrolito + virutas de Cu + resina de intercambio iónico</i>
	media \pm sd	media \pm sd	media \pm sd
Sb(V)	0.12 \pm 0.02	0.13 \pm 0.02	0.07 \pm 0.01
Sb(III)	0.20 \pm 0.04	0.19 \pm 0.07	0.01 \pm 0.01
Sb total	0.32 \pm 0.06	0.32 \pm 0.08	0.08 \pm 0.03
Fe(II)	0.90 \pm 0.07	0.92 \pm 0.07	0.93 \pm 0.07
Fe(III)	0.08 \pm 0.04	0.05 \pm 0.03	0.05 \pm 0.04
Fe total	0.98 \pm 0.06	0.97 \pm 0.08	0.98 \pm 0.08

El electrolito contenía inicialmente una concentración de Sb de 0.32 g L^{-1} , siendo Sb(III) (0.20 g L^{-1}) la especie predominante, y Sb(V) (0.12 g L^{-1}) la especie minoritaria. Cuando el electrolito circuló por la columna con virutas de Cu, no se afectó ni el contenido total ni la distribución de las especies de Sb. La posterior carga del electrolito a través de la resina de intercambio iónico dio como resultado una disminución del Sb total de 0.32 a 0.08 g L^{-1} (aproximadamente 74% de eliminación). La tasa de absorción en la resina fue diferente para ambas especies de Sb, ya que la resina eliminó la mayor parte del Sb(III) contenido en el electrolito, aproximadamente un 95%, disminuyendo su concentración de 0.20 a 0.01 g L^{-1} . Esta alta eficiencia de eliminación de Sb(III) con Lewatit TP 260 coincide con estudios previos que también han empleado resinas aminofosfónicas, como Doulite-467 y Amberlite IRC747, aunque usando electrolito de cobre sintético (Riveros y Dutrizac, 2008; Ahn y Seo, 2012). Sin embargo, hay poca información sobre los mecanismos químicos implicados en la absorción de Sb(III), probablemente como SbO^+ . La absorción implica una reacción de quelación con la amina y/o

los grupos fosfato de la resina, a pesar de que el Sb(III) tiene poca afinidad por los compuestos amina o fosfato. Se desconoce la composición exacta del posible quelato (Norman, 1998; Riveros, 2010).

Por otro lado, la resina Lewatit TP 260 solo eliminó parcialmente Sb(V) del electrolito, ya que su concentración disminuyó de 0.12 a 0.07 g L⁻¹, lo que representó una eliminación del 42%. Esta poca afinidad de Sb(V) en comparación con Sb(III) por los grupos amina o fosfato en condiciones muy ácidas ha sido estudiada (Norman, 1998). No es esperable la retención parcial de Sb(V) en una resina con grupos aminofosfónicos, ya que Sb(V) debería existir en el medio H₂SO₄ como Sb₃O₉³⁻. Por lo tanto, los estudios iniciales indicaron que no estaba claro si la retención de Sb(V) se debía a un mecanismo de intercambio iónico o precipitación en los poros de la resina (Riveros y Dutrizac, 2008). Otros estudios realizados con microscopía electrónica de barrido llevados a cabo por estos autores han revelado que Sb(V) es, al menos inicialmente, adsorbido por un mecanismo de intercambio iónico (Riveros, 2010).

La concentración media de Fe en el electrolito fue de 0.98 g L⁻¹, siendo la especie reducida Fe(II) la especie principal (0.90 g L⁻¹), mientras que la especie minoritaria fue Fe(III) (0.08 g L⁻¹). Cuando el electrolito atravesó la columna con virutas de Cu y a través de la resina de intercambio iónico, la concentración de Fe total no cambió significativamente. Se promovió la reducción de Fe(III) a Fe(II), ya que la concentración de Fe(III) disminuyó de 0.08 a 0.05 g L⁻¹, con un aumento correspondiente en la concentración de Fe(II) de 0.90 a 0.93 g L⁻¹. Esto indica que el pretratamiento con virutas de Cu evitó el posible envenenamiento de la columna que podría producirse debido a la contaminación por Fe(III) (Arroyo-Torralvo et al., 2017). La reducción de Fe(III) a Fe(II) se puede explicar considerando que el potencial redox del par Fe³⁺ / Fe²⁺ (E° = 0.77V) es mayor en comparación con el potencial redox del par Cu²⁺/Cu (E° = 0.34 V) (Schlesinger et al., 2011).

2.2.2. Planta industrial de eliminación de Sb/Bi

La planta industrial de eliminación de Sb/Bi mediante intercambio iónico se instaló en el complejo metalúrgico de Atlantic Copper en junio de 2018 para tratar parte del electrolito empleado en el electrorrefino (aproximadamente un 25% del volumen total de electrolito). Cuando se inició el funcionamiento de la planta industrial, el electrolito contenía 0.21 g L⁻¹ de Sb total, distribuidos en 0.12 g L⁻¹ de Sb(III) y 0.09 g L⁻¹ de Sb(V). El contenido total de Sb en el electrolito había disminuido desde la experiencia anterior de la planta piloto a escala de laboratorio en 2016 (0.32 g L⁻¹) debido a cambios en la composición química de los ánodos de cobre refinados de 2016 a 2018.

Cuando el electrolito pasó a través de la primera columna con virutas de Cu, el contenido total de Sb y la distribución de sus especies no cambiaron significativamente (**Tabla 21**). Este comportamiento está de acuerdo con estudios publicados anteriormente, que indican que el Cu metálico no reduce el Sb(V) (Riveros y Dutrizac, 2008). La circulación del electrolito a través de la segunda columna con resina de intercambio iónico dio como resultado la

eliminación del 100% de Sb(III), mientras que Sb(V) solo se eliminó parcialmente. La concentración de Sb(V) disminuyó de 0.09 a 0.04 g L⁻¹ indicando un buen funcionamiento de la resina ya que eliminó el 55% del contenido inicial de Sb(V). En general, la disminución en el contenido total de Sb fue de 0.21 a 0.04 g L⁻¹, lo que representa un 80% del contenido inicial, similar al obtenido en las pruebas a escala de laboratorio.

Tabla 21. Concentraciones promedio (g L⁻¹) de especies de Sb y Fe en muestras de electrolito inicial, electrolito tratado con virutas de Cu y electrolito tratado con virutas de Cu y resina de intercambio iónico en la planta industrial de eliminación de Sb/Bi. Los resultados de las concentraciones se expresan como media ± desviación estándar (n = 8).

	<i>Electrolito inicial</i>	<i>Electrolito + virutas de Cu</i>	<i>Electrolito + virutas de Cu + resina de intercambio iónico</i>
	media ± sd	media ± sd	media ± sd
Sb(V)	0.09 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.04 ± 0.00
Sb(III)	0.12 ± 0.01	0.14 ± 0.04	0.00 ± 0.00
Sb total	0.21 ± 0.01	0.21 ± 0.03	0.04 ± 0.00
Fe(II)	0.85 ± 0.03	0.86 ± 0.02	0.86 ± 0.05
Fe(III)	0.06 ± 0.02	0.05 ± 0.02	0.05 ± 0.01
Fe total	0.91 ± 0.03	0.91 ± 0.03	0.91 ± 0.04

El contenido total de Fe en el electrolito fue de 0.91 g L⁻¹, en el mismo rango de concentración que en las experiencias previas realizadas en la planta a escala de laboratorio (0.98 g L⁻¹). El Fe(II) fue nuevamente la especie principal (0.85 g L⁻¹) en comparación con el Fe(III) (0.06 g L⁻¹), como se muestra en la **Tabla 21**. El uso de la primera columna con virutas de Cu favoreció la reducción del contenido de Fe(III) en el electrolito, que se mantuvo en 0.05 g L⁻¹ después de la elución a través de la segunda columna rellena de resina de intercambio iónico, mientras que el contenido de Fe total se mantuvo estable en el valor inicial de 0.91 g L⁻¹. El Fe(III) representó solo el 5.5% del contenido total de Fe del electrolito. En este sentido, se redujo la posibilidad del envenenamiento de la resina de intercambio iónico que produciría una alta concentración de Fe(III). Estos resultados concuerdan con experimentos previos realizados a escala de laboratorio con electrolito industrial tratado en Atlantic Copper, que indicaron que la concentración de Fe(III) osciló entre 0.03-0.07 g L⁻¹ o 2.7-6.5% del Fe total. Además, un experimento de laboratorio similar realizado con electrolito industrial dopado con 0.7 g L⁻¹ de Fe(III), indicó que las virutas de Cu tienen la capacidad de reducir la mayor parte de la cantidad agregada de Fe(III), lo que resulta en una concentración final de Fe(III) en el electrolito de 0.03-0.05 g L⁻¹, lo cual representa el 1-8% del Fe total (Arroyo-Torralvo et al., 2017).

Además del Fe, también se examinó el contenido total y la distribución de especies de As en el electrolito durante la operación de la planta de eliminación industrial de Sb/Bi. Las muestras de electrolito se analizaron periódicamente antes de la instalación de la planta de eliminación de Sb/Bi (febrero-mayo de 2018) y después de su instalación (julio-diciembre de 2018). La **Figura 58** muestra que el contenido total de As no se vio afectado ya que las concentraciones medias de As en ambos periodos fueron de 9.11 g L^{-1} y 9.17 g L^{-1} , respectivamente. Esto confirma que el As no fue retenido por la resina aminometilfosfónica, como describen Dreisinger et al., 1993. Otros autores (Anh y Seo, 2012) han encontrado una baja retención de As (8-12 %) con este tipo de resinas, pero empleando electrolito sintético con bajas concentraciones de As entre 12 y 30 mg L^{-1} . Debido al bajo pH del electrolito, tanto el As(V) como el As(III) están presentes principalmente en forma de especies neutras (H_3AsO_4 y HAsO_2 , respectivamente) según los diagramas Eh-pH (Hiskey, 2012). Por lo tanto, la ausencia de un proceso de intercambio iónico no favorece su retención en la resina.

No se observó una oxidación o reducción significativa de las especies de As en el electrolito. Antes de la instalación de la planta industrial de eliminación de Sb/Bi, las concentraciones medias de As(III) y As(V) eran de 0.51 g L^{-1} y 8.60 g L^{-1} , respectivamente. Después de la instalación, las concentraciones medias fueron de 0.46 g L^{-1} y 8.71 g L^{-1} , respectivamente. Esto indica que en ambos periodos, el As(V) representa aproximadamente un 94% del contenido total de As en el electrolito. Es de gran importancia que la mayor parte del As en el electrolito se encuentre en forma de As(V), ya que afecta a la precipitación de Sb. En este sentido, Braun et al., 1976, indicaron el control que el As(V) ejerce sobre la concentración de Sb en el electrolito, ya que promueve la precipitación de Sb(III) en los lodos como SbAsO_4 . Por otro lado, es necesario la presencia de una pequeña concentración de As(III) en el electrolito, ya que su oxidación preferencial a As(V) previene la oxidación de Sb(III) a Sb(V) (Moats et al., 2016).

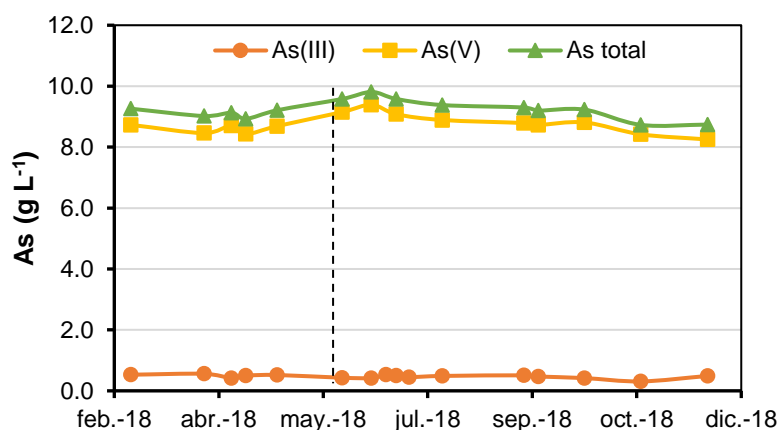


Figura 58. Tendencia de las especies de As y la concentración de As total en el electrolito de cobre en 2018. La línea discontinua indica el inicio del funcionamiento de la planta de eliminación industrial de Sb/Bi.

2.3. Evolución de Sb, As y Fe en el electrolito de cobre

La concentración total de Sb, As y Fe, así como sus especies redox, se estudiaron durante el período 2015-2019, para evaluar el funcionamiento de la nueva planta de eliminación de Sb/Bi instalada en 2018. Los resultados resumidos en la **Figura 59** indican que tanto el contenido total de Sb como las concentraciones de las especies disminuyeron durante el período estudiado. La concentración total de Sb disminuyó de 0.29 g L^{-1} a 0.16 g L^{-1} , con una disminución más pronunciada después de 2018. Como se esperaba, la planta de intercambio iónico eliminó más Sb(III) (0.18 g L^{-1} a 0.09 g L^{-1}) que Sb(V) (0.11 a 0.07 g L^{-1}). Esto representa una reducción de aproximadamente un 50% para Sb(III) y un 36% para Sb(V), lo que refleja una mejor retención de Sb(III) en la resina de intercambio iónico Lewatit TP 260.

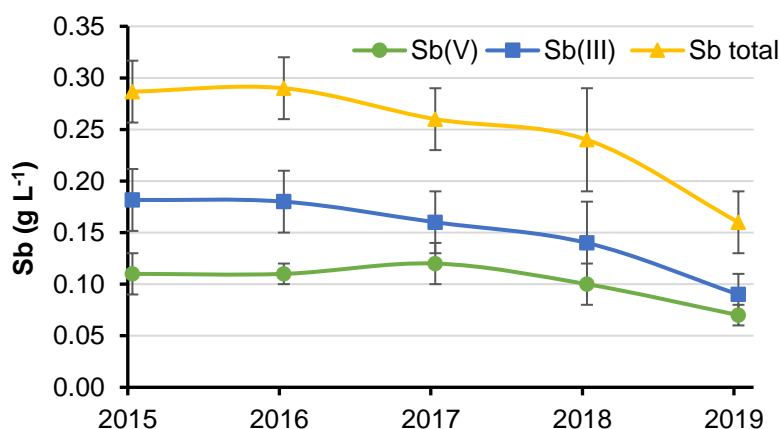


Figura 59. Tendencia anual de las concentraciones de Sb(III), Sb(V) y Sb total en el electrolito de cobre de 2015 a 2019.

Las tendencias anuales en la **Figura 59** revelan que en 2017 la distribución de Sb entre Sb(III) y Sb(V) fue diferente a los otros años, ya que se observó un incremento en el contenido de Sb(V) y una disminución en el contenido de Sb(III). Este comportamiento anómalo fue el resultado de meses en los que el Sb(V) fue la especie predominante. Esto se detalla en la **Figura 60**, donde se muestran los porcentajes de Sb(III) y Sb(V) de 2015 a 2019. El electrolito inicialmente (2015 y 2016) contenía entre 60-70% Sb(III) y 30-40% Sb(V). La proporción de ambas especies de Sb se volvió más similar después del inicio de la operación de la planta de eliminación de Sb/Bi con aproximadamente 54% Sb(III) y 46% Sb(V).

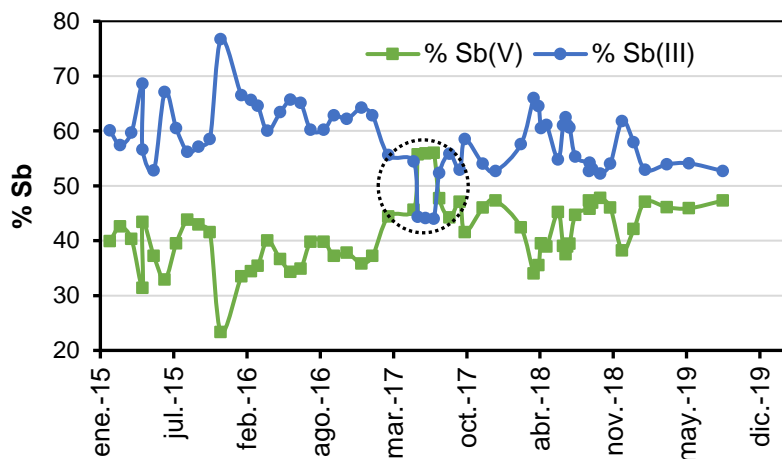


Figura 60. Porcentajes de especies de Sb en electrolito de cobre durante el período 2015-2019. El círculo punteado indica un período anómalo en la distribución de las especies Sb.

En el período anómalo de mayo a julio de 2017, la distribución de las especies de Sb cambió y el Sb(V) se convirtió en la especie predominante (40% Sb(III) y 60% Sb(V)). Esto estuvo acompañado por una disminución estadísticamente significativa (t-Student, $p < 0.05$) en el contenido total de As del electrolito de aproximadamente de 9 a 8 g L⁻¹ durante estos meses. Esta disminución no solo se observó en el contenido total de As sino también en la concentración de As(III), que fue la más baja durante este período de tiempo. La **Figura 61a** muestra las concentraciones de As(III) en el electrolito de cobre durante 2017, en el que la media anual de As(III) fue de 0.48 g L⁻¹. Se puede observar que durante el período de mayo-julio, las concentraciones de As(III) estuvieron por debajo de la media, con una concentración mínima de 0.20 g L⁻¹ en junio de 2017. De manera similar, el As(V) mostró concentraciones más bajas durante este período (7.66-7.87 g L⁻¹) que la media anual (8.28 g L⁻¹). Estos resultados están de acuerdo con la literatura, que indica la importancia de mantener una alta concentración de As en el electrolito (Hoffmann, 2004), por los motivos anteriormente citados.

Para explicar esta disminución de As en el electrolito se estudió la composición de los ánodos empleados en el electrorrefino durante 2017. Las concentraciones mensuales de As en los ánodos (**Figura 61b**) indicaron una disminución en la concentración de As entre los meses de marzo y junio (932-1102 mg kg⁻¹) por debajo de la media anual de 1184 mg kg⁻¹. Puede observarse como ambos períodos de As mínimo en el ánodo y en el electrolito se superponen. El desplazamiento de un mes entre la disminución del As en el ánodo y la disminución del As en el electrolito se debe al tiempo que transcurre aproximadamente entre la carga de los ánodos en la refinera (sobre 16 días) y su posterior refinamiento electrolítico (16 días). De igual forma, la concentración de Sb en los ánodos durante los meses de marzo a junio (85.8-106.5 mg kg⁻¹) estuvo por debajo del promedio anual de 118 mg kg⁻¹. Estos resultados demostraron que el bajo nivel de impurezas en el electrolito probablemente estuvo relacionado con cambios en la composición del ánodo durante el período marzo-junio de 2017.

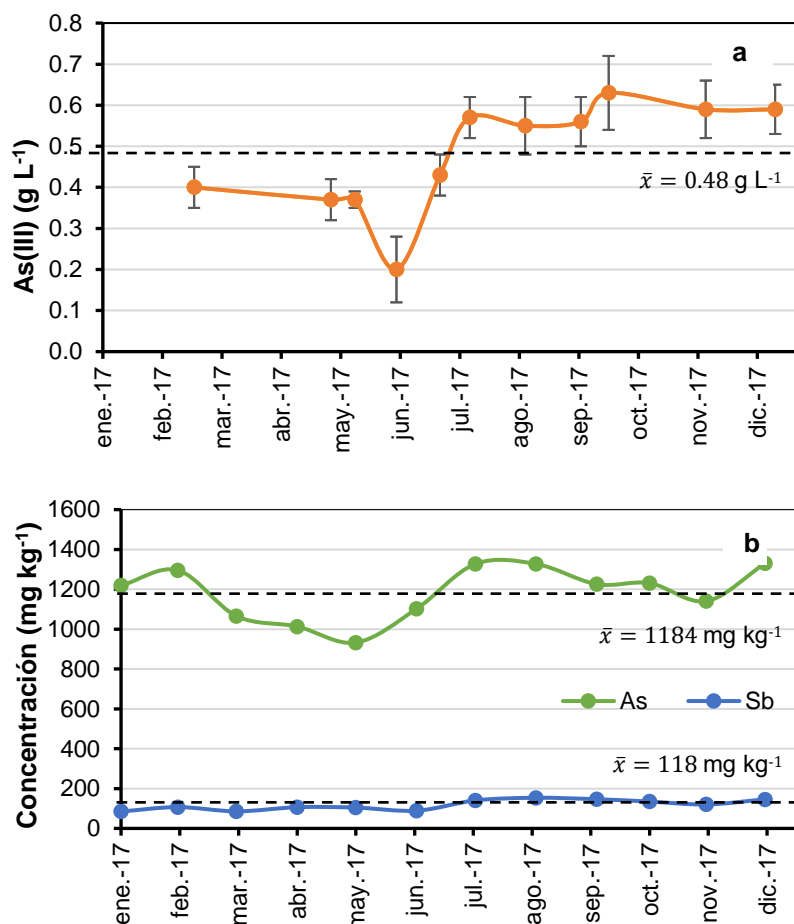


Figura 61. a) Concentración de As(III) en electrolito de cobre durante el año 2017. La línea discontinua corresponde a la concentración media anual; b) Concentraciones de As y Sb en ánodos para 2017.

Con respecto al Fe en el electrolito, la concentración se mantuvo estable de 2015 a 2019 (0.9-1.1 g L⁻¹). Se determinó que Fe(II) fue siempre la especie mayoritaria, con una proporción del 95% (**Figura 62**). El Fe(III), que potencialmente puede envenenar la resina de intercambio iónico y disminuir la eficiencia de corriente del cátodo, representó un 5-6% del contenido total de Fe del electrolito. Al comienzo de este estudio, la concentración media anual de Fe(III) fue de 0.06 g L⁻¹. El uso de la columna de virutas de Cu favoreció la disminución de la concentración de Fe(III), lo que resultó en una concentración media de 0.04 g L⁻¹ en 2019, disminuyendo así la proporción de Fe(III) en el electrolito a menos del 4%.

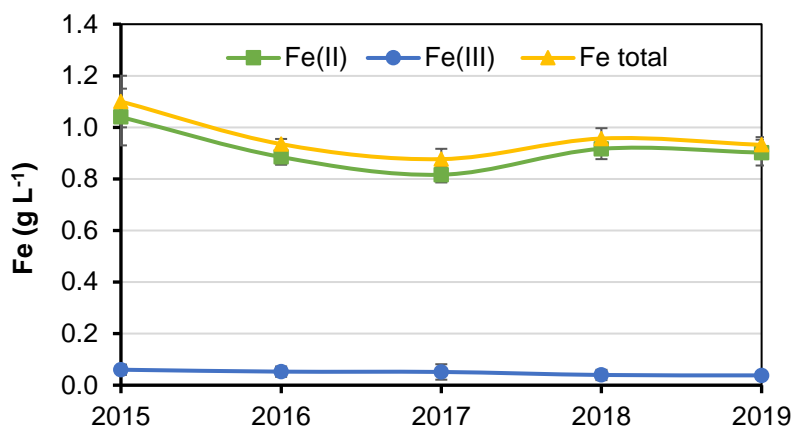


Figura 62. Tendencia anual de la concentración de las especies de Fe y concentración total de Fe en el electrolito de cobre de 2015 a 2019.

La concentración anual de As en el electrolito aumentó durante el período de estudio de un valor medio inicial de 7.7 g L^{-1} en 2015 a 9.2 g L^{-1} en 2019 (**Figura 63**). El estudio de especiación indicó que la especie de As principal en el electrolito fue As(V), con una proporción anual promedio en el rango de 93-95%. El aumento de la concentración de As correspondió únicamente a un aumento de As(V), cuya concentración pasó de 7.2 a 8.7 g L^{-1} . Durante el mismo período, la concentración anual media de As(III) se mantuvo constante en 0.5 g L^{-1} , como se indica en la **Figura 63**. Esta concentración de As(III) en el electrolito ayuda a prevenir la oxidación significativa de Sb(III) a Sb(V), hecho que solo se ha observado cuando la concentración de As(III) cayó por debajo de 0.3 g L^{-1} .

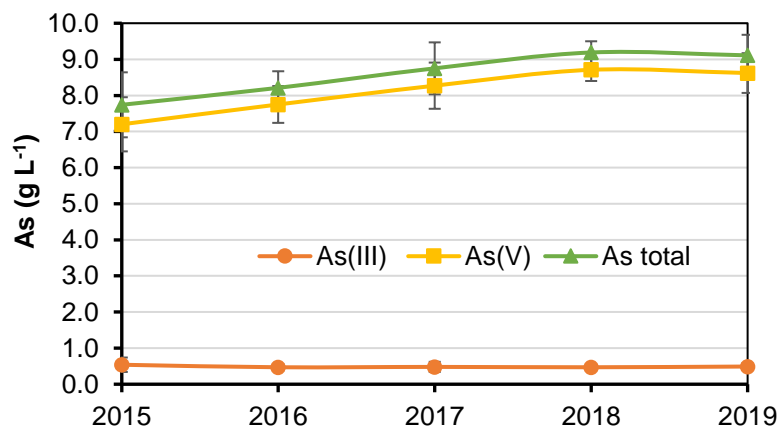


Figura 63. Tendencia anual de las concentraciones de las especies de As y la concentración de As total en el electrolito de cobre de 2015 a 2019.

2.4. Valoración sobre la eliminación de Sb en el electrolito de cobre

Se estudió la eliminación de Sb del electrolito de cobre industrial en la refinería de Atlantic Copper a escala de laboratorio e industrial. El proceso de eliminación incluye un pretratamiento del electrolito con virutas de cobre seguido de intercambio iónico con la resina Lewatit MonoPlus TP 260. Se determinaron las concentraciones de Sb, Fe y As en distintos estados de oxidación, siendo las principales especies presentes en el electrolito Sb(III), Fe(II) y As(V).

La planta piloto a escala de laboratorio eliminó aproximadamente el 95 % de Sb(III) y el 50 % de Sb(V) del electrolito industrial de cobre. El pretratamiento con virutas de cobre promovió la reducción de Fe(III) a Fe(II) evitando así el posible envenenamiento de la resina Lewatit MonoPlus TP 260. El proceso de tratamiento de intercambio iónico no alteró la concentración ni la distribución de especies de As en el electrolito de cobre.

Desde el inicio de la instalación de la planta industrial de eliminación de Sb/Bi en 2018, se produjo una reducción del 50 % de Sb(III) y 36 % de Sb(V) en el electrolito de cobre. De manera general, la concentración total de Sb en el electrolito disminuyó en un 45%, lo que debería minimizar la posible formación de lodos flotantes. La entrada en operación ha supuesto una disminución de la concentración de Sb(V) de 0.10 a 0.07 g L⁻¹, mientras que la concentración de Sb(III) disminuyó de 0.14 a 0.09 g L⁻¹. Las proporciones relativas de las especies de As (aproximadamente 94% de As(V)) y de Fe (aproximadamente 95% de Fe(II)) en el electrolito se mantuvieron estables durante el período de estudio 2015-2019.

3. Equilibrios químicos de precipitación en el electrolito

En este tercer apartado de resultados se han calculado los productos de solubilidad de BiAsO_4 y SbAsO_4 , empleándose datos termodinámicos del programa informático HSC Chemistry 7.0 y de la bibliografía, para la posterior obtención de los diagramas de equilibrio de precipitación de BiAsO_4 y SbAsO_4 en el electrolito.

Para los estudios de precipitación se ha considerado tanto el electrolito industrial de Atlantic Copper SLU como un electrolito sintético, con una matriz similar al electrolito industrial en cuanto a sus componentes químicos principales. Para estudiar el equilibrio de precipitación de BiAsO_4 , se han realizado experimentos de dopaje de Bi y As en los electrolitos sintético e industrial, seleccionando reactivos adecuados de ambos elementos. Estos experimentos se han basado en la determinación de las concentraciones de Bi y As en disolución del electrolito industrial mediante ICP-AES y en cambios en la turbidez de los electrolitos sintético e industrial debido a la precipitación de BiAsO_4 . En el caso del equilibrio de precipitación de SbAsO_4 , se han llevado a cabo experimentos de dopaje de Sb y As realizándose medidas de turbidez en ambos tipos de electrolitos.

3.1. Tratamiento de muestra para el estudio de los equilibrios químicos de precipitación

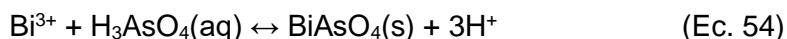
Las muestras de electrolito industrial de cobre fueron proporcionadas por Atlantic Copper SLU. La composición química del electrolito fue de $45 \text{ g L}^{-1} \text{ Cu}$, $180 \text{ g L}^{-1} \text{ de H}_2\text{SO}_4$, $12 \text{ g L}^{-1} \text{ Ni}$, $1.0 \text{ g L}^{-1} \text{ Fe}$, $9-9.40 \text{ g L}^{-1} \text{ As}$, $0.13-0.16 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}$ y $0.22 \text{ g L}^{-1} \text{ Sb}$. El electrolito sintético fue preparado con concentraciones similares al electrolito industrial usando H_2SO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y FeSO_4 .

Para la adición de As(III), As(V), Bi(III) y Sb(III) a ambos electrolitos se utilizó As_2O_3 , $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. La adición de Sb(V) se consiguió mediante la oxidación de Sb(III), previamente disuelto, añadiendo H_2O_2 (30% v/v).

Para las medidas de turbidez, las muestras de electrolito fueron diluidas en proporción (2:15 mL) con una disolución de $180 \text{ g L}^{-1} \text{ de H}_2\text{SO}_4$. En cuanto a la determinación de las especies de As y Sb mediante HPLC-HG-AFS, las muestras se diluyeron en la misma proporción descritas previamente en el apartado 1.2.1 y 1.2.2. de este capítulo de resultados y discusión.

3.2. Cálculo del producto de solubilidad de BiAsO₄

La precipitación de BiAsO₄ puede ser descrita por la siguiente reacción (Hiskey, 2012):



En el caso del producto de solubilidad de BiAsO₄, en primer lugar, es necesario obtener la constante de equilibrio (K_{eq}) de (Ec. 54) a partir de los valores termodinámicos de la energía libre (ΔG°), ya que $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$. Hiskey, 2012, obtuvo un valor de K_{eq} a 60 °C de $3.6 \cdot 10^4$. En el presente trabajo, se obtuvo un valor de $\Delta G^\circ = -28.92 \text{ KJ/mol}$ a 60 °C mediante el programa informático HSC *Chemistry* 8.0, basado en la base de datos de Stablab, 2017. Además, se calculó la contante de equilibrio (K_{eq}) a 60 °C que fue de $3.58 \cdot 10^4$, similar al obtenido por Hiskey, 2012. La K_{eq} está relacionada con la composición de la mezcla en equilibrio por:

$$K_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{H}^+}^3}{a_{\text{Bi}^{3+}} \cdot a_{\text{H}_3\text{AsO}_4}} = 3.58 \cdot 10^4 \quad (\text{Ec. 55})$$

Esta expresión se puede reorganizar para obtener el producto de actividad de las especies Bi(III) y As(V) en función de la actividad del ion hidrógeno (0.5012), considerándose un valor de pH de 0.3 (Hiskey, 2012).

$$a_{\text{Bi}^{3+}} \cdot a_{\text{H}_3\text{AsO}_4} = 3.51 \cdot 10^{-6} \quad (\text{Ec. 56})$$

La actividad (a) está relacionada con la concentración (en molalidad, m) a través del coeficiente de actividad (γ).

$$a = \gamma \cdot m \quad (\text{Ec. 57})$$

Para calcular el coeficiente de actividad de Bi³⁺ se ha usado la ecuación de Davies en función de la temperatura. Esta ecuación es una modificación de la ley de Debye-Hückel con el propósito de obtener resultados más precisos (Stumm y Morgan, 1981).

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - bI \right] \quad (\text{Ec. 58})$$

donde A es una constante que depende de la temperatura (0.5471 a 60 °C, Manov et al., 1943), z es la carga del ion, I es la fuerza iónica y b es una constante con valor 0.2. En esta ecuación se han aplicado las mismas condiciones propuestas por Hiskey, 2012 para el electrolito de cobre (pH 0.3 y fuerza iónica 2 mol L⁻¹), obteniéndose para Bi³⁺ un valor de $\gamma=0.1216$.

Para determinar el coeficiente de actividad de la especie neutra H₃AsO₄, se utiliza la siguiente ecuación (Setchenow, 1892), obteniéndose un valor de $\gamma=1.5848$.

$$\log \gamma_i = K \cdot I \quad (\text{Ec. 59})$$

donde K es una constante cuyo valor varía de 0.02 a 0.23 (Nelson, 2021). Se ha seleccionado un valor de 0.10 (USGS, 1996).

Una vez calculados los coeficientes de actividad, la (Ec. 56) queda como:

$$m_{\text{Bi}^{3+}} \cdot m_{\text{H}_3\text{AsO}_4} = 1.82 \cdot 10^{-5} \quad (\text{Ec. 60})$$

Para pasar la concentración de molalidad a g L⁻¹, se ha calculado la densidad del electrolito empleando la ecuación empírica de Price y Davenport, 1981 (Ec. 61), sabiendo que las concentraciones de As, Cu, Fe, H₂SO₄ y Ni son 9, 45, 1, 180 y 12 g L⁻¹, respectivamente.

$$\text{Densidad (g cm}^{-3}\text{)} = 1.022 + 10^{-3} (1.04 [\text{As}] + 2.24 [\text{Cu}] + 2.37 [\text{Fe}] + 0.55 [\text{H}_2\text{SO}_4] + 2.24 [\text{Ni}] - 0.58 t) = 1.2099 \quad (\text{Ec. 61})$$

Sustituyendo el valor de la densidad del electrolito en la (Ec. 60), la concentración quedaría expresada en molaridad:

$$[\text{M}_{\text{Bi}^{3+}}] \cdot [\text{M}_{\text{H}_3\text{AsO}_4}] = m_{\text{Bi}^{3+}} \cdot m_{\text{H}_3\text{AsO}_4} \cdot \left(\frac{\text{kg}}{\text{L}}\right)^2 = 1.82 \cdot 10^{-5} \cdot (1.20993)^2 = 2.6658 \cdot 10^{-5} \quad (\text{Ec. 62})$$

Conociendo los pesos moleculares de las especies, se puede determinar el valor del producto de solubilidad de BiAsO₄ a 60 °C:

$$[\text{M}_{\text{Bi}^{3+}}] \cdot [\text{M}_{\text{H}_3\text{AsO}_4}] \cdot \text{PM}_{\text{Bi}^{3+}} \cdot \text{PM}_{\text{H}_3\text{AsO}_4} = 2.6658 \cdot 10^{-5} \cdot 208.98 \cdot 141.92 = 0.79 \text{ g}^2 \text{ L}^{-2} \quad (\text{Ec. 63})$$

Este valor se encuentra dentro del rango de valores $0.73\text{-}0.80\text{ g}^2\text{ L}^{-2}$ propuesto por Hiskey, 2012, y Braun, 1976, a $60\text{ }^\circ\text{C}$.

En vista del valor aceptable obtenido por este procedimiento, se aplicó también para el cálculo del producto de solubilidad de BiAsO_4 a $65\text{ }^\circ\text{C}$, ya que es la temperatura a la que se encuentra el electrolito industrial de Atlantic Copper durante el proceso de electrorrefinación. En este caso, el valor de K_{eq} obtenido mediante HSC *Chemistry* fue de $4.18 \cdot 10^4$, la constante A a $65\text{ }^\circ\text{C}$ para la ecuación de Davies es de 0.5534 y la densidad del electrolito a $65\text{ }^\circ\text{C}$ fue de 1.2070 g cm^{-3} . Al sustituir en las ecuaciones anteriores, se obtuvo un valor del producto de solubilidad a $65\text{ }^\circ\text{C}$ de $0.69\text{ g}^2\text{ L}^{-2}$.

A partir de los productos de solubilidad calculados a diferentes temperaturas, se trazaron las líneas de precipitación de BiAsO_4 (**Figura 64**).

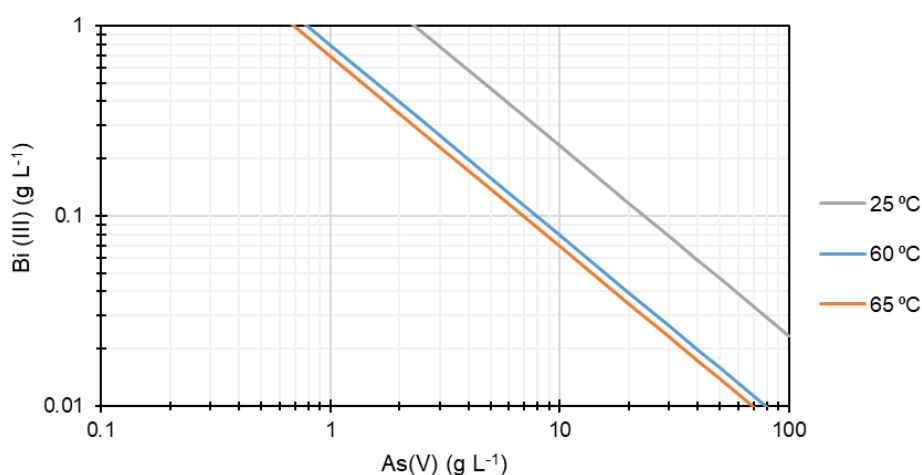
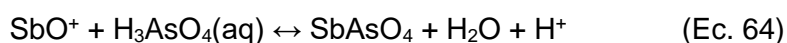


Figura 64. Líneas de precipitación de BiAsO_4 calculadas a 25 , 60 y $65\text{ }^\circ\text{C}$.

3.3. Cálculo del producto de solubilidad de SbAsO_4

La precipitación de SbAsO_4 puede ser descrita por la siguiente reacción (Hiskey, 2012):



En la bibliografía hay poca información sobre su producto de solubilidad. Según Hiskey, 2012, la constante de equilibrio a $60\text{ }^\circ\text{C}$ es de $5.8 \cdot 10^3$, siendo el producto de solubilidad de SbAsO_4 $1.29\text{ g}^2\text{ L}^{-2}$. Otros autores (Braun et al., 1976) describen que el producto de solubilidad a $60\text{ }^\circ\text{C}$ es de $1.4\text{ g}^2\text{ L}^{-2}$.

Debido a que en el programa informático HSC *Chemistry* 8.0 no aparece la especie SbAsO_4 , primero se ha calculado la energía libre de reacción (ΔG_r°) a 25 y 60 °C, y a partir de estos dos datos se ha extrapolado ΔG_r° a 65 °C.

ΔG_r° a 25 °C se ha determinado a través de las energías libres de formación (ΔG_f°) de las especies presentes en la (Ec. 61) a 25 °C (Wagman et al., 1982) según la (Ec. 65). Para el equilibrio de precipitación de SbAsO_4 , ΔG_r° correspondería a la (Ec. 65), obteniéndose un valor de $-24.54 \text{ KJ mol}^{-1}$ (Ec. 67).

$$\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_{\text{productos}} - \sum \Delta G_{\text{reactivos}} \quad (\text{Ec. 65})$$

$$\Delta G_r^\circ = (\Delta G_{\text{SbAsO}_4} + \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}) - (\Delta G_{\text{SbO}^+} + \Delta G_{\text{H}_3\text{AsO}_4}) \quad (\text{Ec. 66})$$

$$\Delta G_r^\circ = (-136.64 - 237.1) \text{ KJ mol}^{-1} - (-177.1 - 768.1) \text{ KJ mol}^{-1} = -24.54 \text{ KJ mol}^{-1} \quad (\text{Ec. 67})$$

Para ΔG_r° a 60 °C, ya que no se disponen datos bibliográficos, se calculó a partir de la (Ec. 67).

$$\Delta G_r^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_{\text{eq}} \quad (\text{Ec. 68})$$

Donde R es la constante de los gases ideales ($8.31 \text{ KJ (K} \cdot \text{mol)}^{-1}$) y T la temperatura en K. Sustituyendo el valor de K_{eq} a 60 °C según Hiskey, 2012 ($5.8 \cdot 10^3$), ΔG_r° fue de $-23.97 \text{ KJ mol}^{-1}$.

Considerando que estos dos valores de ΔG_r° presentan una relación lineal con respecto a la temperatura, cuya ecuación es $\Delta G_{r,T}^\circ = -29.31 + 0.016T$, se puede extrapolar el valor de ΔG_r° a 65 °C, siendo éste $-23.903 \text{ KJ mol}^{-1}$. Por lo tanto, a partir de la (Ec. 68), la K_{eq} a 65 °C es de $4.96 \cdot 10^3$.

Como se ha realizado anteriormente en el caso de BiAsO_4 , se ha calculado el coeficiente de actividad de SbO^+ a partir de la ecuación de Davies (Ec. 55) siendo en este caso $z=1$, y el coeficiente de actividad de H_3AsO_4 de la ecuación para especies no cargadas (Ec. 56), empleando en este caso un valor de $K=0.192$. Se obtuvieron los valores:

$$\gamma_{\text{SbO}^+} = 0.78912$$

$$\gamma_{\text{H}_3\text{AsO}_4} = 2.4210$$

Conociendo los coeficientes de actividad, la densidad del electrolito a 65 °C (1.2070 g cm^{-3}) y el peso molecular de SbO^+ y H_3AsO_4 , se puede estimar el valor del producto de solubilidad de SbAsO_4 a 65 °C (Ec. 69):

$$[M_{\text{SbO}^+}] \cdot [M_{\text{H}_3\text{AsO}_4}] \cdot PM_{\text{SbO}^+} \cdot PM_{\text{H}_3\text{AsO}_4} = 7.7049 \cdot 10^{-5} \cdot 137.76 \cdot 141.92 = 1.50 \text{ g}^2 \text{ L}^{-2} \text{ (Ec. 69)}$$

La **Figura 65** muestra las líneas de precipitación de SbAsO_4 a partir de los productos de solubilidad calculados a diferentes temperaturas.

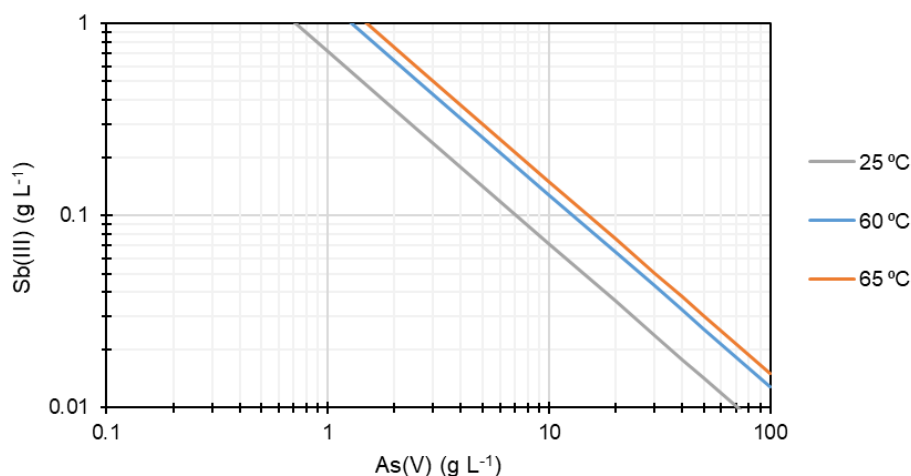


Figura 65. Líneas de precipitación de SbAsO_4 calculadas a 25, 60 y 65 °C.

3.4. Validación del método turbidimétrico

La formación de precipitados en el electrolito se evaluó mediante medidas de turbidez. Estas medidas se llevaron a cabo empleando un turbidímetro, calibrando el instrumento con disoluciones patrón de formacina entre 10-800 FNU (unidad de formacina nefelométrica) (**Figura 66**).



Figura 66. Turbidímetro con patrones estándar de calibración.

Se evaluaron los parámetros analíticos de linealidad, límites de detección y cuantificación y precisión para la validación del método turbidimétrico. Para ello, se estudió la influencia de las diferentes operaciones en el laboratorio para las mediciones de turbidez, como son el disolvente empleando para diluir el electrolito, tipo de electrolito (industrial y sintético) y la cubeta empleada. Estas mediciones se han realizado en el electrolito sintético sin Bi, el electrolito sintético con 0.30 g L^{-1} de Bi, el electrolito industrial con 0.16 g L^{-1} de Bi y el electrolito industrial 0.30 g L^{-1} de Bi. La concentración de As en todos los casos fue de 9 g L^{-1} . Para evaluar la diferencia de significancia estadística (t de Student) de las medidas de turbidez según los distintos parámetros estudiados, se consideró un intervalo de confianza del 95 % ($p < 0.05$).

La dilución se realizó con agua Milli-Q y con la disolución de 180 g L^{-1} de H_2SO_4 ya que, al cambiar apreciablemente la acidez de la muestra en caso de la dilución con agua, puede favorecer la precipitación en el electrolito diluido. También se han empleado dos cubetas (cubeta 1 y cubeta 2), para verificar si el uso de cubetas diferentes afecta la medición de la turbidez.

Los experimentos se llevaron a cabo por triplicado, realizando 10 medidas repetidas de turbidez para cada réplica, por lo que se obtuvo un total de 30 mediciones de turbidez para cada experimento.

3.4.1. Linealidad

La linealidad se evaluó mediante la obtención de una curva de calibración (**Figura 67**) midiendo 10 veces la turbidez de cada estándar con concentraciones de 10, 20, 100 y 800 FNU. La ecuación de la recta determinada es: $y = 0.9998x + 0.0744$, con coeficiente de correlación (r) igual a 1.

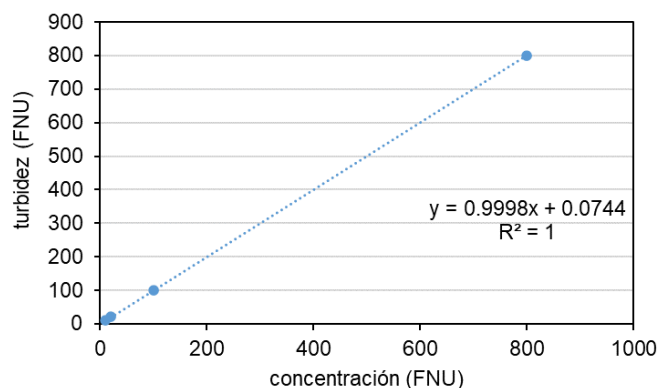


Figura 67. Recta de calibración de turbidez para estándares de formacina con 10, 20, 100 y 800 FNU.

3.4.2. Límites de detección y cuantificación

Los límites de detección y cuantificación han sido descritos anteriormente en el apartado 1.5.3, empleándose para ello las ecuaciones siguientes:

$$LD = \frac{3 \cdot S_{y/x}}{b} \quad (\text{Ec. 70})$$

$$LQ = \frac{10 \cdot S_{y/x}}{b} \quad (\text{Ec. 71})$$

Los valores de los límites de detección y cuantificación de los estándares utilizados en el turbidímetro son 0.20 FNU y 0.60 FNU, respectivamente.

3.4.3. Precisión

3.4.3.1. Repetibilidad

La evaluación de los resultados se realizó calculando la desviación estándar relativa (RSD), a partir de la desviación estándar (sd) y los valores medios. Las **Tablas 22 y 23** muestran los porcentajes RSD y el promedio de las 10 mediciones de turbidez de las tres réplicas en las diferentes muestras usando H₂O Milli-Q o disolución de H₂SO₄ como dilución.

Los resultados indican que, para ambos tipos de electrolitos, el empleo de distintas cubetas no afectó a las medidas de turbidez, no encontrándose diferencias significativas ($p > 0.05$). En cuanto al diluyente empleado, tampoco se encontraron diferencias significativas en el electrolito sintético, mientras que para el electrolito industrial los valores de turbidez fueron significativos más bajos al diluir con H₂O Milli-Q. Además, hay que señalar que el pH de la disolución aumentó en 0.60 unidades cuando el electrolito se diluyó con agua. Por lo tanto, las muestras de electrolitos de los experimentos posteriores fueron diluidas con la disolución de 180 g L⁻¹ de H₂SO₄ para no cambiar la acidez.

Los resultados de la **Tabla 23** correspondientes a la dilución del electrolito con la disolución de H₂SO₄, mostraron que el electrolito sintético con 0.16 g L⁻¹ de Bi presentó una turbidez de 0.42-0.43 FNU. Cuando la concentración de Bi en el electrolito sintético se aumentó a 0.30 g L⁻¹, la turbidez aumentó a valores entre 0.98-0.99 FNU. Esto podría indicar que estaría precipitando el BiAsO₄ o podría deberse a la posible turbidez debido al nitrato añadido como Bi(NO₃)₃. Con respecto a los resultados del electrolito industrial que también posee una concentración de 0.16 g L⁻¹ de Bi, sus valores de turbidez estuvieron por debajo del límite de detección. Si aumenta la concentración de Bi a 0.30 g L⁻¹ en el electrolito industrial, el valor de turbidez fue de 0.28-0.29 FNU. En este caso, si se encontraron diferencias significativas ($p < 0.05$) al usar diferentes tipos de electrolitos con distintas

concentraciones de Bi. Por lo tanto, esto indicaría que la matriz de ambos electrolitos es distinta, ya que el electrolito sintético aporta más turbidez inicial que el electrolito industrial.

Tabla 22. Mediciones de turbidez y desviación estándar relativa (RSD) de muestras diluidas con H₂O Milli-Q.

electrolito	cubeta	Media de turbidez \pm sd (FNU) % RSD			
		1 ^{er} replicado	2 ^o replicado	3 ^{er} replicado	media
Sintético con 0.16 g L ⁻¹ Bi	1	0.41 \pm 0.02 4.9	0.42 \pm 0.02 4.8	0.44 \pm 0.03 6.8	0.42 \pm 0.03 7.1
	2	0.44 \pm 0.03 6.8	0.43 \pm 0.03 7.0	0.42 \pm 0.03 7.1	0.43 \pm 0.03 7.0
Sintético con 0.30 g L ⁻¹ Bi	1	0.99 \pm 0.03 3.0	1.01 \pm 0.01 1.0	1.00 \pm 0.03 3.0	1.00 \pm 0.03 3.0
	2	1.01 \pm 0.05 5.0	1.05 \pm 0.03 2.9	1.03 \pm 0.03 2.9	1.03 \pm 0.05 4.9
Industrial con 0.16 g L ⁻¹ Bi	1	<LD	<LD	<LD	<LD
	2	<LD	<LD	<LD	<LD
Industrial con 0.30 g L ⁻¹ Bi	1	0.21 \pm 0.02 9.5	0.20 \pm 0.02 10.0	0.22 \pm 0.02 9.1	0.21 \pm 0.02 9.5
	2	0.20 \pm 0.01 5.0	0.20 \pm 0.02 10.0	0.21 \pm 0.02 9.5	0.20 \pm 0.02 10.0

Tabla 23. Mediciones de turbidez y RSD de muestras diluidas con la disolución de H₂SO₄.

electrolito	cubeta	Media de turbidez \pm sd (FNU) % RSD			
		1 ^{er} replicado	2 ^o replicado	3 ^{er} replicado	media
Sintético con 0.16 g L ⁻¹ Bi	1	0.41 \pm 0.02 4.9	0.43 \pm 0.03 7.0	0.41 \pm 0.02 4.9	0.42 \pm 0.03 7.1
	2	0.43 \pm 0.04 9.3	0.43 \pm 0.03 7.0	0.43 \pm 0.03 7.0	0.43 \pm 0.04 9.3
Sintético con 0.30 g L ⁻¹ Bi	1	0.98 \pm 0.03 3.1	0.99 \pm 0.02 2.0	0.98 \pm 0.03 3.1	0.98 \pm 0.03 3.1
	2	0.98 \pm 0.03 3.1	0.98 \pm 0.03 3.1	1.00 \pm 0.03 3.0	0.99 \pm 0.03 3.0
Industrial con 0.16 g L ⁻¹ Bi	1	<LD	<LD	<LD	<LD
	2	<LD	<LD	<LD	<LD
Industrial con 0.30 g L ⁻¹ Bi	1	0.29 \pm 0.02 6.9	0.29 \pm 0.02 6.9	0.29 \pm 0.02 6.9	0.29 \pm 0.02 6.9
	2	0.28 \pm 0.02 7.1	0.29 \pm 0.02 6.9	0.28 \pm 0.02 7.1	0.28 \pm 0.02 7.1

3.4.3.2. Reproducibilidad

Para el cálculo de la reproducibilidad se han realizado medidas de turbidez en tres días no consecutivos. Se ha llevado a cabo el mismo procedimiento que en el caso anterior de repetibilidad, realizándose tres réplicas y midiéndose diez veces cada una. Las medidas de turbidez correspondientes al promedio de las tres réplicas realizadas con H₂O y H₂SO₄ se muestran en la **Tabla 24**.

En cuanto a los valores de turbidez obtenidos con los electrolitos sintético e industrial son similares a los mostrados en las tablas anteriores, sin diferencias significativas en cuanto a la cubeta empleada. Sin embargo, en el electrolito industrial con 0.30 g L⁻¹ de Bi si se encontraron diferencias significativas diluyendo la muestra con agua y con H₂SO₄, al contrario de lo que ocurre con el electrolito sintético, el cual no depende del diluyente utilizado. Con respecto a realizar las medidas de turbidez en el electrolito en días distintos, no fue estadísticamente significativo ya que los valores de turbidez fueron parecidos independientemente del electrolito medido.

Tabla 24. Mediciones de turbidez, expresadas como media ± sd (FNU), de muestras de electrolitos sintético e industrial diluidas con H₂O Milli-Q y H₂SO₄ durante tres días.

electrolito	cubeta	dilución con H ₂ O Milli-Q			%RSD	dilución con H ₂ SO ₄			%RSD
		día 1	día 2	día 3		día 1	día 2	día 3	
Sintético con 0.16 g L ⁻¹ Bi	1	0.42±0.03	0.45±0.03	0.44±0.03	3.5	0.42±0.03	0.47±0.06	0.45±0.05	5.6
	2	0.43±0.03	0.42±0.02	0.45±0.03	3.5	0.43±0.04	0.47±0.06	0.44±0.04	4.7
Sintético con 0.30 g L ⁻¹ Bi	1	1.00±0.01	0.99±0.03	0.98±0.06	1.0	0.98±0.01	1.04±0.03	0.99±0.03	3.2
	2	1.03±0.02	1.01±0.03	1.02±0.03	1.0	0.99±0.01	1.02±0.03	1.00±0.02	1.5
Industrial con 0.16 g L ⁻¹ Bi	1	<LD	<LD	<LD	-	<LD	<LD	<LD	-
	2	<LD	<LD	<LD	-	<LD	<LD	<LD	-
Industrial con 0.30 g L ⁻¹ Bi	1	0.21±0.02	0.20±0.02	0.22±0.02	4.8	0.29±0.03	0.28±0.04	0.27±0.03	3.6
	2	0.20±0.01	0.20±0.02	0.21±0.02	2.8	0.28±0.04	0.27±0.02	0.25±0.01	5.7

3.5. Dopado del electrolito con Bi y As mediante adición de disoluciones o de reactivos sólidos

Se han estudiado dos procedimientos para dopar con Bi y As tanto el electrolito sintético como el industrial. El primero ha consistido en la preparación de disoluciones de alta concentración de As y Bi seleccionando reactivos adecuados, con el fin de añadir dichas disoluciones al

electrolito. El segundo procedimiento estudiado ha sido la adición directa de estos reactivos sólidos al electrolito. Para ello, se han considerado parámetros como la solubilidad de los reactivos, el tipo de disolvente, temperatura y el tiempo empleado para su disolución.

3.5.1. Preparación de disoluciones de alta concentración de Bi para dopado del electrolito

Según la bibliografía, los reactivos empleados para el dopado de Bi al electrolito sintético son Bi metal (Wang et al., 2006; Wang et al., 2011a) y Bi_2O_3 (Xiao et al., 2008; Xiao et al., 2012; Xiao et al., 2013a; Xiao et al., 2013b; Peng et al., 2012; Jafari et al., 2017). El estudio realizado por Wang et al., 2011a describe la disolución del Bi metal en H_2SO_4 concentrado (96 %) en caliente (80 °C) sin indicar el tiempo empleado para su disolución. Por ello, se ha probado disolver el Bi metal en H_2SO_4 a 80 °C calentando en placa calefactora. Sin embargo, después de probar durante un periodo de cinco horas, no se consiguió su disolución, por lo que se descartó su empleo para el dopado del electrolito con Bi.

Por otro lado, en los estudios realizados por Wang et al., 2017 se ha empleado Bi_2O_3 , aunque se indica que no se puede disolver en disoluciones de H_2SO_4 , mientras que Xiao et al., 2012 y 2013a describen que se disuelve en H_2SO_4 concentrado, sin especificar la concentración de Bi de la disolución resultante. Tampoco especifica ningún parámetro para su disolución, como calentamiento y tiempo. Por este motivo, en el presente estudio se ha probado disolver el Bi_2O_3 empleando disoluciones concentradas en Bi entre 3.30 y 490 g L^{-1} usando como disolvente H_2SO_4 a distintas concentraciones, con una disolución de 180 g L^{-1} , disolución al 50% (v/v) y H_2SO_4 concentrado 96 % (p/p), tanto a temperatura ambiente como a 65 °C durante 5 horas. En ninguna de las experiencias realizadas se consiguió la disolución del Bi_2O_3 con H_2SO_4 (**Figura 68**). Por ello, se probaron otros ácidos como HNO_3 y HCl concentrados (Jafari et al., 2017), añadiendo una cantidad mínima (0.50 mL) con el fin de procurar alterar mínimamente la composición química del electrolito. De este modo, el Bi_2O_3 fue disuelto de manera inmediata con ambos ácidos a temperatura ambiente y se enrasó con la disolución de 180 g L^{-1} de H_2SO_4 , siendo esta disolución estable durante 24 horas.

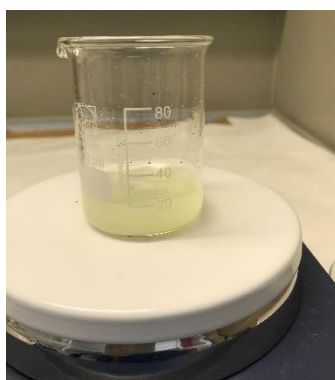


Figura 68. Bi_2O_3 en 20 mL de H_2SO_4 concentrado (96 %) a 65 °C después de 5 horas.

Sin embargo, se descartó el empleo de HNO_3 o HCl ya que su uso implicaría alterar las condiciones químicas iniciales del electrolito. En el caso de HCl , el volumen mínimo empleado de 0.50 mL para disolver el Bi_2O_3 supondría aumentar la concentración de Cl^- de 50 a 2200 mg L^{-1} , lo que podría afectar negativamente al proceso de electrodeposición ya que su concentración no debe ser más de 100 mg L^{-1} . En cuanto al uso del HNO_3 , al tratarse de un ácido oxidante, podría provocar un cambio en los estados de oxidación de las especies presentes en el electrolito, como por ejemplo As, Fe y Sb.

En vista de estos resultados, se descartó el dopaje del electrolito con Bi mediante el empleo de disoluciones de alta concentración de Bi metal y el Bi_2O_3 .

Por ello, se probaron dos sales de Bi, como $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ para preparar disoluciones de alta concentración de Bi. En este caso, también se intentó preparar disoluciones concentradas en Bi (3.30-190 g L^{-1}), disolviendo el $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ en la disolución de 180 g L^{-1} de H_2SO_4 o en H_2SO_4 concentrado. Por un lado, el $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ no pudo disolverse después de 5 horas a temperatura ambiente o a 90 °C, ni en H_2SO_4 concentrado ni en la disolución de 180 g L^{-1} de H_2SO_4 . En el caso del $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, su disolución fue completa en menos de 1 minuto a temperatura ambiente y las disoluciones fueron estables durante 24 horas. Por este motivo, las disoluciones de alta concentración de Bi para el dopado del electrolito se prepararon a partir del $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ empleando la disolución de 180 g L^{-1} de H_2SO_4 .

3.5.2. Adición de reactivos sólidos de Bi para dopado del electrolito

En cuanto al dopado del electrolito mediante el procedimiento de la adición directa de Bi al electrolito, se requiere que el tiempo para disolver el reactivo de Bi sea mínimo. Por lo tanto, se probó la adición al electrolito industrial de los reactivos descritos anteriormente. En el caso del Bi_2O_3 y del $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, no pudieron ser disueltos en el electrolito después de 5 horas a 90 °C. Los mejores resultados se obtuvieron con $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, que se consiguió disolver en un tiempo inferior a 1 minuto, tanto a temperatura ambiente como calentando a 65 y 90 °C. Por lo tanto, las experiencias de adición de Bi al electrolito de cobre se realizaron con $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Posteriormente, se estudió si la adición de NO_3^- como $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ al electrolito afecta a las medidas turbidez.

3.5.3. Preparación de disoluciones de alta concentración de As para dopado del electrolito

En cuanto a la preparación de disoluciones de alta concentración de As, se han empleado los óxidos As_2O_3 y As_2O_5 para las disoluciones de As(III) y As(V), respectivamente. En el caso de las disoluciones de As(III), existen diversos estudios (Wang et al., 2011a; Peng et al., 2012; Wang et al., 2017), donde se describe que el As_2O_3 es disuelto en agua y calentamiento. Sin embargo, no se indica el tiempo que se necesita para disolver, ni si se añade otro reactivo para su disolución, ya que el As_2O_3 es muy poco soluble en agua. Según Xiao et al., 2012, se

especifica que el As_2O_3 se disuelve en medio básico mediante la adición de NaOH, disolviendo con agua y calentamiento.

A diferencia de los estudios anteriores en los que la disolución se produce mediante agua o NaOH, se ha probado disolver el As_2O_3 con la disolución de 180 g L^{-1} de H_2SO_4 , similar a la matriz de la muestra. Al preparar una disolución de 0.50 g L^{-1} de As(III) y calentar a $90 \text{ }^\circ\text{C}$, se consiguió la disolución completa en 30 minutos, siendo estable al menos dos semanas.

Con respecto a la adición de As(V), en varios estudios publicados se ha llevado a cabo la oxidación de As(III) a As(V) usando el As_2O_3 por medio de un agente oxidante como H_2O_2 (Wang et al., 2011a; Peng et al., 2012; Xiao et al., 2012; Wang et al., 2017). En el presente estudio, se ha probado disolver el As_2O_5 en la disolución de 180 g L^{-1} de H_2SO_4 . Para ello, se ha preparado una disolución de 8.50 g L^{-1} de As(V), ya que es la concentración habitual en el electrolito industrial. Se consiguió la disolución completa de As_2O_5 durante 1 hora calentando a $90 \text{ }^\circ\text{C}$, y obteniéndose una disolución que fue estable al menos durante 4 semanas.

Además, se han preparado disoluciones más concentradas en As(V) usando As_2O_5 , de $80,430$ y 930 g L^{-1} , mediante la disolución de 180 g L^{-1} de H_2SO_4 calentando a $90 \text{ }^\circ\text{C}$. El tiempo necesario para preparar estas disoluciones fue de 1, 3 y 4 horas, respectivamente, y todas ellas fueron estables durante una semana.

3.5.4. Adición de reactivos sólidos de As para dopado del electrolito

Además de preparar disoluciones de alta concentración de As, también se ha probado añadir los óxidos de As (As_2O_3 y As_2O_5) directamente al electrolito sintético y al electrolito industrial. En primer lugar, se intentó la disolución de ambos óxidos en la disolución de 180 g L^{-1} de H_2SO_4 a $65 \text{ }^\circ\text{C}$, pero el tiempo necesario para su disolución fue largo, superior a 5 horas. Al aumentar la temperatura a $90 \text{ }^\circ\text{C}$, se consiguió reducir el tiempo de disolución a 30 minutos. Para reponer las pérdidas por evaporación, el electrolito fue enrasado con agua Milli-Q. En este sentido, las experiencias posteriores de adición de As al electrolito se realizaron mediante la adición directa de los óxidos a los electrolitos sintético e industrial.

3.6. Preparación de electrolito sintético

En la **Tabla 25** se muestra el orden de adición de los reactivos para la preparación del electrolito sintético, así como la temperatura y el tiempo necesario para su disolución. En primer lugar, una vez preparada la disolución de 180 g L^{-1} de H_2SO_4 , se fijaron las concentraciones de Cu, Ni y Fe a las mismas que tiene el electrolito industrial, que corresponden a 45 g L^{-1} de Cu, 12 g L^{-1} de Ni y 1 g L^{-1} de Fe. A continuación, se agregan las especies de As y el Bi a partir de los reactivos seleccionados anteriormente para el dopado del electrolito. Las concentraciones de partida seleccionadas fueron también similares a las que presenta el electrolito industrial (0.50 g L^{-1} de As(III), 8.50 g L^{-1} de As(V) y 0.13 g L^{-1} de

Bi). Para comprobar que las concentraciones de los elementos son las adecuadas, se analiza la concentración total mediante ICP-AES y las especies de As a través del acoplamiento HPLC-HG-AFS.

Tabla 25. Orden de adición de los reactivos para la preparación de electrolito sintético (180 g L⁻¹ de H₂SO₄) empleado en los experimentos de precipitación de BiAsO₄, indicando temperatura y tiempo de disolución.

Orden de adición	Elemento	Concentración (g L ⁻¹)	Reactivos	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
1	Cu	45	CuSO ₄ · 5 H ₂ O	65	10
2	Ni	12	NiSO ₄ · 6 H ₂ O	65	10
3	Fe	1	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	65	5
4	As(III)	0.50	As ₂ O ₃	90	30
5	As(V)	8.50	As ₂ O ₅	90	30
6	Bi	0.13	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	65	1

3.7. Obtención del diagrama de equilibrio de precipitación de BiAsO₄

Para estudiar el equilibrio de precipitación del arsenato de Bi, se consideraron dos procedimientos. En el primer procedimiento, se realizaron experiencias de dopaje del electrolito industrial añadiendo Bi y As, dejando que el sistema alcance el equilibrio después de varios días y determinando mediante ICP-AES las concentraciones de Bi y As que permanecen en disolución. En este caso, el dopaje se produjo tanto por adición de disoluciones concentradas en Bi y As, como disolviendo directamente reactivos de Bi y As en el electrolito. En este procedimiento se realizaron dos experimentos de dopaje de Bi y As, uno con concentraciones medias (0.30-1.00 g L⁻¹ de Bi y 9.40-12 g L⁻¹ As) y otro con concentraciones altas (3.00 g L⁻¹ de Bi y 9-28 g L⁻¹ As).

En el segundo procedimiento, se doparon los electrolitos sintético e industrial añadiendo Bi y As, y midiendo el cambio en la turbidez resultante de la precipitación del arsenato de Bi, en intervalos de tiempo de medida de 5 minutos, 3 horas y 24 horas. En este caso, la adición de Bi y As se realizó mediante la disolución de reactivos de Bi y As en ambos electrolitos.

3.7.1. Dopaje del electrolito industrial a concentraciones medias y altas de Bi y As y análisis mediante ICP-AES

En el primer procedimiento para el estudio del equilibrio de precipitación del BiAsO₄, se realizaron experiencias de dopaje del electrolito industrial añadiendo Bi y As. El comportamiento de estos elementos en el electrolito ha sido estudiado a través del diagrama de fase, en el cual se traza la línea de precipitación de arsenato de Bi a 65 °C, calculada anteriormente (apartado 3.2. Cálculo del producto de solubilidad de BiAsO₄) (**Figura 64**).

Por ello, se han realizado dos tipos de experimentos en los que el electrolito industrial se ha dopado con Bi y As, y dejando que el sistema alcance el equilibrio después de varios días. El primer experimento se basa en dopado con concentraciones de Bi y As inferiores respecto a la línea de precipitación de BiAsO_4 , mientras que el segundo experimento se realizó con concentraciones superiores a la línea de precipitación. Las concentraciones de As y Bi que permanecen en disolución una vez que comienza la precipitación se determinaron mediante ICP-AES.

3.7.1.1. Dopado de electrolito industrial a concentración media de Bi y As

El experimento por debajo de la línea de precipitación de BiAsO_4 consistió en aumentar la concentración de Bi en el electrolito industrial desde su valor inicial de 0.20 g L^{-1} hasta 0.30 , 0.60 , 0.80 y 1.00 g L^{-1} mediante la adición de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Además, se aumentó la concentración inicial de As en el electrolito industrial de 9.40 g L^{-1} hasta 11 y 12 g L^{-1} , mediante la adición de As_2O_5 .

Se llevaron a cabo tres ensayos a tres niveles de concentración de As, resumidos en la **Tabla 26**. El ensayo A corresponde a la concentración inicial de As en el electrolito industrial (9.40 g L^{-1}), mientras que en los ensayos B y C se aumentó la concentración hasta 11 y 12 g L^{-1} de As, respectivamente. Cada ensayo constaba de cuatro experiencias con concentraciones crecientes de Bi, empleándose para cada una de ellas 100 mL de electrolito industrial calentado a $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Las muestras de electrolito se filtraron a través de un filtro de jeringa de $0.45 \text{ }\mu\text{m}$ y se analizaron las concentraciones de Bi y As en disolución mediante ICP-AES al comienzo de los experimentos de dopado (día 0) y los siguientes días 2, 5 y 12.

Tabla 26. Resumen de las concentraciones iniciales teóricas de Bi y As en el electrolito industrial para experimentos de dopaje realizados por debajo de la línea de precipitación de BiAsO₄.

	Concentración inicial de Bi (g L ⁻¹)	Concentración inicial de As (g L ⁻¹)
Ensayo A		
A1. Primera experiencia	0.30	9.40
A2. Segunda experiencia	0.60	9.40
A3. Tercera experiencia	0.80	9.40
A4. Cuarta experiencia	1.00	9.40
Ensayo B		
B1. Primera experiencia	0.30	11.00
B2. Segunda experiencia	0.60	11.00
B3. Tercera experiencia	0.80	11.00
B4. Cuarta experiencia	1.00	11.00
Ensayo C		
C1. Primera experiencia	0.30	12.00
C2. Segunda experiencia	0.60	12.00
C3. Tercera experiencia	0.80	12.00
C4. Cuarta experiencia	1.00	12.00

Los resultados correspondientes al ensayo A durante 12 días se resumen en la **Tabla 27**. Se observó que para la concentración inicial de As (9.40 g L⁻¹), al aumentar la concentración de Bi hasta 0.80 g L⁻¹ (ensayo A3), no se produjo precipitación, ya que las concentraciones de As y Bi en el electrolito permanecieron constantes durante 12 días. En cambio, al aumentar la concentración de Bi hasta 1 g L⁻¹ (ensayo A4), se produjo precipitación a partir del día 12 del estudio, ya que la concentración de Bi disminuyó apreciablemente de 1.04 a 0.60 g L⁻¹. El precipitado formado puede apreciarse en la **Figura 69**.

Table 27. Ensayo A. Concentraciones de Bi y As en el electrolito industrial mediante análisis por ICP-AES durante 12 días.

experiencias	concentración inicial de Bi (g L ⁻¹)	concentración inicial de As (g L ⁻¹)	días de análisis	As (g L ⁻¹)	Bi (g L ⁻¹)
A1	0.30	9.40	0	9.41	0.29
			2	9.35	0.29
			5	9.30	0.29
			12	9.30	0.29
A2	0.60	9.40	0	9.44	0.61
			2	9.37	0.60
			5	9.33	0.60
			12	9.30	0.61
A3	0.80	9.40	0	9.47	0.82
			2	9.45	0.82
			5	9.36	0.82
			12	9.33	0.81
A4	1.00	9.40	0	9.44	1.04
			2	9.42	1.04
			5	9.37	1.04
			12	9.34	0.60

**Figura 69.** Precipitado blanco en la experiencia A4 del ensayo A (1.00 g L⁻¹ Bi y 9.40 g L⁻¹ As) formado en el quinto día.

En el ensayo B, al aumentar la concentración de As en el electrolito industrial de 9.40 a 11 g L⁻¹ (**Tabla 28**), no se formó precipitado con concentraciones de Bi de 0.30 y 0.60 g L⁻¹ (experiencias B1 y B2), ya que las concentraciones de As y Bi en estos experimentos permanecen constantes o disminuyen relativamente poco durante 12 días. En cuanto a las experiencias con mayores concentraciones de Bi de 0.80 y 1.00 g L⁻¹ (experiencias B3 y B4), se formaron precipitados blancos en el fondo de los matraces Erlenmeyer en el quinto día del período de estudio (**Figura 70**), puesto que las concentraciones de As y Bi disminuyeron. La concentración de As disminuyó de 11.20 a 10.55 g L⁻¹ en la experiencia B3 y de 11.16 a 10.32

g L^{-1} en la experiencia B4, mientras que las concentraciones de Bi se redujeron de 0.81 a 0.19 g L^{-1} en la experiencia B3 y de 1.02 a 0.14 g L^{-1} en la experiencia B4.

Tabla 28. Ensayo B. Concentraciones de Bi y As en el electrolito industrial mediante análisis por ICP-AES durante 12 días.

experiencias	concentración inicial de Bi (g L^{-1})	concentración inicial de As (g L^{-1})	días de análisis	As (g L^{-1})	Bi (g L^{-1})
B1	0.30	11	0	10.91	0.30
			2	10.88	0.30
			5	10.86	0.30
			12	10.80	0.30
B2	0.60	11	0	11.07	0.64
			2	10.04	0.64
			5	11.03	0.63
			12	10.93	0.61
B3	0.80	11	0	11.20	0.81
			2	10.71	0.77
			5	10.57	0.40
			12	10.55	0.19
B4	1.00	11	0	11.16	1.02
			2	11.00	0.72
			5	10.79	0.29
			12	10.32	0.14

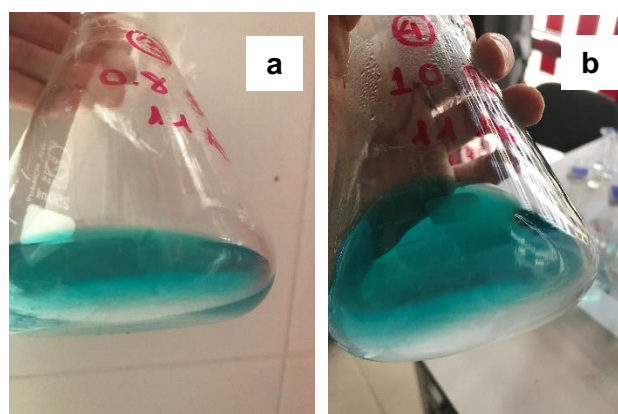


Figura 70. Precipitados blancos formados en el quinto día en la a) experiencia B3 del ensayo B (0.80 g L^{-1} Bi y 11.00 g L^{-1} As) y en la b) experiencia B4 del ensayo B (1.00 g L^{-1} Bi, As 11.00 g L^{-1}).

Los resultados del ensayo C (**Tabla 29**) mostraron que al aumentar la concentración de As en el electrolito industrial hasta 12 g L^{-1} , no se observó precipitado con una concentración de Bi de 0.30 g L^{-1} , puesto que las concentraciones de As y Bi permanecieron constantes en la primera experiencia (C1). En el caso, de las experiencias de mayor concentración de Bi, los precipitados se formaron en el día 5 del estudio, siendo el sólido formado en la experiencia con 0.60 g L^{-1} de Bi (experiencia C2) muy fino, mientras que en las experiencias con 0.80 y 1.00 g L^{-1} de Bi (experiencias B3 y B4) los precipitados fueron más notables (**Figura 71**). Estos precipitados formados concuerdan con una disminución en las concentraciones de As y Bi en disolución. Cuanto mayor es la concentración de Bi, mayor fue el descenso fue en la concentración final (de 0.79 a 0.23 g L^{-1} en la experiencia C3 y de 1.02 a 0.12 g L^{-1} en la experiencia C4). En cuanto a la concentración de As, la disminución fue menos acusada en todas las experiencias, obteniéndose concentraciones de 11.77 g L^{-1} en la experiencia C2, de 11.60 g L^{-1} en la experiencia C3 y de 11.45 g L^{-1} en la experiencia C4.

Tabla 29. Ensayo C. Concentraciones de Bi y As en el electrolito industrial mediante análisis por ICP-AES durante 12 días.

experiencias	concentración inicial de Bi (g L^{-1})	concentración inicial de As (g L^{-1})	días de análisis	As (g L^{-1})	Bi (g L^{-1})
C1	0.30	12	0	11.94	0.31
			2	11.93	0.31
			5	11.89	0.30
			12	11.86	0.30
C2	0.60	12	0	11.96	0.60
			2	11.92	0.61
			5	11.85	0.60
			12	11.77	0.51
C3	0.80	12	0	11.98	0.79
			2	11.92	0.69
			5	11.74	0.51
			12	11.60	0.23
C4	1.00	12	0	11.96	1.02
			2	11.81	0.30
			5	11.76	0.18
			12	11.45	0.12

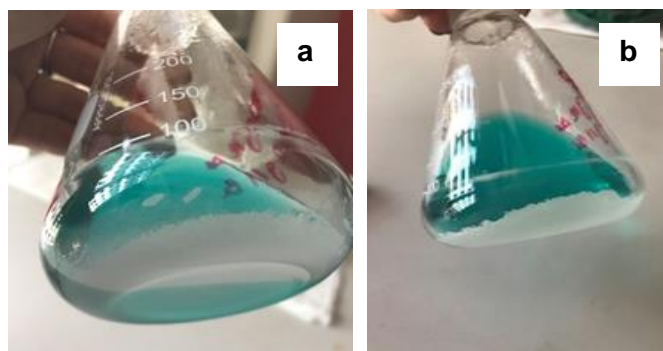


Figura 71. Precipitados blancos formados en el quinto día en la a) experiencia C3 del ensayo C ($0.80 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}$ y $12.00 \text{ g L}^{-1} \text{ As}$) y en la b) experiencia C4 del ensayo C ($1.00 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}$, $\text{As } 12.00 \text{ g L}^{-1}$).

En vista de los resultados obtenidos en los tres ensayos se observa que hay una relación entre las concentraciones relativas de As y Bi y la precipitación de BiAsO_4 . Por un lado, para una menor concentración de As en el electrolito (9.40 g L^{-1}), se necesitó hasta 1.00 g L^{-1} de Bi para iniciarse la precipitación. A medida que se aumenta la concentración de As en el electrolito (11 y 12 g L^{-1}), fue necesario una concentración menor de Bi (0.60 y 0.80 g L^{-1}) para la precipitación. También se observó que al aumentar la concentración de As de 9.40 hasta 12 g L^{-1} , el tiempo necesario para la aparición del precipitado disminuyó de 12 a 5 días. Por lo tanto, una elevada concentración de As en el electrolito acelera la precipitación de BiAsO_4 (**Figura 72**).

Esto indica que el electrolito industrial se mantiene estable en condiciones de sobresaturación de As y Bi. Para concentraciones de As entre 9.40 y 12 g L^{-1} , la concentración teórica de Bi que se encuentra en equilibrio con As es de 0.06 y 0.08 g L^{-1} , según la línea de precipitación calculada anteriormente (apartado 3.2., **Figura 64**), siendo la concentración inicial de Bi en el electrolito industrial (0.20 g L^{-1}) mayor que esas concentraciones de equilibrio. Los resultados obtenidos muestran que las condiciones de sobresaturación pueden aumentarse hasta 0.30 y 0.80 g L^{-1} de Bi, sin que se produzca precipitación.

Estos resultados se encuentran en concordancia con el estudio realizado por Spasoje y Ozra, 1968, en el cual la precipitación de BiAsO_4 ocurrió de manera muy lenta (varios días) en disoluciones sobresaturadas, dependiendo de la concentración de As y Bi, necesitando tiempos de equilibrio más cortos con mayores concentraciones de As iniciales.

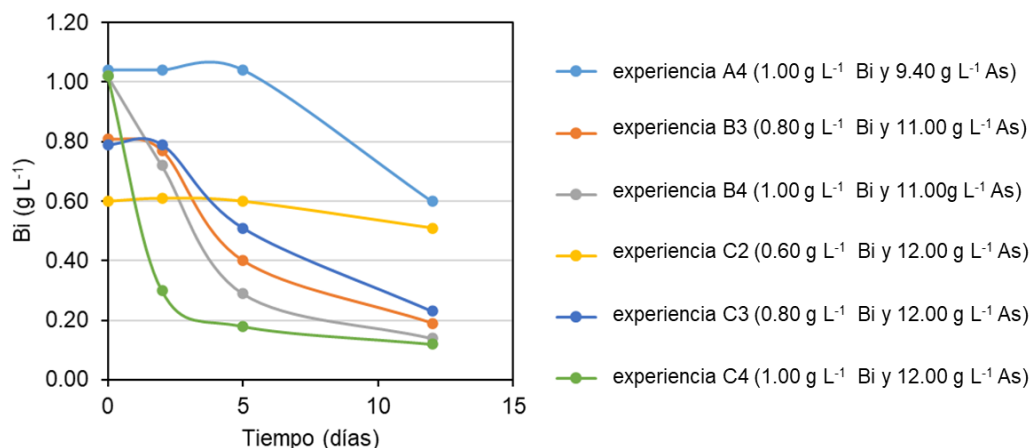


Figura 72. Concentración de Bi en el electrolito industrial en experiencias con 9.40, 11.00 y 12.00 g L⁻¹ de As en las que se observó precipitación durante 12 días.

La estructura cristalina del precipitado formado en los ensayos anteriores puede ser determinada mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX). Sin embargo, en estos ensayos los precipitados resultantes no pudieron ser analizados debido a que la cantidad de sólido fue pequeña, aproximadamente 0.1 gramo, inferior a la cantidad de 1.0 gramo necesaria para su análisis mediante esta técnica.

3.7.1.2. Dopado de electrolito industrial a alta concentración de Bi y As

En el experimento de dopaje con altas concentraciones de Bi y As, se aumentó la concentración inicial de Bi de 0.20 a 3 g L⁻¹ y la concentración de As se incrementó desde su concentración inicial de 9 hasta 11, 18 y 28 g L⁻¹. Para ello, el dopaje del As al electrolito industrial se realizó mediante la adición de tres disoluciones concentradas de As (80, 430 y 930 g L⁻¹), preparadas a partir del As₂O₅, mientras que el dopaje de Bi se llevó a cabo mediante la adición directa de Bi(NO₃)₃ al electrolito industrial.

En este experimento se realizaron cuatro experiencias calentando el electrolito a 65 °C, mostradas en la **Tabla 30**, en las cuales la concentración de Bi se mantuvo en 3 g L⁻¹ y se varió la concentración de As. La primera experiencia corresponde a la concentración inicial del electrolito de 9 g L⁻¹ de As, mientras que en las experiencias 2, 3 y 4, la concentración de As se aumentó hasta 11, 18 y 28 g L⁻¹, respectivamente, mediante la adición a 100 mL de electrolito de 2 mL de cada disolución de As (80, 430 y 930 g L⁻¹) previamente preparadas. Los electrolitos dopados fueron analizados por ICP-AES después de la adición de Bi(NO₃)₃ el primer día (día 0) y los siguientes días 2, 5 y 12.

Cuando se añadió Bi al electrolito industrial, se formó inmediatamente un precipitado blanco (menos de 5 min) en las cuatro experiencias, como se observa en la **Figura 73**, debido a las condiciones de alta sobresaturación del electrolito en ambos elementos. Este precipitado formado fue más apreciable en las experiencias 3 y 4 que en las experiencias 1 y 2.

La formación del precipitado correspondió con la disminución de las concentraciones de As y Bi en el electrolito desde el comienzo del estudio. Esta disminución en las concentraciones de ambos elementos fue más notable en las experiencias 3 y 4 que en las experiencias 1 y 2, ya que las concentraciones de Bi decrecieron hasta un valor cercano a 0.00 g L^{-1} en el día 12 del análisis, mientras que las concentraciones de As disminuyeron de 17.99 hasta 16.52 g L^{-1} en la experiencia 3 y de 28.02 a 16.68 g L^{-1} en la experiencia 4. Estos resultados indicaron que, para una concentración constante de Bi, cuanto mayor es la concentración de As en el electrolito industrial, más rápidamente se produce el precipitado de BiAsO_4 (**Figura 74**).

Tabla 30. Experimentos de dopaje del electrolito industrial con 3 g L^{-1} de Bi y 9 - 28 g L^{-1} de As mediante análisis por ICP-AES durante 12 días.

experiencias	concentración inicial de Bi (g L^{-1})	concentración inicial de As (g L^{-1})	días de análisis	As (g L^{-1})	Bi (g L^{-1})
1	3	9	0	9.01	3.00
			2	8.47	2.68
			5	8.45	1.73
			12	8.41	1.24
2	3	11	0	11.08	2.99
			2	10.48	2.71
			5	10.21	1.69
			12	10.13	0.74
3	3	18	0	17.99	2.95
			2	17.60	2.69
			5	16.98	1.48
			12	16.52	0.03
4	3	28	0	28.02	2.94
			2	27.74	2.26
			5	27.16	1.23
			12	26.68	0.02

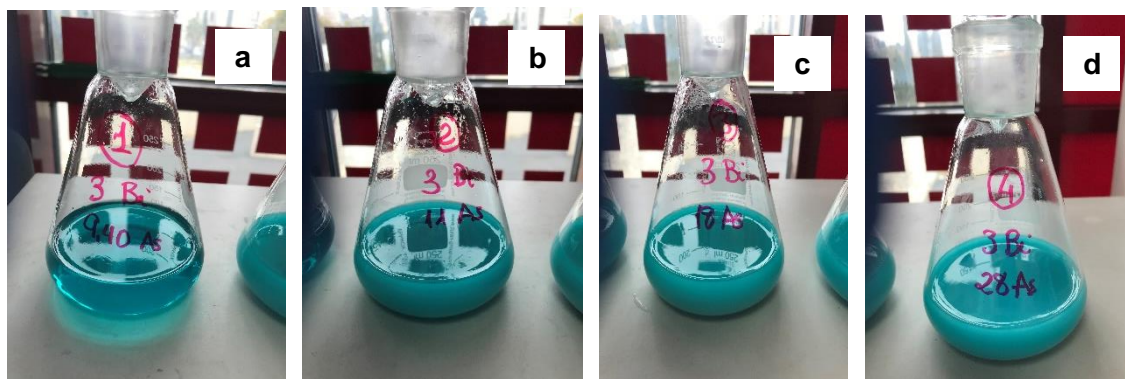


Figura 73. Precipitados formados en: a) experiencia 1 ($3 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}$ y $9 \text{ g L}^{-1} \text{ As}$), b) experiencia 2 ($3 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}$ y $11 \text{ g L}^{-1} \text{ As}$), c) experiencia 3 (3 g L^{-1} y $18 \text{ g L}^{-1} \text{ As}$) y d) experiencia 4 ($3 \text{ g L}^{-1} \text{ Bi}$ y $28 \text{ g L}^{-1} \text{ As}$).

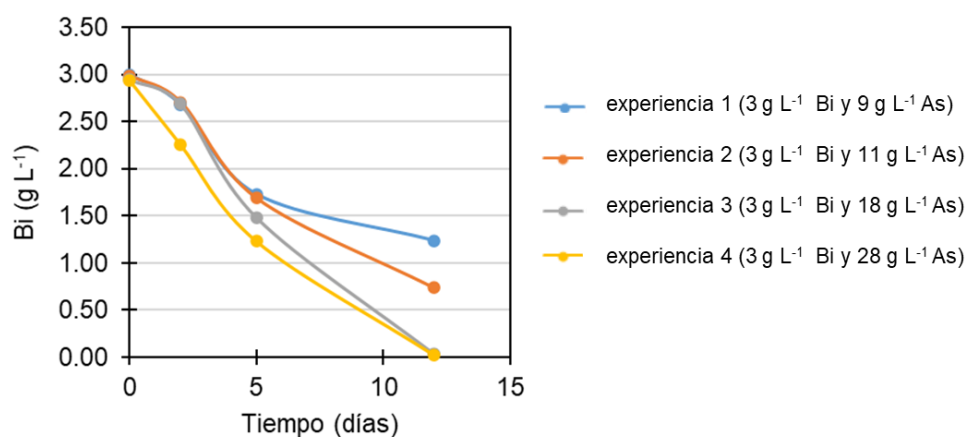


Figura 74. Concentración de Bi en el electrolito industrial en experiencias con 9, 11, 18 y 28 g L^{-1} de As en las que se observó precipitación durante 12 días.

Las concentraciones de Bi y As obtenidas en las cuatro experiencias fueron representadas en la **Figura 75**, junto con la línea del equilibrio de precipitación calculada a 65 °C (descrita en el apartado 3.4.1. Cálculo del producto de solubilidad de BiAsO_4) y la línea experimental trazada por Atlantic Copper (Ríos et al., 2010).

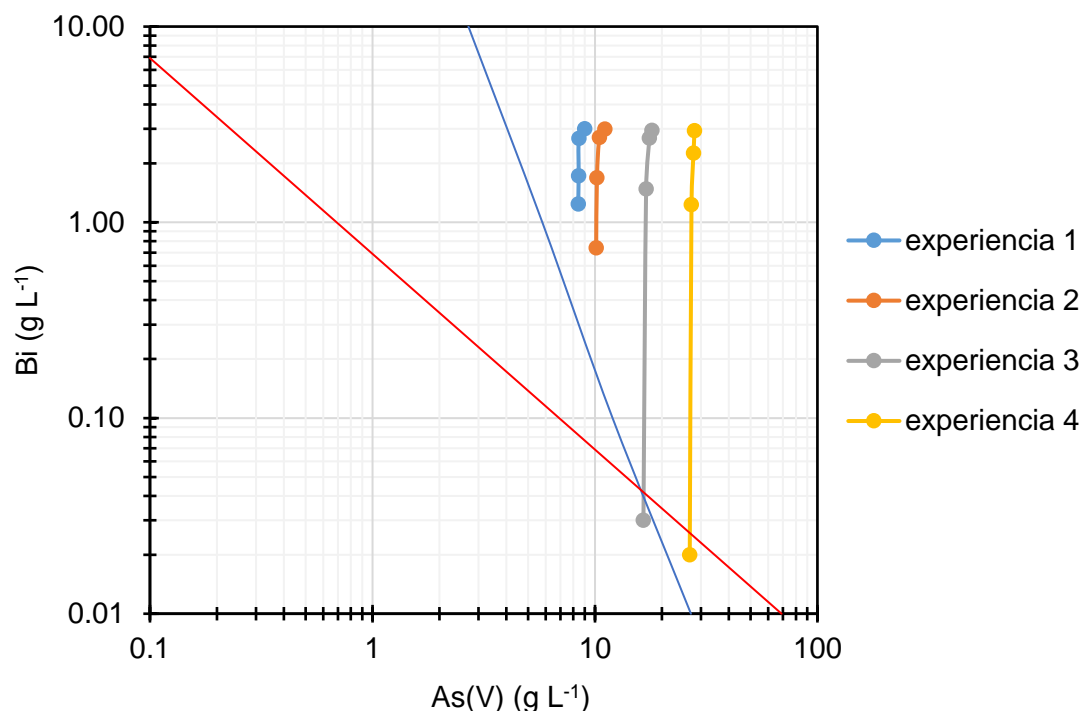


Figura 75. Representación de experimentos de adición de 3 g L^{-1} de Bi y $9, 11, 18$ y 28 g L^{-1} de As. Los puntos de cada experiencia corresponden a las concentraciones de As y Bi en el electrolito industrial a los 0, 2,5 y 12 días. La línea roja corresponde a la línea teórica calculada a $65 \text{ }^\circ\text{C}$. La línea azul corresponde a la línea experimental de Atlantic Copper.

Si se comparan los valores experimentales de Atlantic Copper (línea azul) con los valores teóricos calculados a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ (línea roja), se observa que ambas rectas se cortan en un punto correspondiente aproximadamente a 18 g L^{-1} de As. Esto quiere decir que a concentraciones inferiores a 18 g L^{-1} , las concentraciones experimentales de Bi que se encuentran en equilibrio son siempre superiores a las concentraciones teóricas. Igualmente, a concentraciones de As superiores a 18 g L^{-1} , las concentraciones experimentales de Bi son inferiores a las concentraciones teóricas. Los resultados de las cuatro experiencias de dopado a alta concentración de Bi y As representados en esta figura, confirman los datos experimentales de Atlantic Copper (línea azul). Puede verse que al final de las experiencias 1 y 2, las concentraciones de Bi son altas y próximas a la línea experimental, mientras que en las experiencias 3 y 4, las concentraciones finales de Bi se encontraron por debajo de la línea teoría (línea roja).

Sin embargo, con los datos obtenidos en estas experiencias de dopaje no se han podido trazar la línea de precipitación, debido a que a pesar de que se forme el precipitado al comienzo de las cuatro experiencias a distintas concentraciones de As, se necesitan concentraciones de As mayores de 18 g L^{-1} para que se alcance el equilibrio en el tiempo de estudio de 12 días.

Se determinó la composición química de los cuatro precipitados formados mediante DRX (**Figura 76**). Para ello, los precipitados formados se filtraron y se secaron a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ en un horno

(Figura 77). Los cuatro difractogramas obtenidos se enviaron a la Universidad de Missouri para su interpretación, y los resultados indicaron que todos correspondían a BiAsO_4 en su forma cristalina de Rooseveltite (Figura 78). En la bibliografía se describe que BiAsO_4 cristaliza en dos formas distintas: $\alpha\text{-BiAsO}_4$ y $\beta\text{-BiAsO}_4$, siendo la estructura $\alpha\text{-BiAsO}_4$ conocida como el mineral Rooseveltite (Bedlivy et al., 1982). Además, el estudio realizado por Wang et al., 2017, también indicó mediante análisis por DRX que el precipitado de BiAsO_4 formado en electrolito industrial fue $\alpha\text{-BiAsO}_4$ en condiciones normales, mientras que si se forma en el electrolito sin la presencia de Sb(III) es la estructura $\beta\text{-BiAsO}_4$ o una mezcla de $\alpha\text{-BiAsO}_4$ y $\beta\text{-BiAsO}_4$.

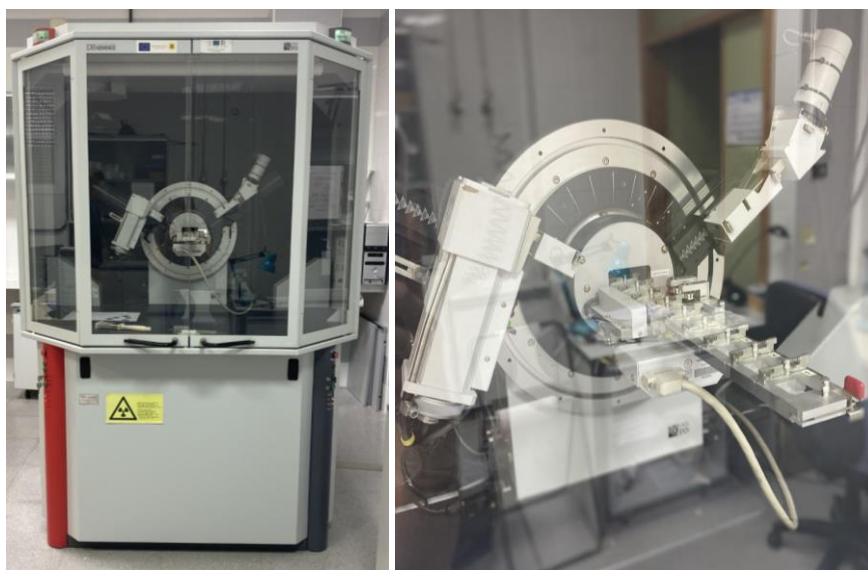


Figura 76. Difractómetro de Rayos X.



Figura 77. Precipitados formados en las cuatro experiencias a) filtrados y b) secados.

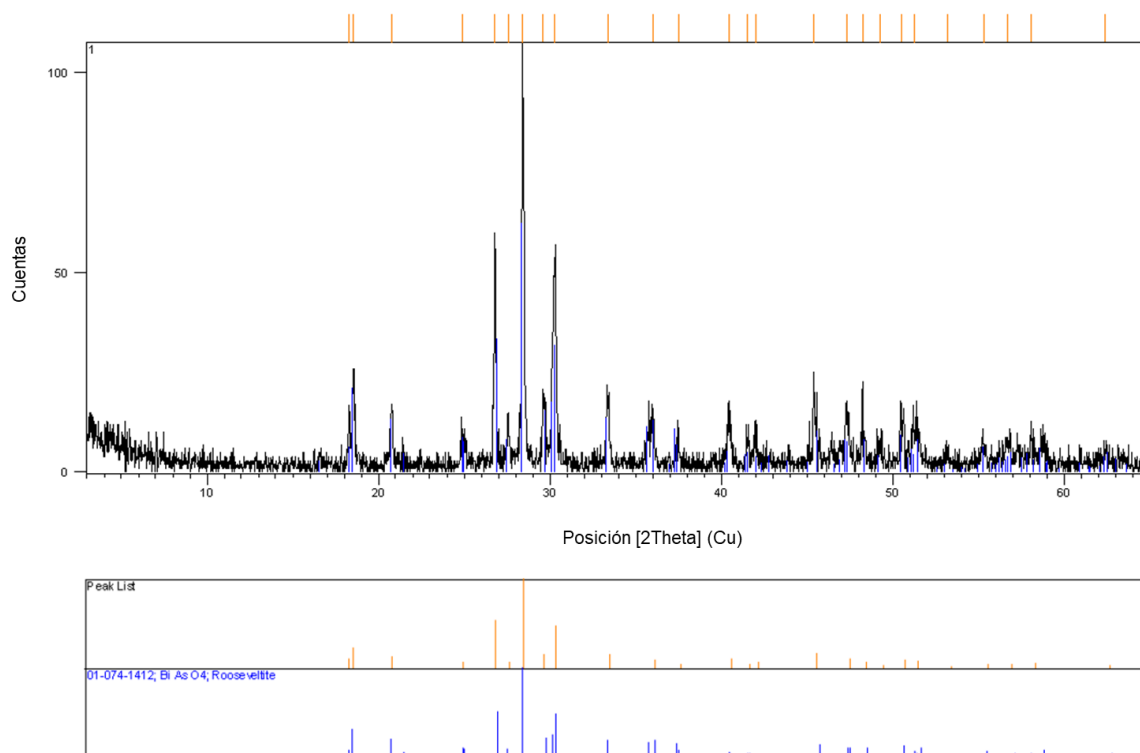


Figura 78. Difractograma del sólido formado en la Experiencia 1.

3.7.2. Dopaje de los electrolitos sintético e industrial con As y Bi y determinación de turbidez

Como alternativa a las medidas de las concentraciones de As y Bi en el electrolito mediante ICP-AES, se ha probado un segundo procedimiento para estudiar el equilibrio de BiAsO_4 basado en las medidas de turbidez. De esta manera se pretende disponer de un método de análisis más sencillo y rápido respecto a ICP-AES que indique un cambio asociado con el comienzo de la precipitación en el electrolito.

En este segundo procedimiento se doparon los electrolitos sintético e industrial añadiendo Bi y As mediante la adición directa de los reactivos a ambos electrolitos, y midiendo el cambio en la turbidez resultante de la precipitación del BiAsO_4 en un periodo de tiempo de 5 minutos, 3 y 24 horas después de la adición de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ al electrolito.

Por ello, en primer lugar, se estudió la posible influencia del NO_3^- en las medidas de turbidez tanto en el electrolito sintético como industrial. A continuación, se realizaron dos experimentos de dopaje de Bi y As: uno con electrolito sintético y otro con electrolito industrial. En los experimentos usando el electrolito sintético se ajustó fijó la concentración de As entre 7 y 13 g L^{-1} , y la de Bi entre 0.05 y 0.60 g L^{-1} . Por otro lado, en los experimentos realizados con electrolito industrial se aumentó la concentración inicial de As de 9 hasta 13 g L^{-1} y la concentración de Bi desde 0.13 hasta 0.60 g L^{-1} . Para ello, fue necesario establecer los

criterios que indiquen que existe un aumento apreciable de la turbidez en estas experiencias debido a la precipitación de BiAsO_4 .

3.7.2.1. Influencia del NO_3^- en las medidas de turbidez

Como se ha mencionado anteriormente (apartado 3.7.1.), para comprobar la posible influencia del NO_3^- en las medidas de turbidez al añadir $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, además de la turbidez causada por la formación de BiAsO_4 , se han llevado a cabo experimentos en electrolitos sintético e industrial, con diferentes concentraciones de NO_3^- mediante el dopado con dos reactivos: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ y NaNO_3 , considerando que el NO_3^- no debe producir ningún precipitado en el electrolito.

Se han realizado tres experiencias a 65 °C: una con electrolito sintético y dos con electrolito real. En la **Tabla 31**, se muestran las cantidades de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ que se añaden a ambos electrolitos para obtener concentraciones de Bi de 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30 y 0.60 g L^{-1} , y las correspondientes cantidades de NO_3^- que se añaden. Además, conociendo los gramos de NO_3^- , se ha calculado la cantidad de NaNO_3 que deben agregarse a 100 mL de electrolito (**Tabla 32**).

En la segunda experiencia con electrolito industrial se ha considerado solo las concentraciones de NO_3^- agregadas correspondientes a 0.20, 0.25, 0.30 y 0.60 g L^{-1} de Bi, ya que el electrolito industrial contiene inicialmente 0.16 g L^{-1} de Bi.

Tabla 31. Cantidad de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ y NO_3^- añadida a 100 mL de electrolitos sintético e industrial.

Bi (g L^{-1})	1ª experiencia con electrolito sintético		2ª experiencia con electrolito industrial		3ª experiencia con electrolito industrial	
	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ añadido (g)	NO_3^- añadido (g)	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ añadido (g)	NO_3^- añadido (g)	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ añadido (g)	NO_3^- añadido (g)
0.10	0.018	0.009	-	-	-	-
0.15	0.028	0.013	-	-	-	-
0.20	0.038	0.017	0.008	0.017	0.008	0.004
0.25	0.047	0.022	0.017	0.022	0.017	0.008
0.30	0.057	0.027	0.026	0.027	0.026	0.012
0.60	0.114	0.054	0.052	0.054	0.052	0.024

Tabla 32. Cantidad de NO_3^- añadida como NaNO_3 a 100 mL de electrolitos sintético e industrial.

Bi (g L ⁻¹)	1ª experiencia con electrolito sintético		2ª experiencia con electrolito industrial		3ª experiencia con electrolito industrial	
	NO_3^- añadido (g)	NaNO_3 añadido (g)	NO_3^- añadido (g)	NaNO_3 añadido (g)	NO_3^- añadido (g)	NaNO_3 añadido (g)
0.10	0.009	0.012	-	-	-	-
0.15	0.013	0.018	-	-	-	-
0.20	0.017	0.023	0.017	0.023	0.004	0.005
0.25	0.022	0.030	0.022	0.030	0.008	0.011
0.30	0.027	0.037	0.027	0.037	0.012	0.017
0.60	0.054	0.074	0.054	0.074	0.024	0.034

En la tercera experiencia, el electrolito industrial empleado contiene inicialmente 0.16 g L⁻¹ de Bi. Por lo tanto, la adición de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ para alcanzar concentraciones de 0.20, 0.25, 0.30 y 0.60 g L⁻¹ de Bi, supone que se ha adicionado también 0.004, 0.008, 0.012 y 0.024 g de NO_3^- al electrolito industrial, respectivamente. La cantidad equivalente en forma de NaNO_3 para dopar el electrolito con la misma cantidad de NO_3^- corresponde a 0.005, 0.011, 0.017 y 0.034 g (**Tabla 32**).

La concentración total de As en el electrolito industrial se mantuvo en su valor inicial de 9 g L⁻¹ (8.50 g L⁻¹ As(V) + 0.50 g L⁻¹ As(III)) para las tres experiencias. El electrolito sintético se preparó con la misma concentración de As.

Se ha realizado cada experiencia por duplicado, calentando las muestras a 65 °C, y se ha medido la turbidez cinco veces cada una a los 5 minutos, 3 horas y 24 horas. La dilución realizada para medir la turbidez fue de 2 mL de electrolito de cobre + 13 mL de la disolución de 180 g L⁻¹ H_2SO_4 .

En la primera experiencia con electrolito sintético, el electrolito empleado se ha preparado con 180 g L⁻¹ H_2SO_4 , 45 g L⁻¹ Cu, 12 g L⁻¹ Ni, 1 g L⁻¹ Fe y 9 g L⁻¹ As, tal como se ha sido descrito en el apartado 3.4.4. No se le añadió Bi para poder comprobar la posible influencia del NO_3^- en la turbidez del electrolito de cobre. El NO_3^- en esta experiencia se añadió como NaNO_3 . La turbidez inicial del electrolito sintético sin Bi fue de 0.22 FNU. Además, se preparó una disolución blanco solo con 180 g L⁻¹ de H_2SO_4 y 45 g L⁻¹ de Cu (sin As, Ni y Fe) para comparar con las experiencias con electrolito sintético.

La **Tabla 33** muestra la cantidad de NO_3^- agregado al electrolito sintético y las medidas de turbidez de tres ensayos correspondientes a: i) la adición de NaNO_3 a la disolución de 180 g L⁻¹ de H_2SO_4 y 45 g L⁻¹ de Cu (empleada como blanco), ii) la primera experiencia de adición de NaNO_3 al electrolito sintético y iii) como comparación, la adición de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ al electrolito sintético.

Tabla 33. Primera experiencia. Turbidez de los ensayos de adición de NaNO_3 a la disolución de H_2SO_4 (blanco), adición de NaNO_3 al electrolito sintético y adición de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ al electrolito sintético. El volumen de electrolito en todos los casos es de 100 mL.

Tiempo de medida	Bi (g L^{-1})	NO_3^- (g) añadido	Turbidez (FNU)		
			Disolución con $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu}$ (blanco)	NaNO_3 en electrolito sintético	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ en electrolito sintético
5 min	0	0	0.00±0.00	0.25±0.01	0.25±0.01
	0.10	0.009	0.40±0.01	0.40±0.01	0.26±0.01
	0.15	0.013	0.40±0.01	0.40±0.01	0.31±0.01
	0.20	0.017	0.42±0.02	0.40±0.01	0.57±0.01
	0.25	0.022	0.42±0.02	0.40±0.02	0.72±0.01
	0.30	0.027	0.42±0.02	0.44±0.02	0.84±0.03
	0.60	0.054	0.41±0.01	0.44±0.01	1.89±0.03
3 h	0	0	0.00±0.00	0.25±0.01	0.25±0.01
	0.10	0.009	0.40±0.01	0.40±0.02	0.36±0.02
	0.15	0.013	0.41±0.01	0.40±0.01	0.47±0.01
	0.20	0.017	0.42±0.01	0.40±0.02	1.02±0.02
	0.25	0.022	0.42±0.02	0.42±0.02	1.14±0.02
	0.30	0.027	0.42±0.02	0.45±0.02	1.40±0.02
	0.60	0.054	0.42±0.02	0.44±0.01	201±2.00
24 h	0	0	0.00±0.00	0.25±0.01	0.25±0.01
	0.10	0.009	0.40±0.01	0.40±0.02	1.11±0.01
	0.15	0.013	0.41±0.01	0.40±0.01	2.54±0.02
	0.20	0.017	0.42±0.02	0.40±0.01	15.11±0.20
	0.25	0.022	0.42±0.02	0.42±0.02	25.04±0.15
	0.30	0.027	0.42±0.01	0.46±0.01	40.00±0.50
	0.60	0.054	0.42±0.02	0.46±0.02	274±2.00

La turbidez media de la disolución de H_2SO_4 con Cu, considerada como blanco, presentó un valor de 0.00 FNU. Al añadir NaNO_3 , la turbidez aumentó hasta 0.40-0.42 FNU. Este valor de turbidez se mantuvo constante independientemente de la cantidad de NO_3^- añadida (desde 0.009 g hasta 0.054 g) y del tiempo de medida (5 min, 3 h y 24 h).

Por otro lado, el electrolito sintético que contiene Ni, Fe y As, además de H_2SO_4 y Cu respecto al blanco, presentó una turbidez inicial de 0.25 FNU. Al añadir NaNO_3 al electrolito sintético, la turbidez aumentó a un valor similar al del blanco, entre 0.40-0.46 FNU, independientemente también de la cantidad de NO_3^- agregada al electrolito y el tiempo transcurrido para la medición

de la turbidez. No hubo diferencias significativas entre los valores de turbidez obtenidos en la disolución blanco y en el electrolito sintético (t Student, $p > 0.90$)

Si se comparan estos valores de turbidez debido al NaNO_3 con la turbidez provocada por la adición de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ al electrolito sintético, la turbidez aumentó con la concentración de Bi y con el tiempo (0.26-1.89 FNU a los 5 min, 0.36-201 FNU a las 3 h, y 1.11-274 FNU a las 24 h) (**Figura 79**). Esto indica que la precipitación de BiAsO_4 ocurrió en el electrolito sintético incluso a una concentración tan baja como 0.10 g L^{-1} de Bi. Cuanto menor sea la concentración de Bi, mayor será el tiempo necesario para observar un cambio significativo en la turbidez diferente a la del electrolito sintético con NaNO_3 (0.40-0.46 FNU). Se consideró un valor de turbidez igual o superior a 0.60 FNU para indicar un cambio en la turbidez debido a la precipitación de BiAsO_4 . Se seleccionó este valor debido a que corresponde al límite de cuantificación del método turbidimétrico, y que además garantiza que haya diferencias significativas superiores al 99 % (t Student, $p < 0.01$) entre la turbidez debido a la precipitación del BiAsO_4 y la turbidez del electrolito sintético con NaNO_3 .

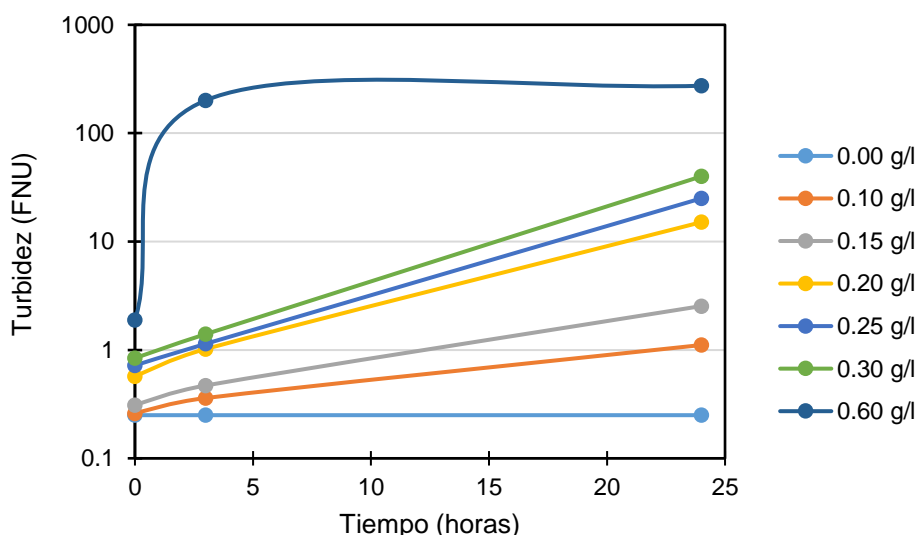


Figura 79. Turbidez del electrolito sintético con 9 g L^{-1} de As y $0.00\text{-}0.60 \text{ g L}^{-1}$ de Bi a los 5 minutos, 3 horas y 24 horas.

Siguiendo este criterio, en el caso de adición de Bi al electrolito sintético a concentraciones de 0.10 y 0.15 g L^{-1} , se necesitaron 24 h para observar un cambio apreciable en la turbidez (1.11 FNU con 0.10 g L^{-1} de Bi y 2.54 FNU con 0.15 g L^{-1}), mientras que para 0.20 g L^{-1} de Bi, se necesitaron 3 horas (1.02 FNU). Para concentraciones más altas de Bi (0.25 , 0.30 y 0.60 g L^{-1}), se requirieron 5 minutos para observar un cambio en la turbidez (0.72 FNU para 0.25 g L^{-1} de Bi, 0.84 FNU para 0.30 g L^{-1} de Bi y 1.89 FNU para 0.60 g L^{-1}). Los resultados indicaron también que existe una cinética en el proceso de precipitación del arsenato de Bi.

Estos resultados indican que el tiempo necesario para observar un cambio significativo en la turbidez es inversamente proporcional a la concentración de Bi añadido: 5 minutos para 0.25, 0.30 y 0.60 g L⁻¹ Bi, 3 horas para 0.20 g L⁻¹ Bi y 24 horas para 0.10 y 0.15 g L⁻¹ Bi.

En cuanto a la segunda experiencia sobre la influencia del NO₃⁻ en la medida de turbidez empleando en este caso electrolito industrial, se determinó en primer lugar su composición química, que fue de 180 g L⁻¹ H₂SO₄, 45 g L⁻¹ Cu, 12 g L⁻¹ Ni, 1 g L⁻¹ Fe, 9 g L⁻¹ As y 0.16 g L⁻¹ Bi. La turbidez inicial del electrolito industrial fue de 0.00 FNU. En esta segunda experiencia, se agregó la misma cantidad de NO₃⁻ (como NaNO₃) al electrolito industrial que en la 1^o experiencia anterior con electrolito sintético. La **Tabla 34** muestra la cantidad de NO₃⁻ agregada al electrolito y la turbidez de la experiencia de adición de NaNO₃ al electrolito industrial. Además, a modo de comparación, se muestra la turbidez de la disolución de 180 g L⁻¹ de H₂SO₄ con Cu y NaNO₃ (considerada como blanco) y los valores de turbidez obtenidos previamente en la primera experiencia usando el electrolito sintético.

Tabla 34. Segunda experiencia. Turbidez de los ensayos de adición de NaNO₃ a la disolución de H₂SO₄ (blanco), adición de NaNO₃ al electrolito sintético y adición de NaNO₃ al electrolito industrial. El volumen en todos los casos es de 100 mL.

Tiempo de medida	NO ₃ ⁻ (g) añadido	Turbidez (FNU)		
		Disolución de NaNO ₃ + H ₂ SO ₄ + Cu (blanco)	NaNO ₃ en electrolito sintético	NaNO ₃ en electrolito industrial
5 min	0.000	0.00±0.00	0.25±0.01	0.00±0.00
	0.017	0.42±0.02	0.40±0.01	0.02±0.01
	0.022	0.42±0.02	0.40±0.02	0.04±0.02
	0.027	0.42±0.02	0.44±0.02	0.06±0.01
	0.054	0.41±0.01	0.44±0.01	0.07±0.01
3 h	0.000	0.00±0.00	0.25±0.01	0.00±0.00
	0.017	0.42±0.01	0.40±0.02	0.04±0.01
	0.022	0.42±0.02	0.42±0.02	0.05±0.01
	0.027	0.42±0.02	0.45±0.02	0.07±0.01
	0.054	0.42±0.02	0.44±0.01	0.07±0.01
24 h	0.000	0.00±0.00	0.25±0.01	0.00±0.00
	0.017	0.42±0.02	0.40±0.01	0.04±0.01
	0.022	0.42±0.02	0.42±0.02	0.05±0.01
	0.027	0.42±0.01	0.46±0.01	0.08±0.01
	0.054	0.41±0.01	0.46±0.02	0.08±0.01

En este caso, como se muestra en la **Tabla 34**, la adición de NO₃⁻ al electrolito industrial no afectó significativamente la turbidez medida a los 5 min (0.02-0.07 FNU), 3 h (0.04-0.07 FNU)

y 24 h (0.04-0.08 FNU), independientemente de la concentración de NaNO_3 añadida. En cualquier caso, estos valores de turbidez que se han incluido a título informativo, estuvieron por debajo del límite de detección del instrumento (0.20 FNU).

Como se observa en la **Figura 80**, los valores de turbidez del electrolito industrial con NaNO_3 fueron bajos (0.00-0.08 FNU) y no cuantificables con respecto a los valores obtenidos utilizando el electrolito sintético con NaNO_3 (0.40-0.46 FNU) y con el blanco (0.40-0.42 FNU). Esto indica que la matriz del electrolito industrial provoca una disminución en la turbidez, independientemente de la cantidad de NaNO_3 añadida.

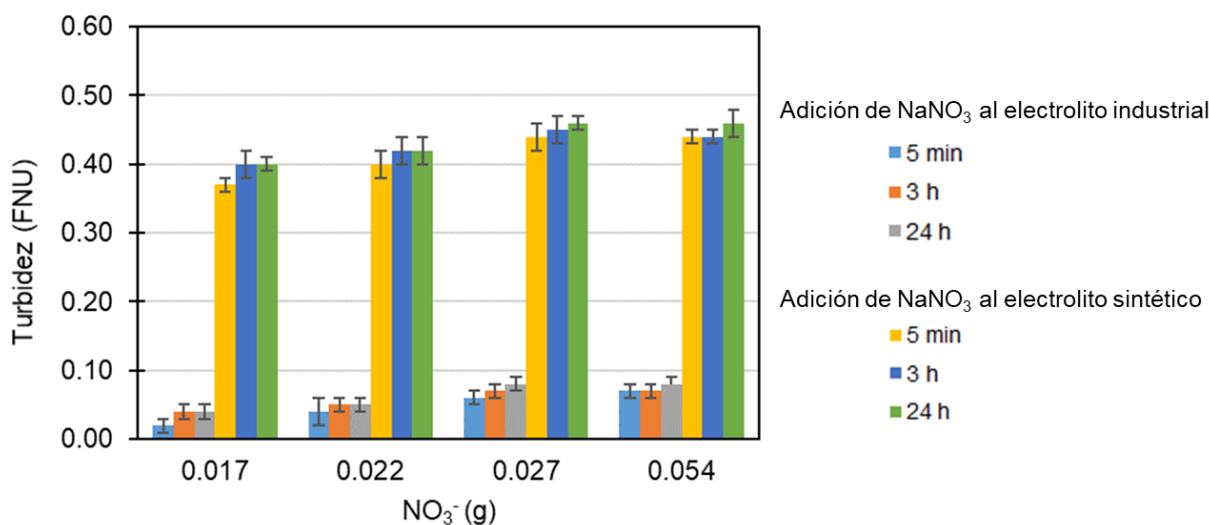


Figura 80. Influencia del NO_3^- añadido sobre la turbidez en el electrolito industrial y sintético.

En la tercera experiencia sobre la influencia del NO_3^- en la medida de turbidez, se ha tenido en cuenta que el electrolito industrial contiene inicialmente 0.16 g L^{-1} de Bi, por lo que se añadió cierta cantidad de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ para alcanzar concentraciones de Bi de 0.20 a 0.60 g L^{-1} . En la anterior **Tabla 32** ya se ha explicado la cantidad de NO_3^- que representa esta adicción de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Por lo tanto, en esta tercera experiencia se ha agregado las mismas cantidades de NO_3^- (como NaNO_3) al electrolito industrial.

La **Tabla 35** muestra la cantidad de NO_3^- agregada al electrolito industrial junto con las medidas de turbidez de los ensayos de adición con NaNO_3 y con $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ al electrolito industrial realizadas a los 5 minutos, 3 y 24 horas. La adición de NO_3^- no afectó la turbidez, ya que estuvo comprendida entre 0.00 - 0.01 FNU independientemente de la cantidad añadida y el tiempo de medida. En este sentido, el NO_3^- no aportó turbidez al electrolito industrial, por lo que la adición de Bi, provocando la precipitación del BiAsO_4 , es la causa del aumento de la turbidez. El criterio seleccionado para considerar un cambio significativo de turbidez fue el mismo que para el caso del electrolito sintético, el valor del límite de cuantificación (0.60 FNU).

De todas las concentraciones de Bi estudiadas, solo la de 0.60 g L⁻¹ de Bi presentó un valor de turbidez superior a 0.60 FNU, que indica el comienzo de la precipitación de BiAsO₄.

Tabla 35. Tercera experiencia. Turbidez de los ensayos de adición de NaNO₃ y Bi(NO₃)₃ al electrolito industrial. El volumen en todos los casos es de 100 mL.

	Bi (g L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (g) añadido	Turbidez (FNU)	
			NaNO ₃ en electrolito industrial	Bi(NO ₃) ₃ en electrolito industrial
5 min	0.20	0.004	0.00±0.00	0.00±0.00
	0.25	0.008	0.00±0.00	0.09±0.01
	0.30	0.012	0.00±0.00	0.15±0.03
	0.60	0.024	0.00±0.00	0.65±0.03
3 h	0.20	0.004	0.01±0.01	0.06±0.02
	0.25	0.008	0.01±0.01	0.14±0.02
	0.30	0.012	0.01±0.01	0.23±0.02
	0.60	0.024	0.01±0.01	0.79±0.02
24 h	0.20	0.004	0.01±0.01	0.16±0.03
	0.25	0.008	0.01±0.01	0.30±0.02
	0.30	0.012	0.01±0.01	0.42±0.02
	0.60	0.024	0.01±0.02	0.85±0.02

Al comparar los resultados obtenidos para los electrolitos sintético e industrial, se concluye que hay una mayor estabilidad del Bi en el electrolito industrial, ya que la precipitación de arsenato de Bi solo se produce a una alta concentración de Bi (mayor de 0.30 g L⁻¹), mientras que en el electrolito sintético la precipitación se produjo en todo el intervalo de concentraciones de Bi estudiado (0.10-0.60 g L⁻¹).

3.7.2.2. Dopado del electrolito sintético con Bi y As

En el experimento de dopado del electrolito sintético con Bi y As, se han realizado experiencias con concentraciones de Bi entre 0.00 y 0.60 g L⁻¹, y con concentraciones de As entre 7 y 13 g L⁻¹. La preparación del electrolito sintético, con la adición de Bi y As, se ha descrito previamente en el apartado 3.4.4. Una vez que se añade el Bi(NO₃)₃ al electrolito sintético, se realizaron medidas de turbidez a los 5 minutos, 3 y 24 horas. Estas experiencias se realizaron por duplicado y se midió la turbidez 5 veces a cada replicado, obteniéndose 10 valores de experiencia.

Los resultados de turbidez, expresados como media ± desviación estándar se resumen en las **Tablas 36-38**, correspondientes a medidas realizadas a los 5 minutos, 3 y 24 horas. En estas

tablas, se ha marcado en rojo los valores que indican un cambio significativo en la turbidez, igual o superior a 0.60 FNU, valor tomado como referencia en el apartado anterior (apartado 3.7.2.1.). Cuando se aumentó el tiempo de medida, las concentraciones seleccionadas de As y Bi fueron menores, ya que la precipitación fue más apreciable. Como puede observarse, el electrolito sintético sin Bi (considerado blanco) y con diferentes concentraciones de As proporcionó siempre un valor constante de turbidez de 0.25 FNU. Hay que señalar que en las **Tablas 37 y 38** no se seleccionó ningún valor de turbidez para las concentraciones más elevadas de 12 y 13 g L⁻¹ de As, ya que los valores tan elevados de turbidez obtenidos indican que la precipitación de BiAsO₄ comienza a concentraciones inferior a 0.05 g L⁻¹, la concentración mínima contemplado en este estudio.

Tabla 36. Turbidez medida a los 5 minutos del electrolito sintético dopado con 0.00-0.60 g L⁻¹ de Bi y 7-13 g L⁻¹ de As. Valores marcados en rojo indican un cambio en la turbidez debido al inicio de la precipitación de BiAsO₄.

Bi (g L ⁻¹) t=5 min	FNU (7 g L ⁻¹ As)	FNU (8 g L ⁻¹ As)	FNU (9 g L ⁻¹ As)	FNU (10 g L ⁻¹ As)	FNU (11 g L ⁻¹ As)	FNU (12 g L ⁻¹ As)	FNU (13 g L ⁻¹ As)
0.00	0.25±0.01	0.25±0.02	0.25±0.01	0.25±0.01	0.25±0.01	0.25±0.01	0.25±0.02
0.05	0.21±0.01	0.22±0.02	0.23±0.01	0.25±0.01	0.26±0.01	0.29±0.01	0.32±0.02
0.08	0.22±0.01	0.23±0.01	0.25±0.01	0.28±0.01	0.28±0.01	0.34±0.02	0.46±0.02
0.10	0.24±0.01	0.24±0.01	0.26±0.01	0.31±0.01	0.32±0.01	0.44±0.02	0.63±0.03
0.13	0.24±0.01	0.25±0.01	0.28±0.01	0.34±0.02	0.35±0.01	0.56±0.01	0.71±0.01
0.15	0.26±0.01	0.27±0.01	0.31±0.01	0.40±0.01	0.43±0.01	0.52±0.01	0.78±0.01
0.18	0.28±0.02	0.33±0.02	0.39±0.01	0.46±0.01	0.51±0.01	0.64±0.03	0.86±0.03
0.20	0.41±0.01	0.49±0.02	0.57±0.01	0.52±0.03	0.74±0.02	0.85±0.02	0.96±0.02
0.25	0.52±0.02	0.63±0.01	0.72±0.01	0.60±0.03	0.87±0.02	0.97±0.01	1.25±0.01
0.30	0.63±0.01	0.75±0.02	0.84±0.03	0.94±0.03	1.23±0.02	1.33±0.01	1.52±0.02
0.35	0.71±0.02	0.84±0.02	0.94±0.01	1.02±0.04	1.53±0.02	1.84±0.04	2.23±0.02
0.40	0.83±0.02	0.95±0.01	1.03±0.02	1.26±0.04	1.94±0.02	2.22±0.01	4.76±0.02
0.50	1.06±0.02	1.35±0.02	1.70±0.02	1.91±0.01	2.10±0.01	5.13±0.02	6.89±0.02
0.60	1.26±0.03	1.60±0.02	1.89±0.03	2.05±0.02	2.34±0.02	9.10±0.02	11.2±0.20

Tabla 37. Turbidez medida a las 3 horas del electrolito sintético dopado con 0.00-0.60 g L⁻¹ de Bi y 7-13 g L⁻¹ de As. Valores marcados en rojo indican un cambio en la turbidez debido al inicio de la precipitación de BiAsO₄.

Bi (g L ⁻¹) t=3 h	FNU (7 g L ⁻¹ As)	FNU (8 g L ⁻¹ As)	FNU (9 g L ⁻¹ As)	FNU (10 g L ⁻¹ As)	FNU (11 g L ⁻¹ As)	FNU (12 g L ⁻¹ As)	FNU (13 g L ⁻¹ As)
0.00	0.25±0.01	0.25±0.01	0.25±0.02	0.25±0.01	0.25±0.01	0.25±0.01	0.25±0.02
0.05	0.23±0.01	0.24±0.02	0.27±0.01	0.80±0.01	0.99±0.01	1.14±0.02	1.69±0.02
0.08	0.24±0.01	0.26±0.02	0.29±0.01	0.93±0.03	1.10±0.08	1.23±0.02	2.05±0.04
0.10	0.26±0.01	0.29±0.01	0.36±0.02	1.10±0.01	1.21±0.02	1.39±0.01	2.75±0.02
0.13	0.28±0.01	0.35±0.02	0.42±0.01	1.26±0.01	1.30±0.01	1.52±0.02	3.97±0.02
0.15	0.31±0.02	0.39±0.01	0.47±0.01	5.46±0.03	10.0±0.08	15.8±0.01	19.2±0.02
0.18	0.41±0.01	0.49±0.01	0.60±0.02	8.15±0.02	15.7±0.40	22.5±0.20	28.7±0.20
0.20	0.74±0.02	0.90±0.02	1.02±0.02	10.6±0.20	25.6±0.30	30.2±0.20	38.2±0.20
0.25	0.90±0.01	1.00±0.02	1.14±0.02	11.7±0.20	40.0±0.40	55.6±0.17	60.7±0.20
0.30	1.12±0.02	1.25±0.01	1.40±0.02	77.5±0.25	86.5±0.20	94.6±0.18	110±0.70
0.35	6.16±0.03	10.4±0.20	18.2±0.20	143±2.30	122±1.90	132±1.30	144±2.00
0.40	13.4±0.30	20.0±0.20	30.2±0.20	150±1.80	186±0.80	194±2.00	212±1.90
0.50	32.5±0.20	65.5±0.20	98.4±0.70	177±2.30	191±1.60	246±1.80	264±1.50
0.60	78.4±0.20	95.8±0.10	201±2.60	220±1.30	252±2.40	273±2.00	289±1.50

Tabla 38. Turbidez medida a las 24 horas del electrolito sintético dopado con 0.00-0.60 g L⁻¹ de Bi y 7-13 g L⁻¹ de As. Valores marcados en rojo indican un cambio en la turbidez debido al inicio de la precipitación de BiAsO₄.

Bi (g L ⁻¹) t=24 h	FNU (7 g L ⁻¹ As)	FNU (8 g L ⁻¹ As)	FNU (9 g L ⁻¹ As)	FNU (10 g L ⁻¹ As)	FNU (11 g L ⁻¹ As)	FNU (12 g L ⁻¹ As)	FNU (13 g L ⁻¹ As)
0.00	0.25±0.01	0.25±0.01	0.25±0.01	0.25±0.02	0.25±0.01	0.25±0.02	0.25±0.01
0.05	0.35±0.01	0.47±0.01	0.60±0.02	4.35±0.02	6.7±0.02	10.1±0.09	19.7±0.20
0.08	0.41±0.01	0.67±0.02	0.75±0.02	7.58±0.11	9.63±0.02	12.5±0.20	24.5±0.30
0.10	0.64±0.01	0.88±0.02	0.96±0.01	9.55±0.02	11.3±0.10	18.3±0.20	30.1±0.50
0.13	1.00±0.01	1.15±0.02	1.25±0.03	13.4±0.10	16.7±0.20	20.1±0.02	34.4±0.20
0.15	1.58±0.02	2.02±0.02	2.54±0.02	35.4±0.10	58.5±0.20	66.3±0.02	80.4±.20
0.18	2.14±0.02	2.94±0.03	3.45±0.02	66.3±0.30	82.5±0.20	95.2±0.20	113±1.60
0.20	5.47±0.01	9.58±0.01	15.1±0.20	85.6±0.30	111±4.00	122±1.60	133±1.20
0.25	11.5±0.20	18.4±0.20	25.0±0.20	103±0.80	124±2.30	136±1.60	145±1.40
0.30	20.3±0.20	26.8±0.20	40.0±0.50	115±2.30	144±2.90	151±1.20	166±1.50
0.35	32.4±0.20	48.2±0.20	66.2±0.20	164±2.00	174±1.80	184±1.80	203±1.60
0.40	55.6±0.20	78.2±0.20	90.6±0.60	174±1.20	203±3.00	226±2.00	256±1.90
0.50	89.8±0.20	105±1.90	135±1.40	199±1.10	221±2.30	265±2.60	299±1.10
0.60	127±1.90	199±1.10	274±3.20	283±1.60	291±1.60	292±2.30	340±1.60

Las concentraciones de As y Bi seleccionadas para representar la línea de precipitación de BiAsO_4 donde la turbidez es mayor a 0.60 FNU se muestran resumidas en la **Tabla 39**. En el caso de la turbidez medida a las 3 y 24 horas, solo se han seleccionado cuatro y tres valores, ya que la concentración de Bi más pequeña estudiada fue de 0.05 g L^{-1} .

Tabla 39. Concentración de Bi (g L^{-1}) donde la turbidez en el electrolito sintético dopado con Bi y As es apreciable.

tiempo	7 g L^{-1} As	8 g L^{-1} As	9 g L^{-1} As	10 g L^{-1} As	11 g L^{-1} As	12 g L^{-1} As	13 g L^{-1} As
5 min	0.30	0.25	0.25	0.25	0.20	0.18	0.10
3 h	0.20	0.20	0.18	0.05	-	-	-
24 h	0.15	0.08	0.05	-	-	-	-

En la **Figura 81** se representan estos valores seleccionados. Se puede observar que a medida que aumenta el tiempo desde la adición de Bi hasta la medida de turbidez, las líneas experimentales se acercan más a la línea teórica. Las medidas de turbidez a los 5 minutos (línea naranja) y 3 horas (línea amarilla) se encuentran alejadas de la línea teórica calculada. Para las medidas realizadas a las 24 h, los resultados indicaron que la precipitación del BiAsO_4 en el electrolito sintético se encuentra próximo al equilibrio.

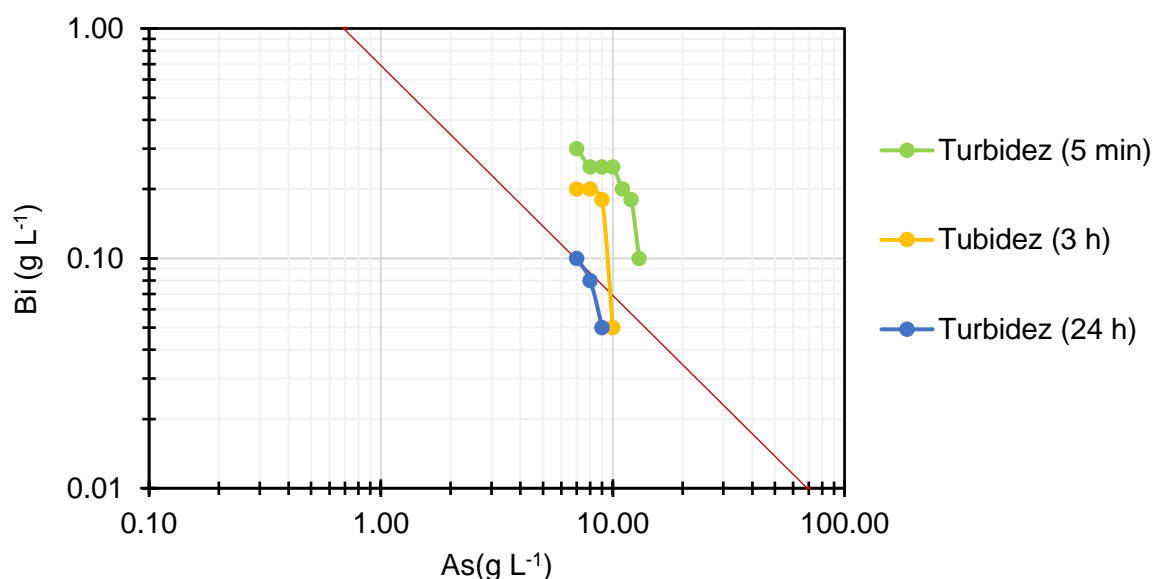


Figura 81. Líneas de precipitación de BiAsO_4 para electrolito sintético con 7-13 g L^{-1} de As y medido a los 5 min, 3 y 24 h. La línea roja corresponde a la línea teórica calculada.

3.7.2.3. Dopado del electrolito industrial con Bi y As

En el experimento de dopaje del electrolito industrial con Bi y As, se han realizado experiencias con concentraciones de Bi entre 0.15 y 0.60 g L⁻¹, teniendo en cuenta que el electrolito industrial contiene inicialmente 0.13 g L⁻¹. Las concentraciones de As de dopaje fueron entre 10 y 13 g L⁻¹, siendo su concentración inicial de 9 g L⁻¹. Estos experimentos se realizaron por duplicado, midiendo 5 veces la turbidez de cada replicado a los 5 minutos, 3 y 24 horas.

En las **Tablas 40, 41 y 42** se muestran los valores de turbidez del electrolito industrial medidos a los tres intervalos de tiempo estudiados. Los valores de turbidez seleccionados que indican un cambio apreciable de turbidez debido al comienzo de la precipitación se muestran en rojo y corresponden al límite de cuantificación del turbidímetro (0.60 FNU), siguiendo el mismo criterio empleando en los experimentos de turbidez con el electrolito sintético. Además, se han incluido a título informativo los valores de turbidez inferiores al límite de detección (0.20 FNU).

En este experimento basado en medidas de turbidez a los 5 minutos usando el electrolito industrial, el precipitado no se formó inmediatamente al añadir el Bi hasta concentraciones de 0.20 g L⁻¹. Dependiendo de la concentración de As, la precipitación correspondió a concentraciones de Bi comprendidas entre 0.25 y 0.60 g L⁻¹. Si se comparan estos resultados con los del electrolito sintético con similares concentraciones de As entre 9 y 13 g L⁻¹ (**Tabla 36**), la precipitación corresponde a concentraciones de Bi inferiores, comprendidas entre 0.10 y 0.25 g L⁻¹.

Con respecto a los resultados obtenidos a las 3 horas (**Tabla 41**) y 24 horas (**Tabla 42**), se observó la misma tendencia que los valores de turbidez medidos a los 5 minutos. En ambos casos, las concentraciones de Bi que indican el comienzo de la precipitación fueron superiores para el electrolito industrial respecto al electrolito sintético. A las 24 horas, que corresponden a condiciones próximas al equilibrio, las correspondientes concentraciones de Bi fueron de 0.50 a 0.25 g L⁻¹, mientras que para el electrolito sintético fueron de 0.10 a 0.05 g L⁻¹.

Tabla 40. Turbidez medida a los 5 minutos del dopado del electrolito industrial con 0.13-0.60 g L⁻¹ de Bi y 9- 13 g L⁻¹ de As. Valores marcados en rojo indican un cambio en la turbidez debido al inicio de la precipitación de BiAsO₄. LD indica límite de detección (0.20 FNU).

Bi (g L ⁻¹) t=5 min	FNU (9 g L ⁻¹ As)	FNU (10 g L ⁻¹ As)	FNU (11 g L ⁻¹ As)	FNU (12 g L ⁻¹ As)	FNU (13 g L ⁻¹ As)
0.13	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
0.15	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
0.18	<LD	<LD	<LD	<LD	0.20±0.01
0.20	<LD	<LD	<LD	0.22±0.02	0.34±0.01
0.25	<LD	0.20±0.02	0.31±0.02	0.45±0.02	0.60±0.02
0.30	<LD	0.24±0.02	0.52±0.02	0.58±0.01	0.79±0.02
0.35	0.22±0.02	0.36±0.03	0.69±0.03	0.72±0.02	0.84±0.01
0.40	0.28±0.02	0.54±0.03	0.85±0.03	0.92±0.03	0.98±0.02
0.50	0.42±0.02	0.61±0.02	0.90±0.01	0.99±0.01	1.09±0.01
0.60	0.65±0.03	0.75±0.02	0.94±0.02	1.03±0.01	1.14±0.02

Tabla 41. Turbidez medida a las 3 horas del dopado del electrolito industrial con 0.13-0.60 g L⁻¹ de Bi y 9- 13 g L⁻¹ de As. Valores marcados en rojo indican un cambio en la turbidez debido al inicio de la precipitación de BiAsO₄. LD indica límite de detección (0.20 FNU).

Bi (g L ⁻¹) t=3 h	FNU (9 g L ⁻¹ As)	FNU (10 g L ⁻¹ As)	FNU (11 g L ⁻¹ As)	FNU (12 g L ⁻¹ As)	FNU (13 g L ⁻¹ As)
0.13	<LD	<LD	<LD	<LD	0.21±0.01
0.15	<LD	<LD	<LD	<LD	0.25±0.02
0.18	<LD	<LD	<LD	<LD	0.33±0.02
0.20	<LD	<LD	0.22±0.02	0.35±0.01	0.49±0.01
0.25	<LD	0.32±0.03	0.43±0.03	0.60±0.01	0.65±0.02
0.30	0.23±0.02	0.44±0.03	0.63±0.03	0.84±0.01	0.98±0.01
0.35	0.29±0.01	0.61±0.02	0.86±0.04	0.90±0.02	1.11±0.01
0.40	0.37±0.02	0.69±0.01	1.02±0.03	1.13±0.02	1.20±0.02
0.50	0.50±0.02	0.73±0.02	1.06±0.02	1.18±0.01	1.27±0.01
0.60	0.79±0.02	0.85±0.02	1.12±0.02	1.23±0.02	1.34±0.02

Tabla 42. Turbidez medida a las 24 horas del dopado del electrolito industrial con 0.13-0.60 g L⁻¹ de Bi y 9- 13 g L⁻¹ de As. Valores marcados en rojo indican un cambio en la turbidez debido al inicio de la precipitación de BiAsO₄. LD indica límite de detección (0.20 FNU).

Bi (g L ⁻¹) t=24 h	FNU (9 g L ⁻¹ As)	FNU (10 g L ⁻¹ As)	FNU (11 g L ⁻¹ As)	FNU (12 g L ⁻¹ As)	FNU (13 g L ⁻¹ As)
0.13	<LD	<LD	<LD	0.24±0.01	0.28±0.01
0.15	<LD	<LD	<LD	0.28±0.01	0.32±0.02
0.18	<LD	<LD	<LD	0.42±0.01	0.51±0.01
0.20	<LD	0.22±0.03	0.44±0.03	0.64±0.01	0.70±0.02
0.25	0.30±0.02	0.40±0.02	0.62±0.03	0.73±0.01	0.86±0.01
0.30	0.42±0.02	0.60±0.02	0.85±0.02	0.96±0.01	1.16±0.01
0.35	0.47±0.01	0.67±0.03	0.95±0.04	1.06±0.03	1.20±0.01
0.40	0.51±0.02	0.79±0.04	1.15±0.03	1.20±0.02	1.27±0.02
0.50	0.62±0.05	0.85±0.02	1.21±0.01	1.28±0.01	1.35±0.02
0.60	0.85±0.02	0.90±0.01	1.26±0.01	1.33±0.02	1.46±0.02

La **Tabla 43** muestra a modo de resumen las concentraciones de Bi y As seleccionadas donde la turbidez es apreciable en el electrolito industrial medida a los 5 minutos, 3 y 24 horas. Estas concentraciones se han representado en la **Figura 82** para trazar la línea de precipitación de BiAsO₄. Como puede observarse, las líneas obtenidas midiendo la turbidez a intervalos más largos, se van acercando a la línea experimental trazada por Atlantic Copper (línea azul). Además, estas líneas son paralelas y semejantes a la línea experimental, mientras que se encuentran alejadas de la línea teórica calculada (línea roja).

Estos resultados obtenidos en el laboratorio confirman los datos experimentales de Atlantic Copper, que indican que el electrolito industrial tiene una gran capacidad para sobresaturarse en As y Bi sin que se produzca la precipitación del BiAsO₄. Esto permite poder operar en el electrorrefino de cobre a concentraciones elevadas de estos dos elementos muy por encima de las concentraciones en equilibrio calculadas teóricamente.

Tabla 43. Concentración de Bi (g L⁻¹) donde la turbidez en el electrolito industrial dopado con Bi y As es apreciable.

	9 g L ⁻¹ As	10 g L ⁻¹ As	11 g L ⁻¹ As	12 g L ⁻¹ As	13 g L ⁻¹ As
5 min	0.60	0.50	0.35	0.30	0.25
3 h	0.60	0.35	0.30	0.25	0.25
24 h	0.50	0.30	0.25	0.20	0.20

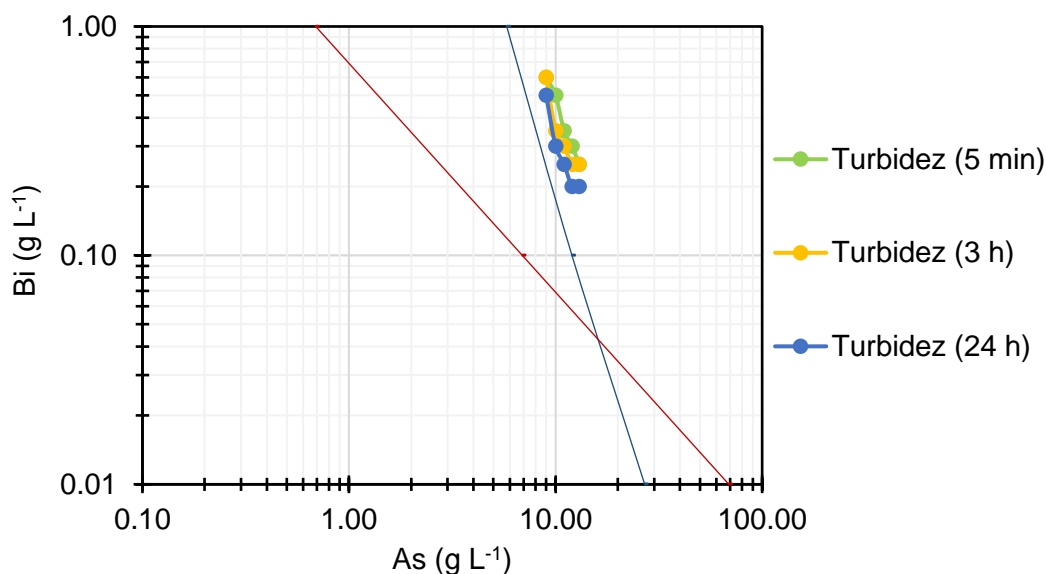


Figura 82. Líneas de precipitación de BiAsO_4 para electrolito industrial con 9-13 g L^{-1} de As basado en medidas de turbidez a los 5 min, 3 y 24 h. La línea roja corresponde a la línea teórica. La línea azul corresponde a la línea experimental de Atlantic Copper.

3.8. Dopado del electrolito con Sb y As mediante adición de disoluciones o de reactivos sólidos

3.8.1. Preparación de disoluciones de alta concentración de Sb(III) para dopado del electrolito

La preparación de disoluciones de alta concentración de Sb(III) para el dopado de del electrolito puede realizarse empleando Sb_2O_3 . La literatura describe que el Sb_2O_3 se disuelve en H_2SO_4 concentrado y posteriormente se diluye con H_2O , aunque sin especificar la concentración empleada para su preparación (Riveros et al., 2008; Riveros, 2010; Xiao et al., 2012; Xiao et al., 2013a).

Se ha descrito en la bibliografía que la solubilidad de Sb(III) es bastante baja en el electrolito a 65 °C, 0.70 g L^{-1} (Bombach et al., 1999). Teniendo en cuenta su poca solubilidad, en el presente estudio se ha probado disolver el Sb_2O_3 en H_2SO_4 concentrado con concentraciones de 0.50, 0.70 y 1.00 g L^{-1} de Sb(III) aumentando la temperatura hasta 90 °C, diluyendo posteriormente con H_2O hasta alcanzar una concentración de 180 g L^{-1} de H_2SO_4 . Se consiguió preparar disoluciones con 0.50 y 0.70 g L^{-1} de Sb(III) después de calentamiento durante 1 hora. Sin embargo, las disoluciones obtenidas fueron estables solamente durante 30 minutos, produciéndose la aparición de un precipitado pasando este tiempo. Al aumentar la concentración de Sb(III) a 1 g L^{-1} , el Sb_2O_3 no pudo ser disuelto incluso aumentando el tiempo a 5 horas.

Debido a las dificultades encontradas con el Sb_2O_3 , se probó como alternativa el tartrato de Sb ($\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), un compuesto que ha sido empleado ampliamente para realizar estudios con Sb(III) (Filella y May, 2005). En primer lugar, se determinó la solubilidad de este reactivo en H_2SO_4 concentrado, ya que la información disponible es en H_2O (55.8 g de tartrato de Sb(III) en 100 mL). Para ello, se prepararon disoluciones de tartrato de Sb(III) con concentraciones de Sb(III) de 0.50, 0.70 y 1.00 g L^{-1} . Al igual que con el Sb_2O_3 , solo se consiguió preparar disoluciones con 0.50 y 0.70 g L^{-1} de Sb(III), aunque empleándose un tiempo menor de disolución de 15 minutos. Además, las disoluciones fueron estables durante 24 horas.

En vista de estos resultados, se descartó la preparación de disoluciones con alta concentración de Sb(III) empleándose ambos reactivos, debido a que en ningún caso se consiguió preparar disoluciones estables con concentraciones superiores a 0.70 g L^{-1} de Sb(III) con las que dopar posteriormente el electrolito.

3.8.2. Preparación de disoluciones de alta concentración de Sb(V) para dopado del electrolito

En cuanto al dopaje en el electrolito mediante disoluciones de alta concentración de Sb(V), se intentó emplear en primer lugar el Sb_2O_5 , siguiendo el estudio realizado por Riveros et al., 2008, aunque en dicho estudio no se indicó ningún parámetro para su disolución ni la concentración de la disolución preparada. Por lo tanto, se ha probado disolver el Sb_2O_5 en H_2SO_4 concentrado, como en el caso de Sb_2O_3 , con una concentración de 0.10 g L^{-1} , ya que su solubilidad en el electrolito a 65 °C es de 0.10-0.15 g L^{-1} (Bombach et al., 1999). Los resultados obtenidos no fueron satisfactorios, ya que después de 5 horas calentando a 90 °C no se consiguió disolver el Sb_2O_5 .

Asimismo, otro de los reactivos para la preparación de disoluciones de alta concentración de Sb(V) es el KSb(OH)_6 , según Riveros, 2010. En el presente trabajo, se intentó disolver el KSb(OH)_6 tanto en H_2SO_4 concentrado como en la disolución de 180 g L^{-1} de H_2SO_4 para obtener una disolución con una concentración de Sb(V) de 0.10 g L^{-1} . Los resultados mostraron que en ninguno de los dos casos se pudo disolver este reactivo en un tiempo de 5 horas calentando a 90 °C.

Por lo tanto, se descartó la preparación de disoluciones de alta concentración de Sb(V) empleando Sb_2O_5 y KSb(OH)_6 para el posterior dopaje al electrolito debido a su poca solubilidad en medio ácido.

Otra posibilidad para preparar disoluciones concentradas en Sb(V) es mediante la oxidación con H_2O_2 de una disolución de un reactivo de Sb(III) que sea más soluble. En el caso de Xiao et al., 2012 y Xiao et al., 2013a, se empleó como reactivo el Sb_2O_3 . En el presente estudio, se probó el empleo de H_2O_2 para la oxidación de Sb(III) a Sb(V), usando como reactivo el tartrato

de Sb(III) ($C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot 3 H_2O$), ya que es una sal más estable que el Sb_2O_3 en condiciones ácidas y el tiempo necesario para su disolución es menor.

Para la oxidación del tartrato de Sb(III), se preparó una disolución de 0.40 g L^{-1} de Sb(III) con 180 g L^{-1} de H_2SO_4 y 45 g L^{-1} de Cu, y se añadió 0.1 mL de H_2O_2 a 100 mL de disolución, calentando a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Se comprobó la eliminación completa del H_2O_2 mediante valoración con una disolución de $KMnO_4$, realizando medidas a los 5 minutos, 1, 3 y 24 horas después de la adición de H_2O_2 a la disolución de tartrato de Sb(III) (**Figura 83**). Además, se confirmó la oxidación completa de Sb(III) a Sb(V) mediante el análisis de especiación usando el acoplamiento HPLC-HG-AFS.

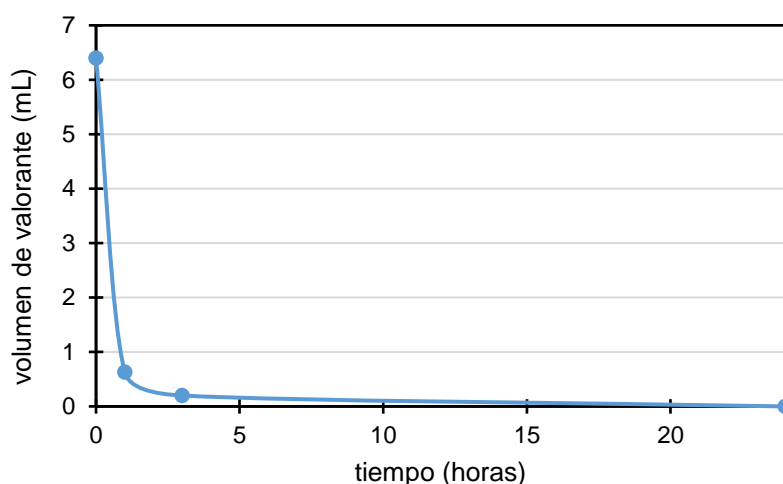


Figura 83. Volumen de disolución de valorante (disolución $KMnO_4$ $0.00706 \text{ mol L}^{-1}$) consumido para la valoración del exceso de H_2O_2 empleado en la oxidación del tartrato de Sb(III) a Sb(V) disolución.

3.8.3. Adición de reactivos sólidos de Sb(III) para dopado del electrolito industrial

En cuanto al dopaje con Sb(III), también se probó disolver directamente los reactivos empleados anteriormente (Sb_2O_3 y $C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot 3 H_2O$) en el electrolito industrial, calentando a $90 \text{ }^\circ\text{C}$. De esta manera, se intentó aumentar la concentración de Sb(III) desde su valor inicial de 0.06 g L^{-1} hasta 0.10 g L^{-1} . El Sb_2O_3 no pudo ser disuelto en 5 horas, mientras que el tartrato de Sb(III) se disolvió después de 20 minutos (**Figura 84**). Por este motivo, los posteriores experimentos de adición de Sb(III) al electrolito industrial se realizarán mediante el empleo del $C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot 3 H_2O$.

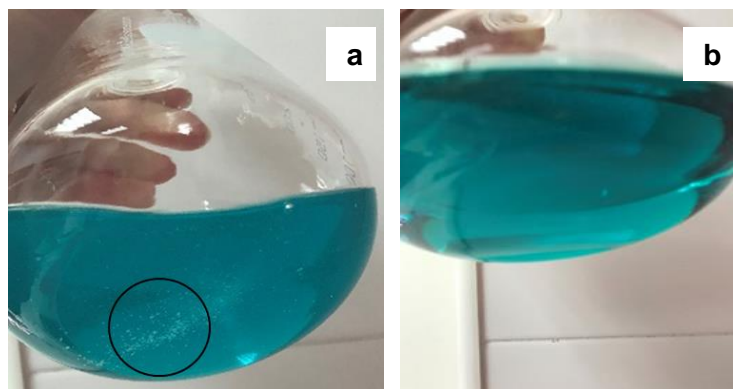


Figura 84. Adición directa de a) Sb_2O_3 y b) $\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ al electrolito industrial. El círculo muestra el reactivo sin disolver en el fondo del matraz Erlenmeyer después de 5 horas.

3.8.4. Adición de reactivos sólidos de Sb(V) y As para dopado del electrolito industrial

En cuanto a la adición de Sb(V) directamente al electrolito industrial, se intentó disolver el Sb_2O_5 necesario para aumentar la concentración de Sb(V) en el electrolito desde su concentración inicial de 0.05 g L^{-1} hasta 0.10 g L^{-1} . Sin embargo, no se consiguió disolver después de 5 horas calentando a $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Por otro lado, también se intentó añadir $\text{KSb}(\text{OH})_6$ directamente al electrolito industrial, bajo las mismas condiciones de tiempo, calentamiento y concentración empleadas para el Sb_2O_5 , pero tampoco pudo ser disuelto (**Figura 85**).

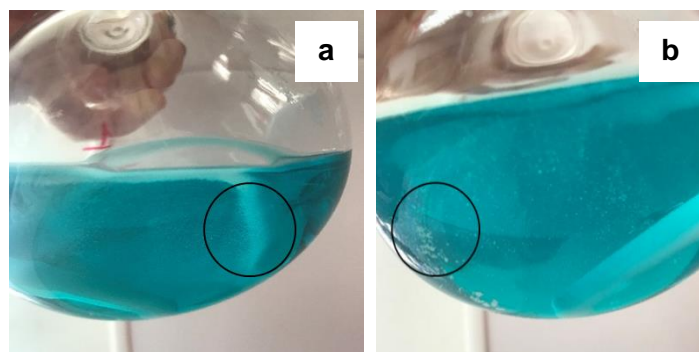


Figura 85. Adición directa de a) Sb_2O_5 y b) $\text{KSb}(\text{OH})_6$ al electrolito industrial. El círculo muestra el reactivo sin disolver en el fondo del matraz Erlenmeyer después de 5 horas.

Por este motivo, se descartó la adición directa de reactivos al electrolito industrial para incrementar su concentración de Sb(V).

En cuanto a la adición de As(III) y As(V) al electrolito de Cu, se realizó de manera similar al caso del Bi, mediante el empleo de los óxidos de As (As_2O_3 y As_2O_5), añadiéndose directamente al electrolito. Se consiguió la disolución completa de ambos óxidos a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ en 30 minutos.

3.9. Preparación electrolito sintético con Sb y As

El electrolito sintético contiene H_2SO_4 , Cu, Ni, Fe y As(III), todos a la misma concentración que contiene el electrolito industrial, y concentraciones variables de As(V) y Sb(III). En la **Tabla 44** se describe la preparación del electrolito sintético indicando el orden de adición de los reactivos, su concentración, la temperatura y el tiempo necesarios para su disolución. La adición de Sb(V) al electrolito sintético se realizó añadiendo partir de la disolución descrita anteriormente en el apartado 3.8.2., la cual contiene 0.40 g L^{-1} de Sb(V), además de 180 g L^{-1} de H_2SO_4 , 45 g L^{-1} de Cu. Ambas disoluciones (electrolito sintético y disolución de Sb(V)) fueron mezcladas en distinta proporción dependiendo de la concentración deseada de Sb(III) y Sb(V).

Asimismo, se realizaron experiencias con electrolito sintético en las que además de Sb y As también se adicionó Bi a partir de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, que se añadió después de la mezcla de las dos disoluciones. Para comprobar que la concentración y proporción de Sb fue correcta, se determinaron las especies de Sb a través del acoplamiento HPLC-HG-AFS.

Tabla 44. Preparación de la disolución A para las experiencias con electrolito sintético.

Orden de adición	Elemento	Concentración (g L^{-1})	Reactivo	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo (min)
1	H_2SO_4	180	H_2SO_4		
2	Cu	45	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$	$65 \text{ }^{\circ}\text{C}$	10
3	Ni	12	$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	$65 \text{ }^{\circ}\text{C}$	10
4	Fe	1	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$	$65 \text{ }^{\circ}\text{C}$	5
5	As(III)	0.50	As_2O_3	$90 \text{ }^{\circ}\text{C}$	30
6	As(V)	8.50-11.50	As_2O_5	$90 \text{ }^{\circ}\text{C}$	30
7	Sb(III)	0.10-0.40	$\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	$90 \text{ }^{\circ}\text{C}$	20

3.10. Obtención del diagrama de equilibrio de precipitación de SbAsO_4

Para estudiar el equilibrio de precipitación del SbAsO_4 , se realizaron dos experimentos de dopaje de Sb y As, uno con electrolito sintético y otro con electrolito industrial. Se midió el cambio en la turbidez resultante de la precipitación del SbAsO_4 en intervalos de tiempo de medida de 5 minutos, 3 horas y 24 horas.

En las experiencias con electrolito sintético se ha variado la proporción de Sb(III) y Sb(V) de 0 a 100 %, con una concentración total de Sb entre 0.10 y 0.50 g L^{-1} . Por otra parte, el electrolito industrial tiene una proporción de partida de 54 % Sb(III) y 45 % Sb(V), determinada mediante HPLC-HG-AFS, con una concentración inicial de Sb total de 0.22 g L^{-1} que se ha aumentado hasta 0.56 g L^{-1} .

Además, para cada una de las distintas experiencias anteriores referidas al Sb se ha variado la concentración de As en ambos electrolitos de 9 a 12 g L^{-1} . Para ello, se ha mantenido

constante la concentración de As(III) en 0.50 g L^{-1} , variando la concentración de As(V) de 8.50 hasta 11.50 g L^{-1} .

3.10.1. Dopado del electrolito sintético con Sb y As

En el experimento de dopaje del electrolito sintético se realizaron 24 experiencias con concentraciones de Sb total entre 0.10 y 0.50 g L^{-1} , y de As total entre 9 a 12 g L^{-1} (**Tabla 45**). Además, se ha estudiado también el comportamiento del electrolito sintético al añadirse 0.15 g L^{-1} de Bi, cantidad habitual presente en el electrolito industrial.

Una vez que se prepara el electrolito sintético y se dopa con Sb(V) por medio de la adición de la disolución de 0.40 g L^{-1} de Sb(V), se llevaron a cabo medidas de turbidez a los 5 minutos, 3 y 24 horas. Estas experiencias se realizaron por duplicado y se midió la turbidez 5 veces a cada replicado.

Tabla 45. Resumen de experiencias de dopado del electrolito sintético con 0.10 - 0.50 g L^{-1} de Sb total y 9 - 12 g L^{-1} de As.

Experiencias	%Sb(III)	%Sb(V)	Sb(III) (g L^{-1})	Sb(V) (g L^{-1})	Sb total (g L^{-1})	As (g L^{-1})	Bi (g L^{-1})
1-4	100	0	0.10-0.40	0.00	0.10-0.40	9-12	0.00
5-8	50-80	20-50	0.10-0.40	0.10	0.20-0.50	9-12	0.00
9-12	0	100	0.00	0.10-0.40	0.10-0.40	9-12	0.00
13-16	100	0	0.10-0.40	0.00	0.10-0.40	9-12	0.15
17-20	50-80	20-50	0.10-0.40	0.10	0.20-0.50	9-12	0.15
21-24	0	100	0.00	0.10-0.40	0.10-0.40	9-12	0.15

En las **Tablas 46, 47 y 48** se muestran los resultados de turbidez expresados como media \pm desviación estándar medidos a los 5 minutos, 3 y 24 horas, respectivamente, que corresponden a muestras de electrolito sintético sin la adición de Bi (experiencias 1-4, 5-8 y 9-12), mientras que las **Tablas 49, 50 y 51** corresponden a valores de turbidez en el electrolito en experiencias similares a las anteriores, pero adicionando 0.15 g L^{-1} de Bi (experiencias 13-16, 17-20 y 21-24). Se han marcado en rojo en estas tablas los valores que indican un cambio apreciable en la turbidez (debido a la precipitación de SbAsO_4) que corresponde a un valor igual o superior a 0.60 FNU . Sin embargo, los valores de turbidez de las experiencias con la adición de Sb(V) al electrolito (experiencias 9-12 y 21-24) y en las que no hay presente Sb(III), no se han marcado en rojo debido a que la línea de precipitación se traza considerando las concentraciones de Sb(III) y As presentes en el electrolito, como ha descrito Hiskey, 2012 (apartado 6.3.2., **Figura 23**).

Como puede observarse en las **Tablas 46, 47 y 48** sin la adición de Bi, los valores de turbidez del electrolito con la adición de Sb(III) (experiencias 1-4) son siempre superiores (0.29-0.94 FNU a los 5 minutos, 0.31-1.03 FNU a las 3 horas, y 0.45-1.11 FNU a las 24 horas) y significativamente diferentes ($p < 0.05$) de las medidas de turbidez del electrolito con Sb(V) pertenecientes a las experiencias 9-12 (0.26-0.57 FNU a los 5 minutos, 0.28-0.62 FNU a las 3 horas, y 0.31-0.74 FNU a las 24 horas). Esto indica que la turbidez del Sb(III) se debe a la precipitación de SbAsO_4 , mientras que la turbidez de las experiencias con Sb(V) puede deberse a la formación de antimonioato de arsenato de As(III) ($\text{As}_4^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Hiskey, 2012).

En el caso de añadir ambas especies de Sb al electrolito sintético (experiencias 5-8), las medidas de turbidez son diferentes significativamente y mayores (0.34-1.01 FNU a los 5 minutos, 0.42-1.10 FNU a las 3 horas, y 0.54-1.20 FNU a las 24 horas) que las anteriores experiencias 1-4 y 9-12. Estos resultados confirman que la mayor parte de la turbidez generada es debida a la precipitación de Sb(III) como SbAsO_4 frente a la turbidez aportada por el Sb(V) posiblemente como $\text{As}_4^{\text{III}}\text{As}^{\text{V}}\text{Sb}^{\text{V}}\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Además, en las experiencias 1-4 se observa que para una concentración dada de As, al aumentar el tiempo de medida es necesaria una menor concentración de Sb(III) en el electrolito para obtener un cambio significativo en la turbidez. Por otro lado, al aumentar la concentración de As desde 9 hasta 12 g L⁻¹, la concentración de Sb(III) para provocar un cambio significativo de turbidez también disminuye. Así, en las condiciones próximas al equilibrio (24 horas) (**Tabla 48**), es necesario una concentración de 0.30 g L⁻¹ de Sb(III) para 9 g L⁻¹ de As para considerar un cambio significativo de turbidez, mientras que para 12 g L⁻¹ de As se necesita una concentración de 0.10 g L⁻¹ de Sb(III).

Sin embargo, la menor precipitación obtenida con la adición de Sb(V) (experiencias 9-12) implica que son necesarias concentraciones mayores de Sb(V), entre 0.20 y 0.40 g L⁻¹, para producir un cambio significativo en la turbidez con concentraciones de As comprendidas entre 10 y 12 g L⁻¹. Cuando el electrolito sintético contiene 9 g L⁻¹ de As, no se produjo precipitación para todo el rango de concentraciones de Sb(V) estudiado (0.10-0.40 g L⁻¹), independientemente del tiempo de medida de la turbidez.

Tabla 46. Turbidez medida a los 5 minutos del dopado del electrolito sintético de las experiencias con concentraciones de Sb total entre 0.10 y 0.50 g L⁻¹, 9-12 g L⁻¹ de As y 0.00 g L⁻¹ de Bi. Valores marcados en rojo indican un cambio significativo en la turbidez debido al inicio de la precipitación.

experiencias	Sb(III) (g L ⁻¹)	Sb(V) (g L ⁻¹)	Sb total (g L ⁻¹)	Bi (g L ⁻¹)	FNU (9 g L ⁻¹ As)	FNU (10 g L ⁻¹ As)	FNU (11 g L ⁻¹ As)	FNU (12 g L ⁻¹ As)
1	0.10	0.00	0.10	0.00	0.29±0.02	0.47±0.02	0.55±0.04	0.63±0.03
2	0.20	0.00	0.20	0.00	0.35±0.02	0.55±0.03	0.65±0.03	0.74±0.03
3	0.30	0.00	0.30	0.00	0.40±0.01	0.62±0.02	0.77±0.03	0.85±0.04
4	0.40	0.00	0.40	0.00	0.60±0.01	0.74±0.02	0.85±0.02	0.94±0.03
5	0.10	0.10	0.10	0.00	0.34±0.03	0.54±0.03	0.62±0.02	0.71±0.02
6	0.20	0.10	0.30	0.00	0.42±0.02	0.64±0.02	0.70±0.01	0.84±0.03
7	0.30	0.10	0.40	0.00	0.50±0.02	0.67±0.03	0.83±0.03	0.92±0.02
8	0.40	0.10	0.50	0.00	0.64±0.03	0.82±0.02	0.92±0.02	1.01±0.02
9	0.00	0.10	0.10	0.00	0.26±0.02	0.32±0.02	0.37±0.02	0.43±0.03
10	0.00	0.20	0.20	0.00	0.29±0.01	0.38±0.02	0.43±0.03	0.49±0.01
11	0.00	0.30	0.30	0.00	0.32±0.03	0.41±0.02	0.50±0.03	0.55±0.03
12	0.00	0.40	0.40	0.00	0.41±0.02	0.48±0.02	0.52±0.03	0.57±0.02

Tabla 47. Turbidez medida a las 3 horas del dopado del electrolito sintético de las experiencias con concentraciones de Sb total entre 0.10 y 0.50 g L⁻¹, 9-12 g L⁻¹ de As y 0.00 g L⁻¹ de Bi. Valores marcados en rojo indican un cambio significativo en la turbidez debido al inicio de la precipitación.

experiencias	Sb(III) (g L ⁻¹)	Sb(V) (g L ⁻¹)	Sb total (g L ⁻¹)	Bi (g L ⁻¹)	FNU (9 g L ⁻¹ As)	FNU (10 g L ⁻¹ As)	FNU (11 g L ⁻¹ As)	FNU (12 g L ⁻¹ As)
1	0.10	0.00	0.10	0.00	0.31±0.02	0.52±0.02	0.61±0.03	0.74±0.04
2	0.20	0.00	0.20	0.00	0.37±0.02	0.62±0.02	0.75±0.03	0.84±0.02
3	0.30	0.00	0.30	0.00	0.44±0.02	0.68±0.03	0.85±0.03	0.94±0.02
4	0.40	0.00	0.40	0.00	0.65±0.03	0.79±0.03	0.93±0.02	1.03±0.02
5	0.10	0.10	0.10	0.00	0.42±0.02	0.53±0.03	0.72±0.02	0.82±0.02
6	0.20	0.10	0.30	0.00	0.50±0.02	0.65±0.02	0.82±0.04	0.94±0.02
7	0.30	0.10	0.40	0.00	0.56±0.03	0.80±0.02	0.93±0.03	1.04±0.02
8	0.40	0.10	0.50	0.00	0.74±0.03	0.94±0.02	1.00±0.02	1.10±0.02
9	0.00	0.10	0.10	0.00	0.28±0.02	0.35±0.02	0.39±0.02	0.46±0.03
10	0.00	0.20	0.20	0.00	0.33±0.03	0.42±0.03	0.47±0.03	0.51±0.02
11	0.00	0.30	0.30	0.00	0.38±0.02	0.48±0.02	0.56±0.02	0.57±0.03
12	0.00	0.40	0.40	0.00	0.45±0.03	0.53±0.03	0.59±0.03	0.62±0.02

Tabla 48. Turbidez medida a las 24 horas del dopado del electrolito sintético de las experiencias con concentraciones de Sb total entre 0.10 y 0.50 g L⁻¹, 9-12 g L⁻¹ de As y 0.00 g L⁻¹ de Bi. Valores marcados en rojo indican un cambio significativo en la turbidez debido al inicio de la precipitación.

experiencias	Sb(III) (g L ⁻¹)	Sb(V) (g L ⁻¹)	Sb total (g L ⁻¹)	Bi (g L ⁻¹)	FNU (9 g L ⁻¹ As)	FNU (10 g L ⁻¹ As)	FNU (11 g L ⁻¹ As)	FNU (12 g L ⁻¹ As)
1	0.10	0.00	0.10	0.00	0.45±0.03	0.60±0.02	0.73±0.02	0.83±0.02
2	0.20	0.00	0.20	0.00	0.56±0.11	0.72±0.02	0.84±0.03	0.94±0.02
3	0.30	0.00	0.30	0.00	0.64±0.03	0.84±0.02	0.95±0.02	1.04±0.02
4	0.40	0.00	0.40	0.00	0.83±0.02	0.97±0.02	1.05±0.02	1.11±0.02
5	0.10	0.10	0.10	0.00	0.54±0.03	0.69±0.04	0.80±0.03	0.95±0.03
6	0.20	0.10	0.30	0.00	0.63±0.03	0.82±0.02	0.94±0.03	1.05±0.03
7	0.30	0.10	0.40	0.00	0.71±0.02	0.93±0.02	1.04±0.03	1.16±0.02
8	0.40	0.10	0.50	0.00	0.90±0.03	1.04±0.03	1.13±0.03	1.20±0.02
9	0.00	0.10	0.10	0.00	0.31±0.02	0.39±0.02	0.42±0.03	0.51±0.02
10	0.00	0.20	0.20	0.00	0.37±0.02	0.44±0.03	0.52±0.03	0.60±0.02
11	0.00	0.30	0.30	0.00	0.41±0.02	0.50±0.02	0.62±0.02	0.63±0.03
12	0.00	0.40	0.40	0.00	0.49±0.01	0.60±0.03	0.65±0.03	0.74±0.04

Por otro lado, cuando se repiten las experiencias anteriores, pero añadiendo además 0.15 g L⁻¹ de Bi al electrolito sintético (**Tablas 49, 50 y 51**), los valores de turbidez obtenidos fueron significativamente superiores respecto a las muestras de electrolito sin la adición de Bi. De manera general, este incremento de turbidez estuvo comprendido entre 0.20 y 0.40 FNU frente a la turbidez del electrolito sin Bi, independientemente del tiempo de medida y de las concentraciones de Sb y As añadidas. Este aumento puede deberse a la formación de BiAsO₄. En este caso, se observó que la presencia de Bi en el electrolito sintético provocó que el comienzo de la precipitación se produjera a menores concentraciones de Sb a bajas concentraciones de As (9 y 10 g L⁻¹), en comparación con las experiencias anteriores sin Bi. Además, la turbidez debido a la presencia de ambas especies de Sb en el electrolito puede deberse tanto a la formación de SbAsO₄ como al complejo de Sb, As y Bi con la fórmula general Me_cAs_aSb_bO_(3a + 5b + c/2 + 1) · xH₂O (Wang, 2011a) o compuestos específicos de As₄^{III}As^VSb^VO₁₁ · 7H₂O, Sb₄^{III}As^VSb^VO₁₁ · 3H₂O y Bi₄^{III}As^VSb^VO₁₁ (Hiskey, 2012).

En las experiencias de adición de Sb(III) al electrolito sintético (experiencias 13-16, **Tabla 51**), en condiciones próximas al equilibrio (24 horas) y para el rango de concentración de As estudiado entre 9 y 12 g L⁻¹, la aparición de turbidez se produjo con una concentración de Sb(III) de 0.10 g L⁻¹. Este valor es similar al de las experiencias sin Bi (experiencias 1-4, **Tabla 48**) para el rango de As entre 10 y 12 g L⁻¹, y menor que el valor de 0.30 g L⁻¹ de Sb(III) para 9 g L⁻¹ de As.

En aquellas experiencias con la presencia de Sb(III), Sb(V) y Bi en el electrolito sintético (experiencias 17-20, **Tablas 49, 50 y 51**), se observó un cambio significativo de turbidez para un valor de 0.10 g L⁻¹ de Sb(III), independientemente tanto de la concentración de Sb(V), As y Bi, como del tiempo de medida. Esto indica la baja estabilidad de estas especies en disolución en el electrolito sintético cuando tiene una composición similar a la del electrolito industrial.

Las experiencias 21-24 mostraron que la adición de Sb(V) y Bi produjo precipitación a concentraciones de 0.10 g L⁻¹ Sb(V) y superiores para todo el rango de concentración de As estudiado. Comparando los datos con y sin la adición de Bi, se necesita una concentración más alta de Sb(V), entre 0.40 y 0.20 g L⁻¹, para que las concentraciones de As superiores a 9 g L⁻¹ provoquen un precipitado cuando no hay Bi presente. Esto indica la probable formación de un arsenoantimonato rico en Bi y/o precipitación de BiAsO₄ debido a la presencia de Bi.

Tabla 49. Turbidez medida a los 5 minutos del dopado del electrolito sintético de las experiencias con concentraciones de Sb total entre 0.10 y 0.50 g L⁻¹, 9-12 g L⁻¹ de As y 0.15 g L⁻¹ de Bi. Valores marcados en rojo indican un cambio significativo en la turbidez debido al inicio de la precipitación.

experiencias	Sb(III) (g L ⁻¹)	Sb(V) (g L ⁻¹)	Sb total (g L ⁻¹)	Bi (g L ⁻¹)	FNU (9 g L ⁻¹ As)	FNU (10 g L ⁻¹ As)	FNU (11 g L ⁻¹ As)	FNU (12 g L ⁻¹ As)
13	0.10	0.00	0.10	0.15	0.55±0.03	0.69±0.10	0.84±0.02	0.93±0.02
14	0.20	0.00	0.20	0.15	0.61±0.02	0.76±0.03	0.91±0.02	1.03±0.03
15	0.30	0.00	0.30	0.15	0.70±0.01	0.85±0.02	0.95±0.02	1.14±0.03
16	0.40	0.00	0.40	0.15	0.87±0.02	0.95±0.02	1.03±0.03	1.20±0.02
17	0.10	0.10	0.10	0.15	0.61±0.02	0.77±0.03	0.91±0.01	1.04±0.03
18	0.20	0.10	0.30	0.15	0.68±0.03	0.85±0.03	0.99±0.02	1.15±0.02
19	0.30	0.10	0.40	0.15	0.77±0.03	0.92±0.02	1.05±0.03	1.20±0.01
20	0.40	0.10	0.50	0.15	0.95±0.03	1.01±0.05	1.15±0.03	1.26±0.02
21	0.00	0.10	0.10	0.15	0.51±0.02	0.54±0.03	0.67±0.03	0.71±0.03
22	0.00	0.20	0.20	0.15	0.54±0.03	0.60±0.01	0.69±0.02	0.79±0.02
23	0.00	0.30	0.30	0.15	0.61±0.02	0.64±0.03	0.72±0.02	0.85±0.03
24	0.00	0.40	0.40	0.15	0.66±0.04	0.69±0.03	0.75±0.03	0.88±0.02

Tabla 50. Turbidez medida a las 3 horas del dopado del electrolito sintético de las experiencias con concentraciones de Sb total entre 0.10 y 0.50 g L⁻¹, 9-12 g L⁻¹ de As y 0.15 g L⁻¹ de Bi. Valores marcados en rojo indican un cambio significativo en la turbidez debido al inicio de la precipitación.

experiencias	Sb(III) (g L ⁻¹)	Sb(V) (g L ⁻¹)	Sb total (g L ⁻¹)	Bi (g L ⁻¹)	FNU (9 g L ⁻¹ As)	FNU (10 g L ⁻¹ As)	FNU (11 g L ⁻¹ As)	FNU (12 g L ⁻¹ As)
13	0.10	0.00	0.10	0.15	0.58±0.03	0.77±0.03	0.91±0.02	1.02±0.02
14	0.20	0.00	0.20	0.15	0.72±0.02	0.96±0.02	1.01±0.02	1.13±0.03
15	0.30	0.00	0.30	0.15	0.83±0.02	1.05±0.02	1.19±0.03	1.26±0.02
16	0.40	0.00	0.40	0.15	0.94±0.02	1.15±0.03	1.25±0.02	1.29±0.03
17	0.10	0.10	0.10	0.15	0.69±0.03	0.86±0.03	1.05±0.03	1.14±0.02
18	0.20	0.10	0.30	0.15	0.80±0.03	1.00±0.02	1.15±0.02	1.26±0.02
19	0.30	0.10	0.40	0.15	0.93±0.03	1.14±0.03	1.25±0.03	1.34±0.03
20	0.40	0.10	0.50	0.15	1.03±0.02	1.21±0.03	1.31±0.02	1.38±0.02
21	0.00	0.10	0.10	0.15	0.55±0.03	0.62±0.03	0.73±0.03	0.76±0.03
22	0.00	0.20	0.20	0.15	0.68±0.02	0.75±0.03	0.81±0.03	0.85±0.02
23	0.00	0.30	0.30	0.15	0.78±0.02	0.88±0.03	0.92±0.02	0.96±0.02
24	0.00	0.40	0.40	0.15	0.82±0.03	0.92±0.03	0.95±0.03	1.00±0.03

Tabla 51. Turbidez medida a las 24 horas del dopado del electrolito sintético de las experiencias con concentraciones de Sb total entre 0.10 y 0.50 g L⁻¹, 9-12 g L⁻¹ de As y 0.15 g L⁻¹ de Bi. Valores marcados en rojo indican un cambio significativo en la turbidez debido al inicio de la precipitación.

experiencias	Sb(III) (g L ⁻¹)	Sb(V) (g L ⁻¹)	Sb total (g L ⁻¹)	Bi (g L ⁻¹)	FNU (9 g L ⁻¹ As)	FNU (10 g L ⁻¹ As)	FNU (11 g L ⁻¹ As)	FNU (12 g L ⁻¹ As)
13	0.10	0.00	0.10	0.15	0.75±0.03	0.90±0.03	1.04±0.03	1.16±0.03
14	0.20	0.00	0.20	0.15	0.85±0.03	1.03±0.03	1.14±0.03	1.25±0.04
15	0.30	0.00	0.30	0.15	0.96±0.03	1.14±0.03	1.23±0.03	1.36±0.03
16	0.40	0.00	0.40	0.15	1.03±0.03	1.26±0.02	1.32±0.03	1.43±0.03
17	0.10	0.10	0.10	0.15	0.84±0.03	1.01±0.02	1.16±0.03	1.28±0.01
18	0.20	0.10	0.30	0.15	0.93±0.03	1.10±0.02	1.27±0.02	1.37±0.02
19	0.30	0.10	0.40	0.15	1.05±0.03	1.23±0.03	1.33±0.03	1.44±0.02
20	0.40	0.10	0.50	0.15	1.11±0.02	1.31±0.02	1.40±0.02	1.53±0.03
21	0.00	0.10	0.10	0.15	0.62±0.03	0.68±0.03	0.82±0.02	0.90±0.03
22	0.00	0.20	0.20	0.15	0.73±0.03	0.82±0.03	0.91±0.04	0.95±0.03
23	0.00	0.30	0.30	0.15	0.86±0.03	0.93±0.03	1.03±0.03	1.06±0.02
24	0.00	0.40	0.40	0.15	0.91±0.03	0.97±0.03	1.10±0.03	1.14±0.03

En la **Tabla 52**, se muestran resumidas las concentraciones de As y Sb seleccionadas para representar la línea de precipitación de SbAsO_4 donde la turbidez es mayor a 0.60 FNU, correspondientes a las experiencias solo con la adición de Sb(III) y sin Bi (experiencias 1-4, **Tablas 46, 47 y 48**). Solo se han seleccionado las concentraciones de As y Sb de estas experiencias debido a que en el resto de experiencias sin Bi (experiencias 5-8) y experiencias con Bi (experiencias 13-20) se necesitaría disminuir la concentración de Sb(III) por debajo de 0.10 g L^{-1} en el electrolito sintético para que se obtengan valores de turbidez de 0.60 FNU. Otros estudios realizados con electrolito sintético, también obtuvieron valores bajos de concentraciones de Sb para la precipitación de SbAsO_4 (Abe y Takasawa, 1987). Campbell y Moats, 2019 también han descrito la precipitación de Sb a una concentración inferior a 0.10 g L^{-1} durante un experimento de electrorrefinación a escala de laboratorio utilizando un electrolito sintético.

Tabla 52. Concentración de Sb(III) (g L^{-1}) donde la turbidez es apreciable en las experiencias con la adición de Sb(III) y sin Bi (experiencias 1-4).

	9 g L^{-1} As	10 g L^{-1} As	11 g L^{-1} As	12 g L^{-1} As
5 min	0.40	0.30	0.20	0.10
3 h	0.40	0.20	0.10	0.10
24 h	0.30	0.10	0.10	0.10

En la **Figura 86** se representan los valores seleccionados en la tabla, observándose que a medida que aumenta el tiempo desde la adición de Sb hasta la medida de turbidez, las líneas experimentales se acercan más a la línea teórica calculada a $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Los últimos puntos de las líneas correspondientes a una concentración de 0.10 g L^{-1} de Sb(III) se encuentran por debajo de la línea teórica, indicando que en el electrolito sintético comienza la precipitación de SbAsO_4 con concentraciones próximas pero inferiores a la calculada termodinámicamente a $65 \text{ }^\circ\text{C}$.

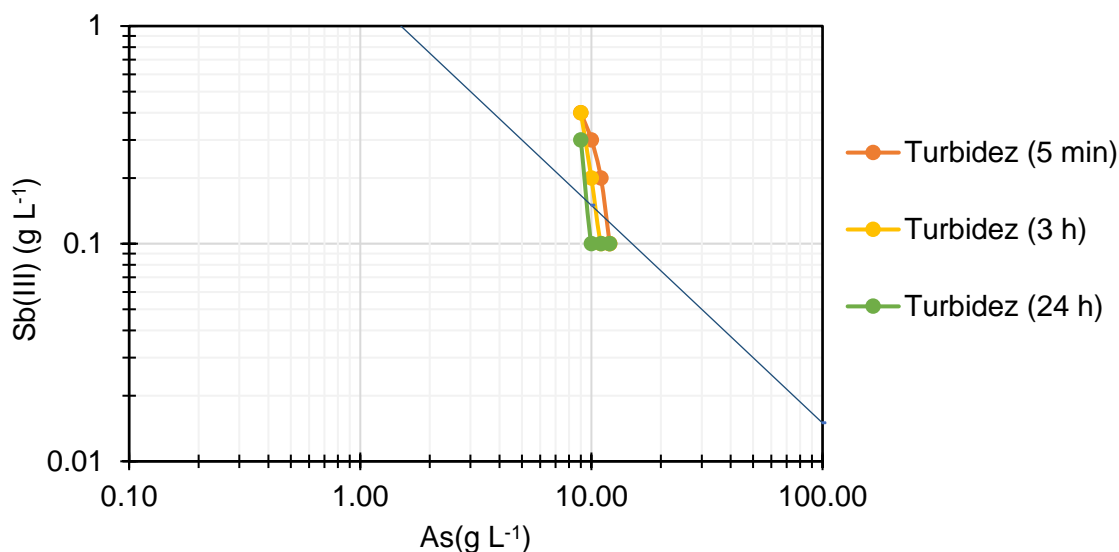


Figura 86. Líneas de precipitación de SbAsO_4 para electrolito sintético con $0.10\text{-}0.40\text{ g L}^{-1}$ de Sb(III) (experiencias 1-4) y $9\text{-}12\text{ g L}^{-1}$ de As basado en medidas de turbidez a los 5 min, 3 y 24 h. La línea azul corresponde a la línea calculada a 65 °C .

3.10.2. Dopado del electrolito industrial con Sb y As

En el experimento de dopaje de Sb y As en el electrolito industrial, se han realizado 8 experiencias con concentraciones de Sb entre 0.28 y 0.56 g L^{-1} , siendo la concentración inicial del electrolito industrial de 0.22 g L^{-1} de Sb, de los cuales 0.12 g L^{-1} es de Sb(III) y 0.10 g L^{-1} de Sb(V) , determinado mediante HPLC-HG-AFS. Las concentraciones de As estudiadas en este experimento fueron entre 9 y 12 g L^{-1} (**Tabla 53**). En estas experiencias no se dopó el electrolito industrial con Bi, cuya concentración es de 0.15 g L^{-1} . Estas experiencias se realizaron por duplicado, midiendo 5 veces la turbidez de cada replicado a los 5 minutos, 3 y 24 horas.

El dopado de Sb se ha realizado tanto con Sb(III) como con Sb(V) . El Sb(III) fue añadido al electrolito mediante la adición de tartrato de Sb(III) , como se describe en el apartado anterior 3.8.3., mientras que el dopado de Sb(V) al electrolito se ha realizado adicionando una disolución de 0.40 g L^{-1} de Sb(V) , preparada como se indica en el apartado 3.8.2.

En cuanto al dopado del As, se realizó de manera similar a las experiencias del electrolito sintético, empleándose As(V) . Para ello, se adicionó As_2O_5 al electrolito, como se ha explicado en el apartado 3.8.4.

Tabla 53. Resumen de experiencias de dopado del electrolito industrial con 0.28-0.56 g L⁻¹ de Sb total y 9-12 g L⁻¹ de As.

Experiencias	Sb(III) (g L ⁻¹)	Sb(V) (g L ⁻¹)	Sb total (g L ⁻¹)	As (g L ⁻¹)	Bi (g L ⁻¹)
1	0.12	0.10	0.22	9-12	0.15
2	0.20	0.10	0.30	9-12	0.15
3	0.30	0.10	0.40	9-12	0.15
4	0.40	0.10	0.50	9-12	0.15
5	0.12	0.16	0.28	9-12	0.15
6	0.20	0.16	0.36	9-12	0.15
7	0.30	0.16	0.46	9-12	0.15
8	0.40	0.16	0.56	9-12	0.15

Los resultados de turbidez del electrolito industrial medidos a los 5 minutos, 3 y 24 horas se muestran en las **Tablas 54, 55 y 56**, donde se han marcado en rojo aquellos valores que indican un cambio significativo de turbidez debido al inicio de la precipitación. El electrolito industrial inicialmente con 0.12 g L⁻¹ de Sb(III) y 0.10 g L⁻¹ de Sb(V) presentó una turbidez de 0.00 FNU, inferior al límite de detección, siendo este valor constante al aumentar la concentración de As, la concentración de Sb(V) y el tiempo de medida.

Al aumentar la concentración de Sb(III) en el electrolito (experiencias 1-4, **Tablas 54, 55 y 56**), aumentó la turbidez indicando con ello que está precipitando el SbAsO₄. Además, al comparar los resultados obtenidos en las experiencias con 0.10 g L⁻¹ (experiencias 1-4) y 0.16 g L⁻¹ (experiencias 5-8) de Sb(V) en condiciones próximas al equilibrio (24 horas, **Tabla 56**), los valores de turbidez fueron significativamente diferentes (t Student, p<0.05). Esto indica que el aumento de Sb(V) hasta 0.16 g L⁻¹ en el electrolito industrial afectó significativamente a la turbidez, posiblemente por la formación de arsenoantimonatos estudiados por Wang et al., 2011a (Me_cAs_aSb_bO_(3a + 5b + c/2 + 1) · xH₂O) y Hiskey, 2012 (As₄^{III}As^VSb^VO₁₁ · 7H₂O, Sb₄^{III}As^VSb^VO₁₁ · 3H₂O, Bi₄^{III}As^VSb^VO₁₁).

Por otro lado, las experiencias con 0.10 g L⁻¹ de Sb(V) (experiencias 1-4) del electrolito industrial (**Tablas 54, 55 y 56**) son comparables con las experiencias anteriores con electrolito sintético (experiencias 17-20, **Tablas 47, 48 y 49**), las cuales contienen concentraciones similares de Bi y Sb(III). Para observar un cambio apreciable en la turbidez en el electrolito industrial se necesitó aumentar la concentración de Sb(III) desde 0.20 g L⁻¹ hasta 0.40 g L⁻¹ para las concentraciones de As estudiadas, mientras que en el caso de las experiencias con electrolito sintético, la precipitación comenzó a una concentración inferior de 0.10 g L⁻¹ de Sb(III). Esto indica que el electrolito industrial, cuya concentración habitual de As es sobre 9 g L⁻¹, tiene la capacidad de mantenerse estable y no precipitar hasta que la concentración de Sb(III) sea de 0.40 g L⁻¹. Esta concentración tan alta de Sb(III) no es frecuente en el proceso

de electrorrefino, estando comprendido el intervalo de concentración de Sb(III) normalmente entre 0.07-0.12 g L⁻¹.

Tabla 54. Turbidez medida a los 5 minutos del dopado del electrolito industrial de las experiencias con concentraciones de Sb total entre 0.22 y 0.56 g L⁻¹, 9-12 g L⁻¹ de As y 0.15 g L⁻¹ de Bi. Valores marcados en rojo indican un cambio significativo en la turbidez debido al inicio de la precipitación. LD indica límite de detección (0.20 FNU).

experiencias	Sb(III) (g L ⁻¹)	Sb(V) (g L ⁻¹)	Sb total (g L ⁻¹)	Bi (g L ⁻¹)	FNU (9 g L ⁻¹ As)	FNU (10 g L ⁻¹ As)	FNU (11 g L ⁻¹ As)	FNU (12 g L ⁻¹ As)
1	0.12	0.10	0.22	0.15	<LD	<LD	<LD	<LD
2	0.20	0.10	0.30	0.15	0.20±0.01	0.33±0.02	0.60±0.04	0.74±0.03
3	0.30	0.10	0.40	0.15	0.45±0.02	0.60±0.02	0.80±0.04	0.94±0.02
4	0.40	0.10	0.50	0.15	0.61±0.02	0.81±0.02	0.93±0.02	1.04±0.03
5	0.12	0.16	0.28	0.15	<LD	<LD	<LD	<LD
6	0.20	0.16	0.36	0.15	0.20±0.02	0.36±0.03	0.64±0.03	0.76±0.03
7	0.30	0.16	0.46	0.15	0.48±0.02	0.65±0.03	0.88±0.03	0.97±0.03
8	0.40	0.16	0.56	0.15	0.64±0.03	0.85±0.03	0.97±0.02	1.08±0.02

Tabla 55. Turbidez medida a las 3 horas del dopado del electrolito industrial de las experiencias con concentraciones de Sb total entre 0.22 y 0.56 g L⁻¹, 9-12 g L⁻¹ de As y 0.15 g L⁻¹ de Bi. Valores marcados en rojo indican un cambio significativo en la turbidez debido al inicio de la precipitación.

experiencias	Sb(III) (g L ⁻¹)	Sb(V) (g L ⁻¹)	Sb total (g L ⁻¹)	Bi (g L ⁻¹)	FNU (9 g L ⁻¹ As)	FNU (10 g L ⁻¹ As)	FNU (11 g L ⁻¹ As)	FNU (12 g L ⁻¹ As)
1	0.12	0.10	0.22	0.15	<LD	<LD	<LD	<LD
2	0.20	0.10	0.30	0.15	0.35±0.03	0.47±0.01	0.76±0.03	0.85±0.03
3	0.30	0.10	0.40	0.15	0.54±0.03	0.73±0.02	0.93±0.03	1.02±0.02
4	0.40	0.10	0.50	0.15	0.71±0.06	0.94±0.02	1.04±0.02	1.12±0.02
5	0.12	0.16	0.28	0.15	<LD	<LD	<LD	<LD
6	0.20	0.16	0.36	0.15	0.37±0.02	0.49±0.02	0.78±0.02	0.88±0.04
7	0.30	0.16	0.46	0.15	0.55±0.03	0.75±0.03	0.95±0.03	1.09±0.04
8	0.40	0.16	0.56	0.15	0.73±0.03	0.96±0.03	1.06±0.03	1.15±0.03

Tabla 56. Turbidez medida a las 24 horas del dopado del electrolito industrial de las experiencias con concentraciones de Sb total entre 0.22 y 0.56 g L⁻¹, 9-12 g L⁻¹ de As y 0.15 g L⁻¹ de Bi. Valores marcados en rojo indican un cambio significativo en la turbidez debido al inicio de la precipitación de SbAsO₄.

experiencias	Sb(III) (g L ⁻¹)	Sb(V) (g L ⁻¹)	Sb total (g L ⁻¹)	Bi (g L ⁻¹)	FNU (9 g L ⁻¹ As)	FNU (10 g L ⁻¹ As)	FNU (11 g L ⁻¹ As)	FNU (12 g L ⁻¹ As)
1	0.12	0.10	0.22	0.15	<LD	<LD	<LD	<LD
2	0.20	0.10	0.30	0.15	0.54±0.03	0.67±0.05	0.82±0.02	0.91±0.03
3	0.30	0.10	0.40	0.15	0.72±0.03	0.85±0.03	1.04±0.02	1.19±0.02
4	0.40	0.10	0.50	0.15	0.85±0.03	1.03±0.03	1.15±0.02	1.23±0.03
5	0.12	0.16	0.28	0.15	<LD	<LD	<LD	0.22±0.04
6	0.20	0.16	0.36	0.15	0.56±0.02	0.71±0.02	0.88±0.03	0.95±0.03
7	0.30	0.16	0.46	0.15	0.77±0.03	0.88±0.03	1.09±0.03	1.21±0.03
8	0.40	0.16	0.56	0.15	0.86±0.03	1.05±0.04	1.17±0.02	1.27±0.02

Las concentraciones seleccionadas anteriormente de As y Sb se muestran resumidas en la **Tabla 57**, para las que la turbidez es apreciable en el electrolito industrial medida a los 5 minutos, 3 y 24 horas. Las concentraciones de Sb(III) seleccionadas fueron las mismas tanto en las experiencias 1-4 de baja concentración de Sb(V), como en las experiencias 5-8 de alta concentración de Sb(V). Las líneas de precipitación de SbAsO₄ obtenidas, representadas en la **Figura 87**, se encuentran por encima de la línea teórica calculada a 65 °C. Esto indica nuevamente que en el proceso de electrorrefino se puede operar en condiciones de sobresaturación, es decir, con concentraciones de As y Sb por encima de las concentraciones teóricas, sin que se produzca la precipitación de SbAsO₄.

Tabla 57. Concentración de Sb(III) (g L⁻¹) donde la turbidez es apreciable en las experiencias con 0.12-0.40 g L⁻¹ de Sb(III) (experiencias 1-4).

	9 g L ⁻¹ As	10 g L ⁻¹ As	11 g L ⁻¹ As	12 g L ⁻¹ As
5 min	0.40	0.30	0.20	0.20
3 h	0.40	0.30	0.20	0.20
24 h	0.30	0.20	0.20	0.20

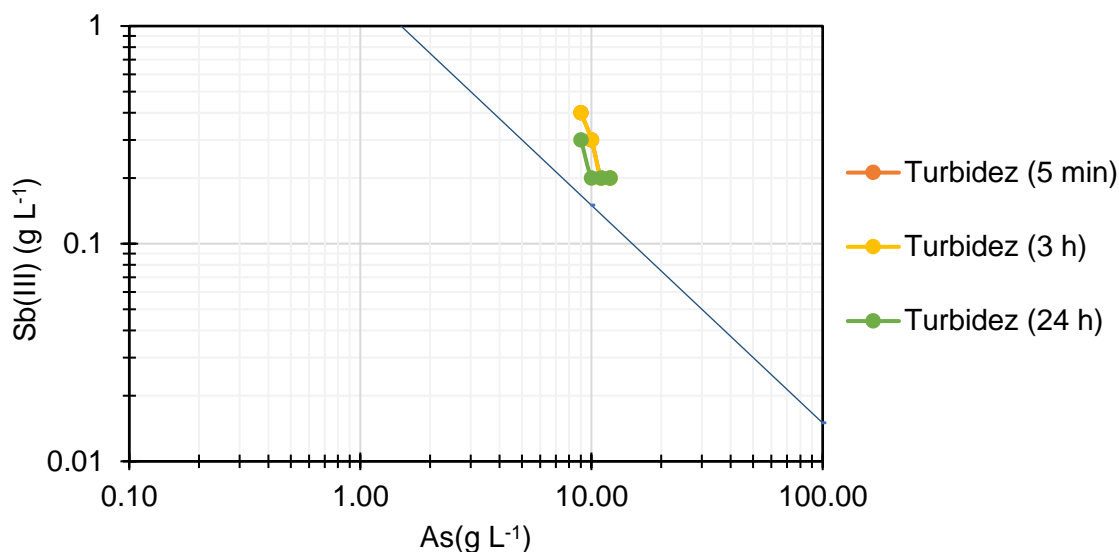


Figura 87. Líneas de precipitación de SbAsO_4 para electrolito industrial con $0.12\text{-}0.40\text{ g L}^{-1}$ de Sb(III) (experiencias 1-4) y $9\text{-}12\text{ g L}^{-1}$ de As basado en medidas de turbidez a los 5 min, 3 y 24 h. La línea azul corresponde a la línea calculada a $65\text{ }^\circ\text{C}$.

3.11. Valoración sobre los equilibrios químicos de precipitación en el electrolito

En este estudio se llevó a cabo la obtención de los diagramas de equilibrio de precipitación de BiAsO_4 y SbAsO_4 en electrolitos sintético e industrial. Para ello, en primer lugar se calculó el producto de solubilidad de BiAsO_4 a $60\text{ }^\circ\text{C}$, empleándose el programa informático HSC Chemistry 8.0 para obtener el valor de K_{eq} a partir de la energía libre de Gibbs, obteniéndose un valor de $0.79\text{ g}^2\text{ l}^{-2}$, similar al descrito en la bibliografía (Hiskey, 2012). Además, se calculó también a $65\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura habitual en el proceso de electrorrefino de Atlantic Copper, obteniéndose un valor de $0.69\text{ g}^2\text{ l}^{-2}$. En el caso del SbAsO_4 , su producto de solubilidad a $65\text{ }^\circ\text{C}$ fue de $1.50\text{ g}^2\text{ l}^{-2}$, calculado a partir de datos termodinámicos de la bibliografía.

Para estudiar el equilibrio de precipitación del BiAsO_4 , se realizaron experimentos de dopaje de Bi y As en electrolitos sintético e industrial, seleccionando los reactivos $\text{Bi(NO}_3)_3$, As_2O_3 y As_2O_5 . En primer lugar, se llevaron a cabo experimentos con el electrolito industrial dopado con concentraciones medias ($0.20\text{-}0.30\text{ g L}^{-1}$ de Bi y $9.40\text{-}12\text{ g L}^{-1}$ de As) y altas (3 g L^{-1} de Bi y $11\text{-}28\text{ g L}^{-1}$ de As) de Bi y As, dejando que el equilibrio de precipitación evolucione durante un periodo de 12 días. Las concentraciones de las especies en disolución se determinaron mediante ICP-AES. Los resultados indicaron que hay una relación entre las concentraciones relativas de As y Bi y la precipitación de BiAsO_4 . Una elevada concentración de As en el electrolito favorece la precipitación de BiAsO_4 . Al aumentar la concentración de As desde 9.40 g L^{-1} hasta 12 g L^{-1} , la concentración de Bi necesaria para iniciar la precipitación disminuyó de 1.00 g L^{-1} hasta 0.60 g L^{-1} . Además, se determinó la composición química del precipitado formado mediante DRX, indicando que era $\alpha\text{-BiAsO}_4$ (Rooseveltite). Las concentraciones de

As y Bi en el electrolito al finalizar el periodo de estudio fueron superiores a las concentraciones de equilibrio.

En segundo lugar, se realizaron experimentos de dopaje de Bi y As basados en el cambio en la turbidez de los electrolitos sintético e industrial debido a la precipitación de BiAsO_4 . La turbidez fue medida a los 5 minutos, 3 y 24 horas. Por un lado, se estudió la posible influencia del NO_3^- en la turbidez debida a la adición de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ al electrolito. El NO_3^- no aportó turbidez al electrolito industrial, mientras que en el electrolito sintético aportó un valor entre 0.40-0.46 FNU. Se seleccionó el valor de turbidez correspondiente al límite de cuantificación (0.60 FNU), para considerar un cambio significativo de turbidez en ambos electrolitos.

Los experimentos de dopaje con Bi y As en ambos electrolitos, indicaron que las concentraciones de Bi necesarias para el comienzo de la precipitación fueron siempre superiores para el electrolito industrial respecto al electrolito sintético. Para las concentraciones de As estudiadas ($9\text{-}13\text{ g L}^{-1}$ en el electrolito industrial y $7\text{-}13\text{ g L}^{-1}$ en el electrolito sintético), en las condiciones próximas al equilibrio (24 horas), las concentraciones correspondientes de Bi fueron de $0.50\text{ a }0.25\text{ g L}^{-1}$ para el electrolito industrial, y de $0.10\text{ a }0.05\text{ g L}^{-1}$ para el electrolito sintético. Por lo tanto, el electrolito industrial tiene una mayor capacidad para mantenerse estable y sobresaturarse en As y Bi respecto a la precipitación del BiAsO_4 . De esta manera se confirman los datos experimentales de Atlantic Copper referidos a la estabilidad del electrolito industrial (Ríos et al., 2010) respecto a los estudios teóricos de precipitación del BiAsO_4 (Hiskey, 2012) y la línea de precipitación calculada mediante HSC Chemistry 8.0.

En el caso de la obtención de la línea de precipitación de SbAsO_4 , se llevaron a cabo también experimentos de dopaje de Sb ($0.20\text{-}0.50\text{ g L}^{-1}$) y As ($9\text{-}12\text{ g L}^{-1}$). La precipitación en ambos electrolitos se evaluó mediante medidas de turbidez. Estos experimentos se realizaron mediante la adición al electrolito de tartrato de Sb(III), una disolución de 0.40 g L^{-1} de Sb(V), As_2O_3 y As_2O_5 .

En las experiencias con electrolito sintético, en las condiciones próximas al equilibrio de precipitación, se necesitó una concentración de 0.30 g L^{-1} de Sb(III) para 9 g L^{-1} de As sin la adición de Bi y 0.20 g L^{-1} con la adición de 0.15 g L^{-1} Bi, mientras que para $10\text{-}12\text{ g L}^{-1}$ de As se necesitó una concentración de 0.10 g L^{-1} de Sb(III). Los resultados de turbidez de estas experiencias indicaron la formación de un precipitado que podría corresponder tanto a SbAsO_4 como al complejo de Sb, As y Bi.

En las experiencias con electrolito industrial, el aumento de Sb(V) de 0.10 g L^{-1} hasta 0.16 g L^{-1} , afectó significativamente a la turbidez, posiblemente por la formación de arsenatos antimonatos, que precipitan como complejo de Sb, As y Bi. Además, el electrolito industrial, cuya concentración habitual es de 9 g L^{-1} de As, tiene la capacidad de mantenerse estable y no precipitar hasta que la concentración de Sb(III) se aumenta hasta 0.40 g L^{-1} .

***CAPÍTULO 5
CONCLUSIONES
GENERALES***

Conclusiones generales

Las conclusiones más relevantes del trabajo recogido en esta memoria se resumen a continuación:

Se ha estudiado la estabilidad de los estados de oxidación de Sb, Fe y As en muestras de electrolito industrial de electrorrefino de cobre de Atlantic Copper SLU. Se han considerado diferentes parámetros como la temperatura, el tiempo de almacenamiento, la dilución de la muestra o la adición de HCl para su conservación. El análisis de especiación de As y Sb mediante HPLC-HG-AFS indicó que las especies de As(III) y As(V) se mantuvieron estables durante 28 días, mientras que las especies de Sb(III) y Sb(V) lo fueron durante 14 días. Las especies de Fe(II) y Fe(III) determinadas por colorimetría, solo se mantuvieron estables un día debido a la oxidación de Fe(II). Las condiciones de mayor estabilidad implicaron no diluir electrolito, sin necesidad de acidificar ni de controlar la temperatura durante el tiempo de almacenamiento.

Se ha estudiado el papel de los estados de oxidación de las especies presentes en el electrolito en un proceso de eliminación de Sb y Bi consistente en un pretratamiento con virutas de Cu y el empleo de resinas de intercambio iónico, tanto a escala de laboratorio como en una planta industrial de Atlantic Copper SLU. Dicho procedimiento consiguió eliminar el 95-100% del Sb(III) y el 50-55% del Sb(V) del electrolito tratado. La entrada en funcionamiento de la planta industrial de eliminación de Sb/Bi instalada en 2018, produjo de manera global una disminución del 50 % de Sb(III) y 36 % de Sb(V) en el electrolito de cobre ya que solo en torno a un 25 % del electrolito de cobre es tratado en esta planta. La concentración y distribución de las especies de As y Fe no se vio alterada.

Se han estudiado los equilibrios de precipitación de As, Sb y Bi en el electrolito de cobre, comparando el electrolito industrial con electrolito sintético. Se calculó el producto de solubilidad de BiAsO_4 a 65 °C (temperatura del electrorrefino en Atlantic Copper), empleándose parámetros termodinámicos obteniéndose un valor de $0.69 \text{ g}^2 \text{ l}^{-2}$. Para el SbAsO_4 , su producto de solubilidad se estimó en $1.50 \text{ g}^2 \text{ l}^{-2}$.

Se estudió el equilibrio de precipitación del BiAsO_4 , realizando dos procedimientos de dopaje de Bi y As en el electrolito. En primer lugar, se llevaron a cabo experimentos con el electrolito industrial dopado con concentraciones medias de Bi ($0.20\text{-}0.30 \text{ g L}^{-1}$) y As ($9.40\text{-}12 \text{ g L}^{-1}$) y también a altas concentraciones de ambas impurezas (3 g L^{-1} de Bi y $11\text{-}28 \text{ g L}^{-1}$ de As). El equilibrio del sistema evolucionó durante 12 días y se determinaron mediante ICP-AES las

concentraciones de las especies en disolución. Se observó que una elevada concentración de As en el electrolito favoreció la precipitación de BiAsO_4 . En el segundo procedimiento, se doparon los electrolitos sintético e industrial con Bi y As, y se midió el cambio en la turbidez resultante de la precipitación del BiAsO_4 , en intervalos de tiempo de medida de 5 minutos, 3 horas y 24 horas. Las concentraciones de Bi necesarias para el comienzo de la precipitación fueron siempre superiores para el electrolito industrial ($0.50\text{-}0.25\text{ g L}^{-1}$) respecto al electrolito sintético ($0.10\text{-}0.05\text{ g L}^{-1}$). Los resultados indicaron que el electrolito industrial tiene una mayor capacidad que el electrolito sintético para sobresaturarse en Bi y As respecto a la precipitación del BiAsO_4 . Los datos obtenidos confirmaron que las condiciones experimentales de Atlantic Copper referidos a la concentración de Bi y As en el electrolito industrial se encuentran sobresaturadas respecto a la línea de precipitación calculada.

Se estudió el equilibrio de precipitación del SbAsO_4 , realizando experimentos de dopaje de Sb ($0.20\text{-}0.50\text{ g L}^{-1}$) y As ($9\text{-}12\text{ g L}^{-1}$). Se realizaron medidas de turbidez en ambos electrolitos para evaluar la precipitación de SbAsO_4 . Los resultados de turbidez en las experiencias con electrolito sintético indicaron la formación de un precipitado que podría corresponder tanto a SbAsO_4 como al complejo de Sb, As y Bi. En las experiencias con electrolito industrial, el dopado con Sb(V) hasta 0.16 g L^{-1} posiblemente puede provocar la formación de arsenatos antimonatos, que precipitan como complejo de Sb, As y Bi. Además, se comprobó que el electrolito industrial, tiene la capacidad de mantenerse estable y en condiciones de sobresaturación hasta que la concentración de Sb(III) aumenta hasta 0.40 g L^{-1} .

CAPÍTULO 6
REFERENCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

Referencias bibliográficas

Abe, S., Takasawa, Y. (1987). Prevention of floating slimes precipitation in copper electrorefining. In *The Electrorefining and Winning of Copper: Proceedings of the Symposium Sponsored by TMS Copper, Nickel, Cobalt, Precious Metals, and Electrolytic Processes Committees*, 87-98, 24-26 February, 1987, Warrendale, PA, USA.

Ahn, J.W., Seo, J.S. (2012). A study on the removal of As, Sb, Bi from copper sulphate solutions by Ion exchange resin containing Aminophosphonic acid as a functional group. *J. Korean Inst. Res. Recycl.*, 21, 50–57.

Andreae, M. O. (1983). Antimony (by hydride generation/AAS), *Methods of Seawater Analysis*, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 225–229.

Ando, K., Tsuchida, N. (1997). Recovering Bi and Sb from Electrolyte in Copper Electrorefining. *JOM*, 49, 49-51.

Arroyo-Torralvo, F., Rodríguez-Almansa, A., Ruiz, I., González, I., Ríos, G., Fernández-Pereira, C., Vilches-Arenas, L.F. (2017). Optimizing operating conditions in an ion-exchange column treatment applied to the removal of Sb and Bi impurities from an electrolyte of a copper electro-refining plant. *Hydrometallurgy*, 171, 285-297.

Atlantic Copper (2021): <https://www.atlantic-copper.es/quienes-somos/nuestra-empresa> (última consulta 2-03-2021).

Ballester, A., Verdeja, L.F., Sancho, J. P. (2000). *Metalurgia Extractiva. Volumen I: Fundamentos*, Editado por Síntesis, Madrid, España.

Baltazar, V., Claessens, P. L., Thiriar, J. (1987). Effect of Arsenic and Antimony in Copper Electrorefining. In *The Electrorefining and Winning of Copper*, 211- 222, Warrendale, PA: TMS.

Bangthanh To, T., Kirknordstrom, D., Cunningham, K. M., Ball, J. W., McCleskey, R. B. (1999). New Method for the Direct Determination of Dissolved Fe(III) Concentration in Acid Mine Waters. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 807-813.

Beauchemin, S., Chen, T.T., Dutrizac, J.E. (2008). Behaviour of antimony and bismuth in copper electrorefining circuits. *Can. Metal. Quart.*, 47, 9-26.

Bedlivy, D., Mereiter, K. (1982). Structure of α -BiAsO₄ (Rooseveltite). *Acta Cryst.*, 38, 1559-1561.

Biswas A.K., Davenport W.G. (1994). *Extractive metallurgy of copper*, 3rd Edition, Oxford, England: Pergamon Press.

Braun, T. B., Rawling, J. R., Richards, K. J. (1976). Factors Affecting the Quality of Electrorefined Cathode Cu. In J.C. Yannopoulos and J.C. Agarwal (eds.). *Extractive Metallurgy of Copper*, 1, 511-524, New York: AIME.

Bruening, R.L.; Dale, J. B.; Izatt, N.E.; Izatt, S. R. (2003). Commercial separations in the copper industry using Molecular Recognition Technology (MRT). In *Hydrometallurgy 2003, Proceedings of the International Symposium honouring Professor Ian M. Ritchie*, 1, 729-739, Warrendale, Pa.

Bombach, H., Hein, K., Vermeersch, R. (1999). Investigations on the Influence of As, Sb, Bi during Copper Refining. *Berg- und Huettenmaennische Monatshefte*, 144, 18-23.

Burguera, M., Burguera, J.L. (1997). Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples. *Talanta*, 44, 1581-1604.

Cabon, J. Y., Madec, C. L. (2004). Determination of major antimony species in seawater by continuous flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 504, 209–215.

Campbell, C., Moats, M. (2019). Characterization and Electrorefining of a Copper Anode with High Lead, Arsenic and Bismuth. *Proceedings of the 58th Annual Conference of Metallurgists (COM) hosting the 10th International Copper Conference – Copper 2019, Vancouver, Canada, August 18-21, 2019.*

Chen, Q.Y., Wang, X.W., Yin, Z.L., Zhang, P.M., Hu, H.P. (2004). Mechanism of arsenato antimonates formation during copper electrorefining. In *Abstract Compile of Intl. Conf. on Hydrometallurgy (ICHM)*, 35, Xi'an University.

Chen, T.T., Dutrizac, J.E. (1990). The Mineralogy of Copper Electrorefining. *JOM*, 42, 39–44.

Chen, T.T., Dutrizac, J.E. (1993). The mineralogical characterization of tellurium in copper anodes. *Metall. Trans. B*, 24, 997-1007.

Chen, T.T., Dutrizac, J.E. (2005). Mineralogical characterization of a copper anode and the anode slimes from the La Caridad copper refinery of Mexicana. *Metall. Mater. Trans. B*, 36, 229-240.

Chen, T. T., Dutrizac, J. E. (2007). Mineralogical characterization of a conventional copper refinery anode slimes treatment circuit. In *Copper 2007, Copper electrorefining and electrowinning*, 5, 159-172, Montreal: CIM.

Cobre Las Cruces (2018): <http://www.cobrelascruces.com/wp-content/uploads/2019/09/Cobre-Las-Cruces-dossier-2019-Espa%C3%B1ol.pdf> (última consulta 24-02-2021).

Codelco (2011): https://www.codelco.com/historia-del-cobre/prontus_codelco/2011-06-03/222414.html#:~:text=El%20uso%20del%20cobre%20se,una%20resistencia%20hasta%20entonces%20desconocida (última consulta 24-02-2021).

Cwiertny, D.M., Baltrusaitis, J., Hunter, G. J., Laskin, A., Scherer, M. M., Grassian, V. H. (2008). Characterization and acid-mobilization study of iron-containing mineral dust source materials. *J. Geophys. Res.*, 113, 1-18.

De Gregori, I., Quiroz, W., Pinochet, H., Pannier, F., Potin-Gautier, M. (2005). Simultaneous speciation analysis of Sb(III), Sb(V) and $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ by high performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry detection (HPLC-HG-AFS): Application to antimony speciation in sea water. *J. Chromatogr. A*, 109, 94–101.

Digikey (2019): <https://www.digikey.com/es/articles/how-to-implement-a-high-sensitivity-spectrophotometric-sensing-circuit> (última consulta 28-03-2021).

Dreisinger, D.B., Leong, B.J.Y., Saito, B.R., Est-Sells, P.G. (1993). The solvent extraction and ion exchange removal of As, Sb and Bi from copper sulphate-sulphuric acid solutions. *MME*, 49, 801-815.

Dreisinger, D. B., Scholey, B.J.Y. (1995). Ion Exchange Removal of Antimony and Bismuth from Copper Refinery Electrolytes. In *Proceedings International Conference Copper '95, Hydrometallurgy and Electrometallurgy of Copper*, 305-3015, CIM, Montreal, Canada.

Ecured (2021):

https://www.ecured.cu/Edad_del_Cobre#:~:text=El%20cobre%2C%20junto%20con%20el,de%20pepitas%20de%20metal%20nativo.&text=El%20objeto%20de%20cobre%20fundido,n (última consulta 16-02-2021).

Ellwood, M. J., Maher, W. A. (2002). Arsenic and antimony species in surface transects and depth profiles across a frontal zone: The Chatham Rise, New Zealand. *Deep-Sea Research Part I*, 49, 1971–1981.

Filella, M., May, P. M. (2005). Critical appraisal of available thermodynamic data for the complexation of antimony(III) and antimony(V) by low molecular mass organic ligands. *J. Environ. Monit.*, 7, 1226-1237.

Gabai, B., Dos Santos, N., Azevêdo, D., Brandani, S., Cavalcante, C. (1997). Removal of copper electrolyte contaminants by adsorption. *Braz. J. Chem. Eng.*, 3, 14.

Gallegos, W., Vega, M., Noriega, P. (2012). Espectroscopía de absorción atómica con llama y su aplicación para la determinación de plomo y control de productos cosméticos. *La Granja*, 15, 18-25.

Gong, Z., Lu, X., Ma, M., Watt, C., Le, X.C. (2002). Arsenic speciation analysis. *Talanta*, 58, 77-96.

González de las Torres, A. I., Giráldez, I., Martínez, F., Palencia, P., Corns, W. T., Sánchez-Rodas, D. (2020). Arsenic accumulation and speciation in strawberry plants exposed to inorganic arsenic enriched irrigation. *Food Chem.*, 315, 126215.

Guillén, H. (2017). Evaluación de los factores que afectan las propiedades mecánicas de los refractarios en convertidor Pierce-Smith. Tesis para optar al título de ingeniero metalurgista, Universidad de Tacna, Perú.

Hait, J., Jana, R. K., Sanyai, S. K. (2009). Processing of copper electrorefining anode slimes: a review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy (IMM Transactions Section C)*, C118, 240-252.

Hammond, C. R. (2004). *The Elements*, in *Handbook of Chemistry and Physics* 81st edition. Editorial CRC press. Florencia, KN.

Hiskey, J. (2012). Mechanism and thermodynamics of floating slimes formation. In *Proceedings of the T.T. Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials Characterization*, 101-112, Orlando, FL, USA.

Hiskey, J. B., Moats, M. S. (2010). Periodic oscillations during electrolytic dissolution of copper anodes. In *Copper 2010, Electrowinning and refining*, 4, 1367-1377, Clausthal-Zellerfeld, Germany: GDMB.

Historiando (2018): <https://www.historiando.org/edad-de-cobre/> (última consulta 17-02-2021).

Hoffmann, J.E. (2004). The purification of copper refinery electrolyte. *JOM*, 56, 7, 30–33.

Holleman, A. F., Wilburg, E. (2001). *Inorganic Chemistry*. Editorial Academic Press. San Diego. CA, USA.

Hong, S., Candelone, J.P., Patterson, C. C., Boutron, C. F. (1993). History of Ancient Copper Smelting Pollution During Roman and Medieval Times Recorded in Greenland Ice. *Science*, 272, 246–249.

Hug, S. J., Canonica, L., Wegelin, M., Gechter, D., Von Gunten, U. (2001). Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2114-2121.

ICSG. International Copper Study Group, *The world copper factbook* (2020). Lisboa, Portugal. <http://www.icsg.org/> (última consulta 18-02-2021).

Infoalumbreira (2011): <https://www.infoalumbreira.com.ar/el-cobre-en-la-historia/> (última consulta 24-02-2021).

Instituto europeo del cobre (2018): <https://copperalliance.es/cobre/cobre-y-sus-aleaciones/propiedades/> (última consulta 16-02-2021).

Jafari, S., Kiviluoma, M., Kalliomäki, T., Klindtworth, E., Aji, A., Aroma, J., Wilson, B. Lundströma, M. (2017). Effect of typical impurities for the formation of floating slimes in copper electrorefining. *Int. J. Miner. Process*, 168, 109–115.

Jain, C.K., Ali, I. (2000). Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Wat. Res.*, 34, 4304-4312.

Jin, W., Laforest, P. I., Luyima, A., Read, W., Navarro, L., Moats, M.S. (2015). Electrolytic recovery of bismuth and copper as a powder from acidic sulphate effluents using an emew® cell. *RSC Adv.*, 5, 50372-50378.

Kamath B.P., Latchayya B., Shetty K.P. (1999). Quality Control of Copper Cathodes: An Overview. In *Testing and Quality Control of Copper and Copper Alloy Products*, Kolkata, India: Indian Copper Development Centre.

Kamath B. P., Mitra A.K., Radhakrishnan S., Shetty K.P. (2003). Electrolyte impurity control at Chinchpada Refinery of Sterlite Industries (India) Limited. *Copper Electrorefining and Electrowinning*, 137-150.

Kunugi (2021): <https://mineralesdelmundo.com/> (última consulta 18-02-2021).

Larouche, P. (2001). Minor elements in copper smelting and refining. Montreal: M. Eng. thesis, McGill University. http://digitol.librry.mcgill.ca:8881/R/?func¼dbin-jump-full&object_id¼33978.

Madehow (2021): <http://www.madehow.com/Volume-4/Copper.html> (última consulta 26-02-2021).

Maher, W., Krikowa, F., Ellwood, M., Foster, S., Jagtap, R., Raber, G. (2012). Overview of hyphenated techniques using an ICP-MS detector with an emphasis on extraction techniques for measurement of metalloids by HPLC–ICPMS. *Microchem. J.*, 105, 15-31.

Manov, G. G., Bates, R. G., Hamer, W. J., Acree, S. F. (1943). Values of the constants in the Debye—Hückel equation for activity coefficients¹. *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1765-1767.

ManufacturingET (2011). Materials, Copper: <http://www.manufacturinget.org/2011/08/copper/#History> (última consulta 15-02-2021).

Matsa mining, 2020: <https://www.matsamining.com/proceso-productivo/produccion-de-concentrados/> (última consulta 18-05-2021).

McKevitt, B.R. (2007). Removal of Iron by ion Exchange from Copper Electrowinning Electrolyte Solutions Containing Antimony and Bismuth. Master of applied science, University of British Columbia. <https://open.library.ubc.ca/cIRcle/collections/24/items/1.0066602>.

McKevitt, B.R., Dreisinger, D.A. (2009). Comparison of various ion exchange resins for the removal of ferric ions from copper electrowinning electrolyte solutions part II: electrolytes containing antimony and bismuth. *Hydrometallurgy*, 98, 122–127.

Metalurgia (2016): <http://supermetalurgia.blogspot.com/2016/11/yacimiento.html> (última consulta 2-03-2021).

Miller, J. N., Miller, J. C. (2010). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 6th ed, Pearson Education Limited, England.

Moats, M.S., Aslin, N., Pranowo, A., Gerardo, R.F., Alvear, F. (2014). Arsenic's Behaviour and Benefits in Copper Electrorefining. In *COM*, William Davenport Symposium.

Moats, M.S., Aslin, N., Pranowo, A., Alvear, F. (2016). Arsenic's Behaviour and Benefits in Copper Electrorefining. *CIM Journal*, 7, 3.

Moats, M. S., Davenport, W., Robinson, T., Karcas, G. (2007). Electrolytic copper refining 2007 world tankhouse survey. In *Copper 2007, Copper electrorefining and electrowinning*, 5, 195-242, Montreal: CIM.

Moats, M. S., Wang, S., Kim, D. (2012). A review of behaviour and deportment of lead, bismuth, antimony and arsenic in copper electrorefining. In *Proceedings of the T.T. Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials Characterization*. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Canada.

Moller, C., Bayanmunkn, M., Friedrich, B. (2008). Influence of As, Sb, Bi and O on copper anode behaviour- Part 1: passivation characteristics. *World of metallurgy, Erzmetall*, 61, 6.

Multani, R.S., Feldmann, T., Demopoulos, G.P. (2016). Antimony in the metallurgical industry: a review of its chemistry and environmental stabilization options. *Hydrometallurgy*, 164, 141-153.

Nagai, T. (1997). Purification of Copper Electrolyte by Solvent Extraction and Ion-Exchange Techniques. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 17, 143-168.

Nagai, T., Echigo, Y. (1985). Method for Purification of Sulfuric Acid Solution. Unitika Limited, assignee. Patent 4559216.

Navarro, P., Alguacil, F. (1994). Eliminación de impurezas de las disoluciones electrolíticas de cobre. Determinación de las condiciones de estabilidad y precipitación para sistemas que contienen arsénico, antimonio y bismuto. *Rev. Metal. Madrid*, 30, 213-226.

Navarro, L., Morris, T., Read, W. (2013). Control of Bismuth in Tank House Electrolytes at the Asarco Refinery. In *Copper 2013 Internacional Conference*, 5, 475-484.

News courier (2020): <http://news-courier.com/analysis/articles/icp-AES-icp-chemistry-icp-AES-analysis-strengths-and-limitations-342265> (última consulta 26-03-2021).

Norman, N.C. (1998). *Chemistry of Arsenic. Antimony and Bismuth*. Publisher: Blackie Academic and Professional London, UK.

O'Keefe, T. J., Hurst, L. R. (1978). The effect of antimony, chloride ion, and glue on copper electrorefining. *J. Appl. Electrochem.*, 8, 109-119.

Oliveira, V., Sarmiento, A.M., Gómez-Ariza, J.L., Nieto, J.M., Sánchez-Rodas, D. (2006). New preservation method for inorganic arsenic speciation in acid mine drainage samples. *Talanta*, 69, 1182–1189.

Palacios, M., Pérez, I., Ríos, G. (2019). Procesos pirometalúrgicos del cobre en procesos actuales en la recuperación metalúrgica de los minerales de la faja pirítica española, *Publicaciones del instituto geológico y minero de España*, ed. Martínez, R. y Del Barrio, S., 101-1038.

Peng, Y., Zheng, Y., Chen, W. (2012). The oxidation of arsenic from As(III) to As(V) during copper electrorefining. *Hydrometallurgy*, 129–130, 156–160.

Pérez Pina, I. (2019). Estudio físico-químico de los materiales refractarios usados en hornos pirometalúrgicos de la industria del cobre. Universidad de Huelva.

Petkova, E. (1997). Mechanisms of floating slime formation and its removal with the help of sulphur dioxide during the electrorefining of anode copper. *Hydrometallurgy*, 3, 277–286.

Pirogov, B. Y., Zelinsky, A.G. (2004). Numerical simulation of electrode process in Cu/ CuSO₄ + H₂SO₄ system. *Electrochim. Acta*, 49, 3283-3292.

Pourbaix, M. (1974). Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Editorial Cebalcor, Brussels.

Price, D. C., Davenport, W.G. (1981). Physico-chemical properties of copper electrorefining and electrowinning electrolytes. *Metall. Trans. B*, 12, 639-643.

Proyecto Riotinto (2020). Boletín informativo de Proyecto Riotinto. <https://sway.office.com/er9kDxvyqQbrSYLJ?ref=Link> (última consulta 27-02-2021).

Química (2008): https://www.quimica.es/enciclopedia/Cobre.html#_note-16/ (última consulta 24-02-2021).

Recimundo (2020): <https://recimundo.com/index.php/es/article/view/876> (última consulta 26-03-2021).

Rice, E.W., Baird, R.B., Eaton, A.D., Clesceri, L.S. (2012). Standard Methods for the Examination of Waste and Wastewater, American Public Health Association, American Water Works Association, 22nd ed., Phenanthroline Method.

Ríos, G., Ramírez, R., Arbizu, C. (2010). Management of Electrolyte Impurities at the Atlantic Copper Refinery. In *Copper 2010, Proceedings Electrowinning and Refining*, 4, 1599–1616, Clausthal-Zellerfeld, Germany: GDMB.

Riveros, P. A. (2010). The removal of antimony from copper electrolytes using amino-phosphonic resins: Improving the elution of pentavalent antimony. *Hydrometallurgy*, 105, 110–114.

Riveros, P.A., Dutrizac, J.E. (2008). A study of the ion exchange removal of antimony (III) and antimony(V) from copper electrolytes. *Can. Metall. Quart.*, 47, 307-315.

Sánchez-Rodas, D., Corns, W. T., Chen, B., Stockwell, P. B. (2010). Atomic Fluorescence Spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury. *J. Anal. At. Spectrom.*, 25, 933-946.

Sancho, J.P., Verdeja, L.F., Ballester, A. (2000). *Metalurgia Extractiva. Volumen II: Procesos de obtención*, Ed. Síntesis, Madrid, España.

Sasaki, Y., Kawai, S., Takasawa, Y., Furuya, S. (1991). Development of an Antimony Removal Process for Copper Electrolyte. In Copper 1991 International Conference, 3, 245-254, CIM, Montreal, Canada.

Sayago, A., Beltrán, R., Gómez-Ariza, J.L. (2000). Hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) as a sensitive detector for Sb(III) and Sb(V) speciation in water. J. Anal. At. Spectrom., 15, 423-428.

Sayama, Y., Fukaya, T., Kuno, Y. (1995). Determination of antimony(III) and antimony(V) in copper electrolyte using HPLC/ICP-AES. Bunseki Kagaku, 44, 569-573.

Schlesinger, M.E., King, M.J., Sole, K.C., Davenport, W.G. (2011). Extractive metallurgy of copper, fifth ed, Elsevier Science Ltd, Oxford, UK.

Schulze, R., (1972). Process for Preventing Supersaturation of Electrolytes with Arsenic, Antimony and Bismuth. Norddeutsche Affinrie, assignee. Patent 3696012.

Segura, M., Muñoz, J., Madrid, Y., Segura, C. (2002). Stability study of As(III), As(V), MMA and DMA by anion exchange chromatography and HG-AFS in wastewater samples. Anal. Bioanal. Chem., 374, 513-519.

Setchenow, M. (1892). Action de l'acide carbonique sur les solutions des sel a acids forts. Ann. Chim. Phys., 25, 225-270.

Shaw, R., Illescas, J. (2007). Ion Exchange for Electrolyte Purification in Copper Electrowinning and Electrorefining. In Copper 2007, Copper Electrorefining and Electrowinning, 5, 675, Toronto, Ontario, Canada.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (2001). Principios de análisis instrumental. Quinta edición, Mc Graw Hill, Madrid, España.

Skoog, D.A., West, D. M., Holler, F.J., Crouch, S. R. (2015). Fundamentos de química analítica. Novena edición, Cengage Learning, México.

Smar, V.D., Klimpel, R.R, Aplan, F.F. (1994). Evaluation of chemical and operational variables for the flotation of a copper ore Part I – Collection concentration, frother concentration, and air flow rate. Int. J. Miner. Process, 42, 225-240.

Smeller, J. M., Leigh, S. D. (2003). Potassium Bromate Assay by Redox Titrimetry Using Arsenic Trioxide, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 108, 49-55.

Smith, C., S. (1975). Metallurgy as a Human Experience. Metall. Mater. Trans. A, 603-623.

Spasoje, D., Ozra, Z. (1968). The effect of arsenic on the solubility of antimony, bismuth and tin in electrolytic refinement of copper. Bull. Soc. Chim. Beograd, 33, 277-287.

Statista (2020): <https://es.statista.com/estadisticas/635359/paises-lideres-en-la-produccion-de-cobre-a-nivel-mundial/> (última consulta 26-02-2021).

Stumm, W., Morgan, J.J. (1981). *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. 2nd Edition, John Wiley and Sons Ltd., New York.

Tesorillo (2021): https://www.tesorillo.com/preimperio/julio_cesar/julio_cesar.htm (última consulta 16-02-2021).

Timmons, J. D. (2018). *Selective Precipitation of Iron in Acid Mine Drainage using Iron-oxidizing Bacteria*. The Russ College of Engineering and Technology of Ohio University.

Toyabe, K., Segawa, C. and Sato, H. (1987). *Impurity Control of Electrolyte at Sumitomo Niihama Copper Refinery*. In *The Electrorefining and Winning of Copper*, 117-128, TMS-AIME, Warrendale, PA, USA.

Trigg, G. L., Immergut, E. H. (1992). *Encyclopedia of applied physics*. 4: Combustion to Diamagnetism. Editor VCH. 267–272. <http://books.google.com/books?id=sVQ5RAAACAAJ>.

USGS (1996):

https://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc.v1/html/phqc_11.htm (última consulta 24-03-2021).

Wagman, D., Evans, W., Parker, V., Schumm, R., Halow, I., Bailey, S., Churney, K., Nutall, R. (1982). *The NBS tables of chemical thermodynamic properties - Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units*. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11, 77-82.

Wang, X., Chen, Q., Yin, Z., Wang, M., Tang, F. (2011a). *The role of arsenic in the homogeneous precipitation of As, Sb and Bi impurities in copper electrolyte*. *Hydrometallurgy*, 108, 199–204.

Wang, X., Chen, Q., Yin, Z., Wang, M., Xiao, B., Zhang, F. (2011b). *Homogeneous precipitation of As, Sb and Bi impurities in copper electrolyte during electrorefining*. *Hydrometallurgy*, 105, 355–358.

Wang, X., Chen, Q., Yin, Z., Zhang, P., Long, Z., Su, Z. (2003). *Removal of impurities from copper electrolyte with adsorbent containing antimony*. *Hydrometallurgy*, 69, 39-44.

Wang, X., Chen, Q., Yin, Z., Zhang, P., Wang, Y. (2005). *Synthesis and characterization of arsenate antimonite acid AAAC(1 : 1)*. *J. Cent. South Univ. Technol.*, 12, 76-81.

Wang, X., Wang, X., Wang, M. (2017). *Characteristics of BiAsO₄ precipitate formation in copper electrolyte*. *Hydrometallurgy*, 171, 95–98.

Wang, X.W., Chen, Q.Y., Yin, Z.L., Li, Y.G. (2004b). *Study on the thermochemical behaviour of arsenate antimonates*. *Book of Abstracts of the 18th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics and the 12th National Conference on Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*, Beijing, 342.

Wang, X.W., Chen, Q.Y., Yin, Z.L., Xiao, L.S. (2006). *Identification of arsenate antimonates in copper anode slimes*. *Hydrometallurgy*, 84, 211–217.

Wang, X.W., Chen, Q.Y., Yin, Z.L., Zhang, P.M., Zhang, Q.X., He, Y.H. (2004a). Discovery of arsenato antimonio acid. *J. Cent. South Univ. Sci. Technol.*, 35, 130–133.

Xiao, F., Cao, D., Mao, J., Shen, X., Ren, F. (2013a). Role of trivalent antimony in the removal of As, Sb, and Bi impurities from copper electrolytes. *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 20, 9-15.

Xiao, F., Cao, D., Mao, J., Shen, X., Ren, F. (2013b). Role of Sb(V) in removal of As, Sb and Bi impurities from copper electrolyte. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 23, 271-278.

Xiao, F., Heng, Y., Wang, Y., Xu, W., Li, C., Jian, Y. (2007). Novel technology of purification of copper electrolyte. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 17, 1069-1074.

Xiao, F., Mao, J., Cao, D., Shen, X., Volinsky, A. A. (2012). The role of trivalent arsenic in removal of antimony and bismuth impurities from copper electrolytes. *Hydrometallurgy*, 125–126, 76–80.

Xiao, F., Zheng, Y., Wang, Y., Jian, H., Huang, X., Ma, Y. (2008). Purification mechanism of copper electrolyte by As(III). *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 18, 1275-1279.

Zeng, W., Wang, S., Free, M.L. (2016). Experimental studies of the effects of anode composition and process parameters on anode slime adhesion and cathode copper purity by performing copper electrorefining in a pilot-scale cell. *Metall. Mat. Trans. B*, 47B, 3178-3191.

***CAPÍTULO 7
ARTÍCULOS
PUBLICADOS***

CAPÍTULO 7: ARTÍCULOS PUBLICADOS

Los artículos que forman parte del Capítulo 7, debido a restricciones relativas a derechos de autor, han sido retirados de la tesis. En sustitución de los artículos ofrecemos la siguiente información: referencia bibliográfica, enlace a la revista y resumen.

- González de las Torres, A. I., Moats, M. S., Ríos, G., Almansa, A. R., & Sánchez-Rodas, D. (2020). Arsenic and antimony speciation analysis in copper electrolyte by liquid chromatography coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HPLC-HG-AFS). In *Analytical Methods* (Vol. 12, Issue 14, pp. 1943–1948). Royal Society of Chemistry (RSC). <https://doi.org/10.1039/d0ay00148a>

Enlace al texto completo: <https://doi.org/10.1039/d0ay00148a>

Resumen:

A novel method based on high performance liquid chromatography (HPLC) coupled to hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) is proposed for the determination of arsenic and antimony redox couples (As(III), As(V), Sb(III) and Sb(V)) in copper electrolyte samples, which are characterized by extreme acidity and high metallic content (Cu and Ni in the g L⁻¹ range). The determination of the oxidation states of As and Sb in sulfuric acid based electrolyte is of critical importance as these elements can form slimes that affect copper quality. The proposed speciation method was successfully applied to industrial electrolyte samples, indicating that As(V) and Sb(III) were the predominant species in the electrolyte. The results were validated by comparison with total arsenic and antimony content determined with ICP-OES. The stability of arsenic and antimony species in the samples prior to analysis was also studied during a period of 28 days considering aqueous dilution, acidification with HCl and different storage temperature (4 °C, 25 °C or 65 °C). The dilution and the acidification with HCl caused partial oxidation of Sb(III) to Sb(V), while the As species were not affected. Undiluted copper electrolyte samples showed stability periods of 14 and 28 days for Sb and As, respectively, independently of the storage temperature.

- González de las Torres, A. I. G. de las, Ríos, G., Almansa, A. R., Sánchez-Rodas, D., & Moats, M. S. (2022). Solubility of bismuth, antimony and arsenic in synthetic and industrial copper electrorefining electrolyte. In *Hydrometallurgy* (Vol. 208, p. 105807). Elsevier <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105807>

Enlace al texto completo: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105807>

Resumen:

The precipitation of problematic Group 15 elements (As, Sb and Bi) in synthetic and industrial copper electrorefining electrolyte was examined. Using published thermodynamic values, the solubility products of BiAsO_4 and SbAsO_4 at 65°C were calculated as 0.69 and $1.50 \text{ g}^2 \text{ L}^{-2}$, respectively. Experiments were performed where solutions were spiked with arsenic, bismuth and/or antimony, and the start of precipitation was determined based on changes in solution turbidity. For arsenic concentrations of $9\text{--}13 \text{ g L}^{-1}$, the concentrations of Bi necessary for the beginning of BiAsO_4 precipitation were higher for the industrial electrolyte ($0.25\text{--}0.50 \text{ g L}^{-1}$) than the synthetic electrolyte ($0.05\text{--}0.10 \text{ g L}^{-1}$) at each arsenic concentration examined. The results indicate that industrial electrolyte has a greater capacity than the synthetic electrolyte with respect to the precipitation of BiAsO_4 . In the synthetic electrolyte, precipitation occurs at 0.30 g L^{-1} of Sb(III) in the presence of 9 g L^{-1} of As(V) without the addition of Bi, and 0.20 g L^{-1} with the addition 0.15 g L^{-1} Bi. At $10\text{--}12 \text{ g L}^{-1}$ of As(V) , a concentration of 0.10 g L^{-1} of Sb(III) produced precipitation. In industrial electrolyte, the increase in Sb(V) from 0.10 g L^{-1} to 0.16 g L^{-1} , significantly increased precipitation. The presence of As and Sb in the +3 and +5 appears to influence the solubility of antimony. Furthermore, the industrial electrolyte has enhanced solubility of Sb(III) up to 0.40 g L^{-1} before precipitation was detected.

Artículo 2:

Article

Removal of Sb Impurities in Copper Electrolyte and Evaluation of As and Fe Species in an Electrorefining Plant

Ana I. González de las Torres ¹, Michael S. Moats ², Guillermo Ríos ³, Ana Rodríguez Almansa ³ and Daniel Sánchez-Rodas ^{1,4} *

¹ Centre for Research in Sustainable Chemistry—CIQSO, University of Huelva, 3 de marzo Avenue, 21071 Huelva, Spain; anaisabel.gonzalez@dqcm.uhu.es (A.I.G.d.l.T.); rodas@uhu.es (D.S.-R.)

² Materials Research Center, Missouri University of Science and Technology, 1400 N Bishop Street, Rolla, MO 65409, USA; moatsm@mst.edu

³ Atlantic Copper, S.L.U., Francisco Montenegro Avenue, 21001 Huelva, Spain; griosran@fmi.com (G.R.); arodrigu15@fmi.com (A.R.A.)

⁴ Department of Chemistry, University of Huelva, 3 de Marzo Avenue, 21071 Huelva, Spain

* Correspondence: rodas@uhu.es; Tel.: +34-959-219963

Citation: González de las Torres, A.I.; Moats, M.S.; Ríos, G.; Rodríguez Almansa, A.; Sánchez-Rodas, D. Removal of Sb Impurities in Copper Electrolyte and Evaluation of as and Fe Species in an Electrorefining Plant. *Metals* **2021**, *11*, 902. <https://doi.org/10.3390/met11060902>

Academic Editor: Felix A. Lopez

Received: 7 May 2021

Accepted: 28 May 2021

Published: 31 May 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Antimony and arsenic concentrations and their oxidation states (Sb(III), Sb(V), As(III) and As(V)) in copper electrorefining electrolyte can affect copper cathode quality through the formation of floating slimes. A laboratory-scale pilot plant was operated to remove Sb from commercial electrolyte. The pilot plant consisted of a pre-treatment process with copper shavings followed by ion exchange. The results indicated that Sb(III) was removed from copper electrolyte completely, while Sb(V) was partially eliminated. The concentrations of As(III) and As(V) were not affected, and the poisoning of the ion exchange resin by Fe(III) was avoided by pre-reduction to Fe(II) by copper shavings. The operation configuration of the pilot plant was applied to the design of an industrial plant for Sb/Bi removal at the Atlantic Copper Refinery in Huelva, Spain. The evolution of Sb, Fe and As species in the commercial electrolyte was monitored prior to and after the installation of the Sb/Bi removal plant. The results show a ca. 45% decrease in total Sb content (from 0.29 g L⁻¹ to 0.16 g L⁻¹) in the electrolyte. This reduction is more noticeable for Sb(III), whose concentration decreased from 0.18 g L⁻¹ to 0.09 g L⁻¹, whereas Sb(V) concentration diminished from 0.11 g L⁻¹ to 0.07 g L⁻¹. The resin also retained ca. 75% of the Bi content (0.15–0.22 g L⁻¹). The total As increased during the study period (from 7.7 to 9.0 g L⁻¹) due to changes in plant inputs. Arsenic was predominantly As(V) (ca. 93–95%). The total Fe concentration experienced little variation (0.9–1.1 g L⁻¹) with Fe(II) being the main species (ca. 94–96%).

Keywords: copper electrolyte; antimony; arsenic; iron; removal; species; ion exchange

1. Introduction

During the copper electrorefining process, anode impurities, most frequently As, Bi, Fe and Sb, are dissolved with copper from the anode into the electrolyte [1,2]. These impurities can accumulate in the electrolyte or form different types of anode slimes which can adhere to the anode, deposit on the bottom of the electrolytic cell or float within the electrolyte [3–6].

The redox species of arsenic and antimony have a great influence on the formation of the insoluble precipitates which could affect copper cathode quality. As(V) and Sb(V) can form a series of arsenato antimonic acids (AAAc), which can further react with As(III), Sb(III), and Bi(III) to form arsenato antimonates [1,7]. As(V), Sb(III) and Bi(III) can form arsenates [8] and Sb(V) plays a substantial role in the formation of floating slimes [9–11], which are amorphous and chemically undefined compounds that may contain Sb(III),

Sb(V), Bi(III), As(V) and As(III) [12,13]. Floating slimes are commonly avoided by controlling the total antimony concentration in the electrolyte below 0.5 g L^{-1} [13] by maintaining the concentration of arsenic in the electrolyte above $6\text{--}7 \text{ g L}^{-1}$ and an As/(Sb+Bi) molar ratio above 1.5–2 in the anodes [14].

Other techniques have been proposed to control antimony concentrations in copper electrolytes, including precipitation [15], adsorption [16,17] and ion exchange [18]. Ion exchange resins are used in several copper refineries [19,20] to remove Sb and Bi and maintain their concentrations below 0.50 g L^{-1} in commercial electrolytes [21,22], although the concentrations of these elements can increase due to the high impurities content in copper anodes [23]. The resins employed are usually chelating, a subgroup of ion exchange resins with coordination compounds that can establish selective covalent-like bonds between the central ion of the functional group of the resin and donor ions in solution [24].

In the literature, there are several studies on the removal of Sb from copper electrolyte [25,26], but there has been no discussion about the elimination and distribution of Sb by oxidation state. According to Riveros, 2008 [18], the difficult elution of Sb from ion exchange resins is achieved with concentrated HCl, where Sb(III) was easily eluted and Sb(V) elution was extremely slow resulting in Sb build-up and a decrease in resin life.

In addition to the Sb species, it is important to know the oxidation states of Fe during the ion exchange treatment of the electrolyte. This is of main importance for Fe(III), as some studies carried out with synthetic copper electrolytes have shown that the presence of Fe(III) (but not Fe(II)) affects the retention capacities of Sb and Bi species on aminophosphonic resins. These studies refer to the “poisoning” of sulphonated phosphonic and aminophosphonic resins with the Fe(III) ion [27,28].

The objective of this paper is to document the oxidation states of As, Sb and Fe in copper electrorefining electrolyte during a laboratory-scale pilot plant demonstration of a Sb/Bi removal process by ion exchange using an aminophosphonic resin, and after the process was implemented on an industrial scale. In addition to Sb, Fe and As species were monitored to evaluate the pre-treatment of the electrolyte prior to ion exchange.

2. Materials and Methods

2.1. Laboratory-Scale and Industrial Sb/Bi Removal Plants

The previous laboratory-scale operation to remove Sb and Bi from the copper electrolyte was described by F. Arroyo-Torralvo et al. (2017) [23]. The experimental configuration is a two-step process in which the electrolyte is pumped through two columns in series. The first column was filled with copper shavings. The copper shavings were used to promote the reduction of Fe(III) to Fe(II), and thus avoid the possible poisoning of the ion exchange resin with Fe(III). The second column was filled with an ion exchange resin with chelating aminomethylphosphonic acid groups (Lanxess Lewatit MonoPlus TP 260, Lenntech, Delft, Holland), that removes Sb and Bi from the electrolyte. The volume of the resin bed used in the tests was 100 mL which occupied a column height of 35 cm. The operating configuration involves the conditioning of the resin with H_2SO_4 , loading of the electrolyte, electrolyte displacement and backwash with H_2SO_4 , regeneration of the resin with HCl + thiourea, displacement of HCl with H_2SO_4 at different pH (2, 4 and 6) and conditioning of the resin with recirculated H_2SO_4 from a previous stage.

The laboratory-scale plant allowed the calculation of ion exchange resin capacity and the evaluation of operating protocol (load-elution-regeneration) [23]. It was used as a model for the design of the industrial Sb/Bi removal plant. The Sb/Bi removal plant was installed and connected to the electrorefining circuit within the Atlantic Copper Metallurgical Complex (Huelva, Spain) in 2018. The principal chemical components of the copper electrolyte were 45 g L^{-1} Cu, 12 g L^{-1} Ni and 180 g L^{-1} H_2SO_4 . The main impurities present at high concentrations are ca. 9 g L^{-1} As, 1 g L^{-1} Fe, 0.30 g L^{-1} Sb. The concentration of Bi during the operation of the laboratory-scale plant was $0.15\text{--}0.18 \text{ g L}^{-1}$ Bi, and 0.22 g L^{-1} during the operation of the industrial Sb/Bi removal plant.

2.2. Analytical Techniques

The Sb and As redox species were determined by high-performance liquid chromatography (HPLC) coupled to hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS). The instrumentation consisted of a quaternary pump (JASCO PU-2080 Plus, Hachioji, Tokyo, Japan) fitted with an ion-exchange column (Hamilton, Reno, NV, USA) coupled to an AFS spectrometer (PS Analytical Millennium Excalibur 10.055, Orpington, UK) equipped with boosted discharge hollow cathode lamps for Sb or As (Photron, Victoria, Australia). A detailed summary of the analytical parameters for the determination of As(III), As(V), Sb(III) and Sb(V) in copper electrolyte has been previously described [29].

For determination of Fe(II), the absorbance of the red-orange Fe-phenanthroline complex formed was measured using a SPECTRONIC 200 spectrophotometer (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA). The wavelength of 510 nm was selected, which corresponds to the maximum absorption of the complex spectrum. The total Fe content (sum of Fe(II) + Fe(III)) was calculated by adding hydroxylamine hydrochloride to the samples, to reduce Fe(III) to Fe(II), before the addition of o-phenanthroline. Fe(III) was determined indirectly by the difference between the total Fe content and the Fe(II) content [30].

3. Results and Discussion

3.1. Removal of Sb Species from Copper Electrolyte by Ion Exchange Resin

3.1.1. Laboratory-Scale Plant

The oxidation states of Sb and Fe in copper electrolytes were determined during the operation of the laboratory scale pilot plant. The treatment consisted of pumping the electrolyte through a column with copper shavings and then through a second column with Lewatit TP 260 ion exchange resin. The overall time of the process (loading of the electrolyte and posterior regeneration stage of the resin) was adjusted to a working day (8–12 h). Additionally, the removal efficiency of bismuth from the electrolyte with this resin has been estimated at 75% [23]. Table 1 shows the average concentration of antimony and iron species in the initial electrolyte, the electrolyte treated only with copper shavings, and the electrolyte treated both with copper shavings and the ion exchange resin.

Table 1. Average concentrations (g L^{-1}) of Sb and Fe species in samples of initial electrolyte, treated electrolyte with Cu shavings and treated electrolyte with Cu shavings and ion exchange resin in the laboratory-scale plant. The results of the concentrations are expressed as mean \pm standard deviation ($n = 14$).

	Initial Electrolyte	Electrolyte + Cu Shavings	Electrolyte + Cu Shavings + Ion Exchange Resin
	mean \pm sd	mean \pm sd	mean \pm sd
Sb(V)	0.12 \pm 0.02	0.13 \pm 0.02	0.07 \pm 0.01
Sb(III)	0.20 \pm 0.04	0.19 \pm 0.07	0.01 \pm 0.01
Total Sb	0.32 \pm 0.06	0.32 \pm 0.08	0.08 \pm 0.03
Fe(II)	0.90 \pm 0.07	0.92 \pm 0.07	0.93 \pm 0.07
Fe(III)	0.08 \pm 0.04	0.05 \pm 0.03	0.05 \pm 0.04
Total Fe	0.98 \pm 0.06	0.97 \pm 0.08	0.98 \pm 0.08

The electrolyte initially had an average concentration of 0.32 g L^{-1} of Sb with Sb(III) being the predominant species (0.20 g L^{-1}) and Sb(V) as the minor species (0.12 g L^{-1}). When the electrolyte circulated through the column with copper shavings, neither the total antimony content nor the distribution of the antimony species was affected. The elution of the electrolyte through the ion exchange resin resulted in a decrease in total Sb from 0.32 to 0.08 g L^{-1} (ca. 74% extraction). The absorption rate was different for the Sb species.

The resin removed most of the Sb(III) contained in the electrolyte, ca. 95% extraction, as its concentration decreased from 0.20 to 0.01 g L⁻¹. This high extraction efficiency of Sb(III) removal with Lewatit TP 260 obtained for industrial copper electrolyte is consistent with previous works that have also employed aminophosphonic resins, such as Doulite-467 and Amberlite IRC747 using synthetic copper electrolyte [18,31]. There is little information about the chemical mechanisms involved in the absorption of Sb(III) likely as SbO⁺. The absorption implies a chelation reaction with the amine and/or the phosphate groups of the resin, despite the fact that Sb(III) has little affinity for amine or phosphate compounds. The exact composition of the possible chelate is unknown [32,33].

On the other hand, Sb(V) was only partially removed from the electrolyte by the Lewatit TP 260 resin, as its concentration decreased from 0.12 to 0.07 g L⁻¹, a reduction of ca. 42%. The low affinity of Sb(V) in comparison to Sb(III) for amine or phosphate groups under very acidic conditions has been reported [32]. The partial retention of Sb(V) on a resin with aminophosphonic groups is not expected, as Sb(V) should exist in H₂SO₄ media as Sb₂O₅³⁺. Therefore, initial studies indicated that it was not clear if the retention of Sb(V) was due to an ion-exchange mechanism or precipitation in the resin pores [18]. Further studies using scanning electron microscopy by these authors have revealed that Sb(V) is, at least initially, adsorbed by a true ion-exchange mechanism [33].

The average concentration of Fe in the electrolyte is ca. 1 g L⁻¹, the reduced species Fe(II) is the main species (0.90 g L⁻¹), while Fe(III) is minor (0.08 g L⁻¹). When the electrolyte crossed through the column with copper shavings and then through the ion exchange resin, the average total Fe concentration did not change significantly. The reduction of Fe(III) to Fe(II) was promoted, as the average Fe(III) concentration decreased from 0.08 to 0.05 g L⁻¹, with a corresponding increase in Fe(II) concentration from 0.90 to 0.93 g L⁻¹. This indicates that the poisoning of the column due to Fe(III) contamination was prevented by the pre-treatment with Cu shavings [23]. The reduction of Fe(III) to Fe(II) due to the oxidation of Cu shaving to Cu²⁺ ions which are transferred into the electrolyte, can be explained considering the higher redox potential of Fe³⁺/Fe²⁺ (E⁰ = 0.77 V) compared to the redox potential of Cu/Cu²⁺ (E⁰ = 0.34 V) [34].

3.1.2. Industrial Sb/Bi Removal Plant

The Sb/Bi removal plant using Lewatit TP 260 ion exchange was installed to treat industrial electrolytes in June 2018. The determination of the species of Sb and Fe in the initial electrolyte, electrolyte pre-treated with copper shavings, and electrolyte with shavings and circulated through the ion exchange resin was evaluated similarly to the pilot plant.

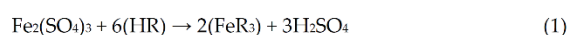
When the industrial plant was started, the electrolyte contained 0.21 g L⁻¹ of total Sb with 0.12 g L⁻¹ Sb(III) and 0.09 g L⁻¹ Sb(V). The total Sb content in electrolytes had decreased from the laboratory-scale pilot plant test in 2016 (0.32 g L⁻¹) due to changes in the chemical composition of copper anodes refined from 2016 to 2018.

When the electrolyte was passed through copper shavings, the total Sb content and species distribution did not change significantly (Table 2), in accordance with previously published studies, which indicate that metallic Cu does not reduce Sb(V) [18]. The circulation of the electrolyte through the second column with ion exchange resin resulted in 100% removal of Sb(III), while Sb(V) was only partially removed. The Sb(V) concentration decreased from 0.09 to 0.04 g L⁻¹ indicating a proper functioning of the resin since it eliminated ca. 55% of initial Sb(V) content. Overall, the decrease in Sb total content was from 0.21 to 0.04 g L⁻¹ representing ca. 80% of the initial content, a similar value to that obtained from the laboratory scale tests.

Table 2. Average concentrations (g L^{-1}) of Sb and Fe species in samples of initial electrolyte, treated electrolyte with Cu shavings and treated electrolyte with Cu shavings and ion exchange resin in the industrial Sb/Bi removal plant. The results of the concentrations are expressed as mean \pm standard deviation ($n = 8$).

	Initial Electrolyte	Electrolyte + Cu Shavings	Electrolyte + Cu Shavings + Ion Exchange Resin
	mean \pm sd	mean \pm sd	mean \pm sd
Sb(V)	0.09 \pm 0.01	0.07 \pm 0.01	0.04 \pm 0.00
Sb(III)	0.12 \pm 0.01	0.14 \pm 0.04	0.00 \pm 0.00
Total Sb	0.21 \pm 0.01	0.21 \pm 0.03	0.04 \pm 0.00
Fe(II)	0.85 \pm 0.03	0.86 \pm 0.02	0.86 \pm 0.05
Fe(III)	0.06 \pm 0.02	0.05 \pm 0.02	0.05 \pm 0.01
Total Fe	0.91 \pm 0.03	0.91 \pm 0.03	0.91 \pm 0.04

The total Fe content of the electrolyte was 0.91 g L^{-1} , in the same range as the Fe concentration of the electrolyte employed for the previous experiences performed in the laboratory-scale plant (0.98 g L^{-1}). Fe(II) was again the major species (0.85 g L^{-1}) as compared to Fe(III) (0.06 g L^{-1}), as shown in Table 2. The use of the first column with copper shavings successfully favored the reduction of the content of Fe(III) in the electrolyte, which remained at 0.05 g L^{-1} after the elution through the second column filled with ion exchange resin. Fe(III) represents only 5.5% of the total Fe content of the electrolyte. In this sense, the poisoning of the ion exchange resin due to a high concentration of Fe(III) was prevented. These results agree with previous experiments performed at laboratory scale with the treated industrial electrolyte from the Atlantic Copper Refinery, which indicated that the concentration of Fe(III) ranged $0.03\text{--}0.07 \text{ g L}^{-1}$ or 2.7–6.5% of the total Fe. Additionally, a similar laboratory experiment performed with industrial electrolyte doped with Fe(III), indicated that Cu shavings have the capability to reduce most of the added amount of Fe(III), resulting in a final concentration of Fe(III) in the electrolyte of $0.03\text{--}0.15 \text{ g L}^{-1}$, representing 1–8% of the total Fe [23]. The loading of Fe(III) onto aminophosphonic resins is an ion exchange process. For a sulfate-based electrolyte it can be described by Eq. (1), where R represents the resin not involved in the ion exchange [28]:



The elution and regeneration of the resin have been accomplished by washing with HCl solutions, followed by H_2SO_4 conditioning [23].

The effect of the operation of the Sb/Bi industrial removal plant on the total As content and the distribution of As species in the electrolyte was examined. Electrolyte samples were analyzed on a periodic basis prior to the installation of the Sb/Bi removal plant (February–May 2018) and after its installation (July–December 2018). Figure 1 shows that the total As content was not affected with mean As concentrations of 9.11 g L^{-1} and 9.17 g L^{-1} in the two periods, respectively. This confirms that As is not retained by the aminomethylphosphonic resin, as described by Dreisinger et al., 1993 [35]. At the low pH of the electrolyte, both As(V) and As(III) are present mainly in the form of neutral species (H_3AsO_4 and HAsO_2 , respectively) according to Eh-pH diagrams [4]. Therefore, their retention onto this resin due to an ion exchange resin mechanism is not favored.

No significant oxidation or reduction of As species in the electrolyte was found. Prior to the IX (ion exchange) plant installation, the mean concentrations of As(III) and As(V) were 0.51 g L^{-1} and 8.60 g L^{-1} , respectively. After installation, the mean concentrations were 0.46 g L^{-1} and 8.71 g L^{-1} , respectively. This indicates that in both periods As(V) represent ca. 94% of the total As content in the electrolyte. Braun et al., 1976 [13] indicated that the control of antimony concentration in the electrolyte can be by precipitation of

SbAsO_4 . The total antimony is controlled by the electrolyte As(V) concentration which promotes precipitation of Sb(III) in the slimes layer as SbAsO_4 . As(III) from the anode appears to oxidize to As(V) and may inhibit Sb(III) oxidation to Sb(V).

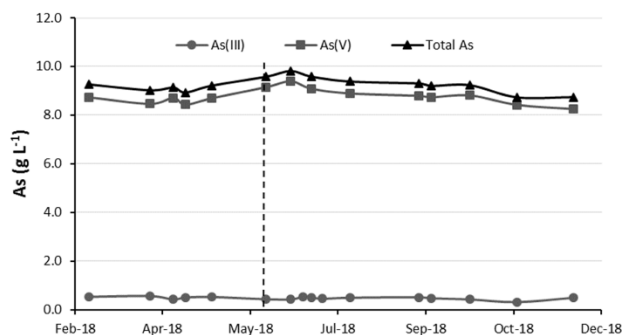


Figure 1. Trend of As species and total As concentration in copper electrolyte for 2018. Dashed line indicates the start of the industrial Sb/Bi removal plant.

3.2. Evolution of Sb, As and Fe in the Copper Electrolyte

The trends of the total Sb, As and Fe concentration, as well as their redox species, were studied during the 2015–2019 period to further understand the ramifications of the new Sb/Bi removal plant in 2018. The results summarized in Figure 2 indicate that both the total content of Sb and the concentrations of the species decreased over the studied period. The total Sb concentration decreased from 0.29 g L⁻¹ to 0.16 g L⁻¹ with a more pronounced decline after 2018. The ion exchange plant as expected successfully removed more Sb(III) (0.18 g L⁻¹ to 0.09 g L⁻¹) than Sb(V) (0.11 to 0.07 g L⁻¹). This represents a reduction of ca. 50% for Sb(III) and 36% for Sb(V) which reflected Sb(III) preferred absorption on the Lewatit TP 260 ion exchange resin.

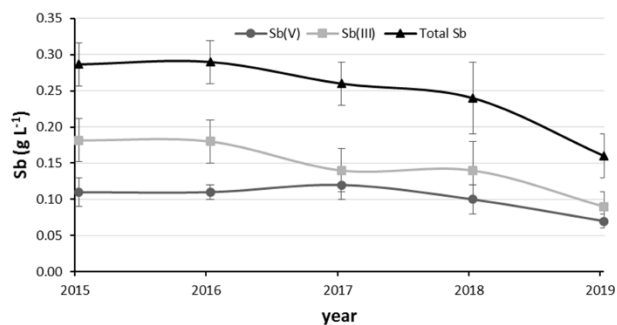


Figure 2. Annual trend of Sb(III), Sb(V) and total Sb concentrations in copper electrolyte from 2015 to 2019.

The annual trends in Figure 2 reveal that in 2017 the distribution of Sb as Sb(III) and Sb(V) was different than the other years. The anomalous behavior was the result of periods where Sb(V) was the predominant antimony species. This is shown in Figure 3 where the percentages of Sb(III) and Sb(V) from 2015 to 2019 are displayed. The electrolyte initially (2015 and 2016) contains 60–70% Sb(III) and 30–40% Sb(V). The proportion of both

Sb species became more similar after the start of operation of the Sb/Bi removal plant with ca. 54% Sb(III) and 46% Sb(V).

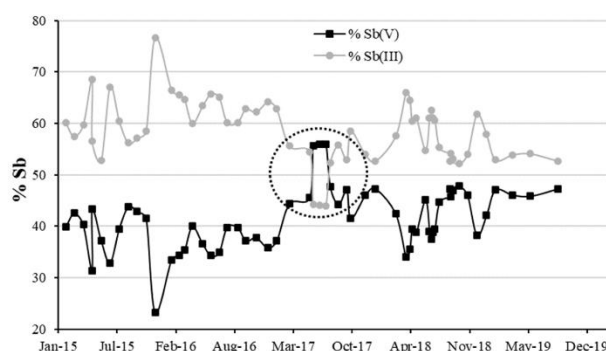


Figure 3. Percentages of Sb species in copper electrolyte during the period 2015–2019. Dashed circle indicates an anomalous period in the distribution of Sb species.

In the anomalous period of May–July 2017, the distribution of the Sb species changed with Sb(V) becoming the predominant Sb species (ca. 40% Sb(III) and 60% Sb(V)). This was accompanied by a statistically significant decrease in the total As content of the electrolyte from ca. 9 to 8 g L⁻¹ during these months (t-test, $p < 0.05$). This decrease was not only observed in the total As content but also in the As(III) concentration, which was at its lowest during this time frame. Figure 4a shows the concentrations of As(III) in the copper electrolyte during 2017, in which the annual mean As(III) was 0.48 g L⁻¹. It can be seen that during the May–July period, As(III) concentrations were below the mean, with a minimum concentration of 0.20 g L⁻¹ in June 2017. The presence of As(III) in the electrolyte is desirable, as it prevents or minimized the oxidation of Sb(III) to Sb(V). Similarly, As(V) showed lower concentrations during this period (7.66–7.87 g L⁻¹) than the 8.28 g L⁻¹ annual mean. These results are in agreement with the literature, which indicates the importance of maintaining a high concentration of As(V) in the copper electrolyte [26].

This diminution of As in the electrolyte was studied in relation to the anode composition during 2017. The monthly concentrations of As in the anodes (Figure 4b) indicated a decrease in the concentration of As between the months of March and June (932–1102 mg kg⁻¹) below the annual mean of 1184 mg kg⁻¹. Both periods of minimum As in the anode and in the electrolyte overlap. The one-month displacement from the decrease in anode arsenic to the arsenic decrease in the electrolyte is due to the time elapsed between anode casting and electrorefining. In the same way, the concentration of Sb in the anodes during the months of March and June (85.8–106.5 mg kg⁻¹) was below the annual average of 118 mg kg⁻¹. These results demonstrated that the low level of impurities in the electrolyte was likely related to changes in the anode composition for the March–June 2017 period.

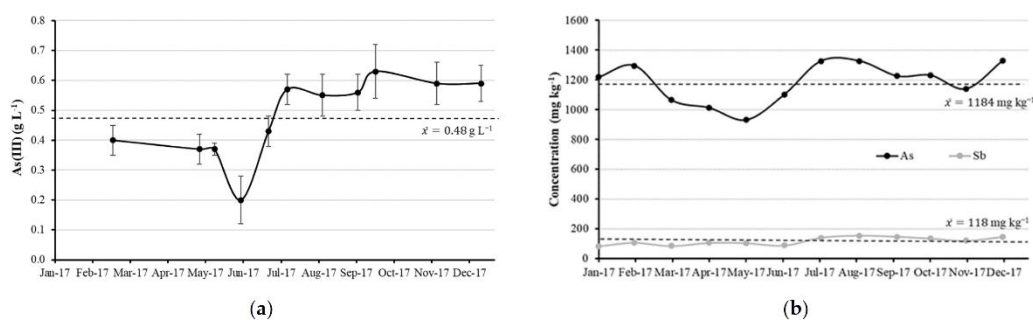


Figure 4. (a) Concentration of As(III) in copper electrolyte during the year 2017. The dashed line corresponds to the mean annual concentration; (b) Concentrations of As and Sb in anodes for 2017.

Regarding iron in the electrolyte, the Fe concentration in the electrolyte remained fairly stable from 2015 to 2019 ($0.9\text{--}1.1\text{ g L}^{-1}$). It was determined that Fe(II) was always the major species with an average proportion of 95% (Figure 5). Fe(III) which can potentially poison the ion exchange resin and lower cathode current efficiency represented 5–6% of the total Fe electrolyte content of the electrolyte. At the beginning of this study, the mean annual Fe(III) concentration was 0.06 g L^{-1} . The use of the copper shavings column favored the decrease of Fe(III) concentration, which resulted in a mean concentration of 0.04 g L^{-1} in 2019, thus lowering the proportion of Fe(III) in the electrolyte to less than 4%.

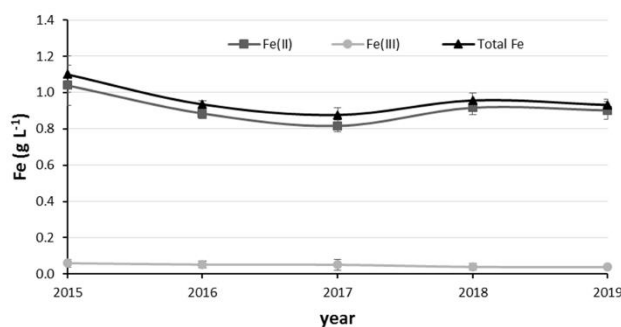


Figure 5. Annual trend of Fe species and total Fe concentration in copper electrolyte from 2015 to 2019.

The annual As concentration in the electrolyte increased during the study period from an initial mean value of 7.7 g L^{-1} in 2015 to 9.2 g L^{-1} in 2019 (Figure 6). The study of the redox species indicated that the main As species in the electrolyte was As(V) with an average annual proportion in the range of 93–95%. The increase in As concentration corresponded to only increases in As(V), whose concentration raised from 7.2 to 8.7 g L^{-1} . During the same period, the mean annual concentration of As(III) remained consistent at 0.5 g L^{-1} (Figure 6). As indicated in Figure 3, that concentration of As(III) in the electrolyte helps to prevent significant oxidation of Sb(III) to Sb(V), a fact that is only observed when the As(III) concentration drops below 0.3 g L^{-1} .

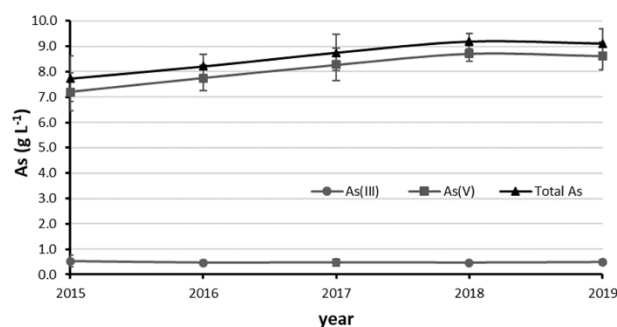


Figure 6. Annual trend of As species and total As concentration in copper electrolyte from 2015 to 2019.

4. Conclusions

The removal of antimony from the industrial copper electrolyte at the Atlantic Copper Refinery was performed on a laboratory-scale and industrial scale. The removal process includes a pre-treatment with copper shavings followed by ion exchange with Lewatit TP 260. The concentrations of the stable oxidation species of Sb, Fe and As in the copper electrolyte were determined. The major species were Sb(III), Fe(II) and As(V) for most time periods.

The laboratory-scale pilot plant successfully removed ca. 100% of Sb(III) and ca. 50% of Sb(V) from the industrial copper electrolyte. The pre-treatment with copper shaving promoted the reduction of Fe(III) to Fe(II) thus avoiding the rapid poisoning of the Lewatit TP 260 resin. The ion exchange treatment process did not alter the concentration and distribution As species in the copper electrolyte.

Since the start of the industrial Sb/Bi removal plant in 2018, a reduction of ca. 50% of Sb(III) and 36% of Sb(V) in the copper electrolyte has been noted. Overall, the total concentration of Sb in the electrolyte has decreased by 45% which should minimize the possible formation of floating slimes and scale formation in piping and on stainless steel blanks. The relative proportions of As (ca. 94% As(V) and Fe (ca. 95% Fe(II) redox species in the electrolyte remained steady during the study period (2015–2019).

Author Contributions: Conceptualization, D.S.-R., methodology, D.S.-R., formal analysis, A.I.G.d.l.T., investigation, A.I.G.d.l.T., resources, A.R.A., writing—original draft preparation, A.I.G.d.l.T., writing—review and editing, M.S.M. and G.R., supervision, M.S.M. and D.S.-R., funding acquisition, G.R. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: Funding for open access charge: Universidad de Huelva/CBUA, and ATLANTIC COPPER S.L.U.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Not applicable.

Acknowledgments: A.I. González de las Torres acknowledges financial support of Atlantic Copper S.L.U. for her doctoral thesis.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Wang, X.; Chen, Q.; Ying, Z.; Wang, M.; Xiao, B.; Zhang, F. Homogeneous precipitation of As, Sb and Bi impurities in copper electrolyte during electrorefining. *Hydrometallurgy* **2011**, *105*, 355–358.
2. Wang, X.; Wang, X.; Liu, B.; Wang, M.; Wang, H.; Liu, X.; Zhou, S. Promotion of copper electrolyte self-purification with antimonite oxides. *Hydrometallurgy* **2018**, *175*, 28–34.
3. Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. Mineralogical characterization of a copper anode and the anode slimes from the La Caridad copper refinery of Mexicana de Cobre. *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* **2005**, *36*, 229–240.
4. Hiskey, J.B. Mechanism and thermodynamics of floating slimes formation. In Proceedings of the T.T. Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials Characterization, Orlando, FL, USA, March 11–15, 2012.
5. Jafari, S.; Kiviluoma, M.; Kalliomäki, T.; Klindtworth, E.; Aji, A.T.; Aromaa, J.; Wilson, B.P.; Lundström, M. Effect of typical impurities for the formation of floating slimes in copper electrorefining. *Int. J. Min. Process.* **2017**, *168*, 109–115.
6. Moskalyk, R.R.; Alfantazi, A.M. Review of copper pyrometallurgical practice: Today and tomorrow. *Miner. Eng.* **2003**, *16*, 893–919.
7. Xiao, F.; Cao, D.; Mao, J.; Shen, X.; Ren, F. Role of Sb(V) in removal of As, Sb and Bi impurities from copper electrolyte. *Trans. Nonferr. Metals Soc. China* **2013**, *20*, 9–16.
8. Xiao, F.; Mao, J.; Cao, D.; Shen, X.; Ren, F. Formation of antimonate in co-precipitation reaction of As, Sb and Bi in copper electrolytes. *Miner. Eng.* **2012**, *35*, 9–15.
9. Abe, S.; Takasawa, Y. Prevention of floating slimes precipitation in copper electrorefining. In *The Electrorefining and Winning of Copper: Proceedings of the Symposium Sponsored by TMS Copper, Nickel, Cobalt, Precious Metals, and Electrolytic Processes Committees*, Denver, CO, USA, 24–26 February, 1987; Hoffmann, J.E.; Bautista, R.G.; Ettl, V.A.; Wesely, R.J. Eds.; The Metallurgical Society: Warrendale, PA, USA; pp. 87–98.
10. Beauchemin, S.; Chen, T.T.; Dutrizac, J. Behaviour of antimony and bismuth in copper electrorefining circuits. *Can. Metall. Q.* **2008**, *47*, 9–96.
11. Petkova, E. Mechanisms of floating slime formation and its removal with the help of sulphur dioxide during the electrorefining of anode copper. *Hydrometallurgy* **1997**, *3*, 277–286.
12. Wang, X.; Chen, Q.; Yin, Z.; Xiao, L. Identification of arsenate antimonates in copper anode slimes. *Hydrometallurgy* **2006**, *84*, 211–217.
13. Braun, T.B.; Rawling, J.R.; Richards, K.J. Factors Affecting the Quality of Electrorefined Cathode Copper. *Extr. Metall. Copp.* **1976**, *1*, 511–524.
14. Moats, M.S.; Aslin, N.; Pranowo, A.; Alvear, F.G.R.F. Arsenic's Behaviour and Benefits in Copper Electrorefining. *CIM J.* **2016**, *7*, 3.
15. Hyvarinen, O.V.J. Process for Selective Removal of Bismuth and Antimony from an Electrolyte, Especially in Electrolytic Refining of Copper. US Patent 4157946, 1979.
16. Navarro, P.; Alguacil, F.P. Adsorption of antimony and arsenic from a copper electrorefining solution onto activated carbon. *Hydrometallurgy* **2002**, *66*, 101–105.
17. Wang, X.; Chen, Q.; Yin, Z.; Zhang, P.; Long, Z.; Su, Z. Removal of impurities from copper electrolyte with adsorbent containing antimony. *Hydrometallurgy* **2003**, *69*, 39–44.
18. Riveros, P.A.; Dutrizac, J.E. A study of the ion exchange removal of antimony(III) and antimony(V) from copper electrolytes. *Can. Metall. Q.* **2008**, *47*, 307–315.
19. Ando, K.; Tsuchida, N. Recovering Bi and Sb from Electrolyte in Copper Electrorefining. *JOM* **1997**, *49*, 49–51.
20. Cunningham, R.M.; Calara, J.V.; King, M.G. Removal of antimony and bismuth from copper electrolyte development of a commercial plant at Amarillo copper refinery. In *EPD Congress 1997, Proceedings of Sessions and Symposia Held at the TMS Annual Meeting, Orlando, FL, USA, 9–13 February 1997*; Mishra, B., Ed.; Minerals, Metals & Materials Society: Warrendale, PA, USA; pp. 453–460.
21. Artzer, A.; Moats, M.; Bender, J. Removal of Antimony and Bismuth from Copper Electrorefining Electrolyte: Part II—An Investigation of Two Proprietary Solvent Extraction Extractants. *JOM* **2018**, *70*, 2856–2863.
22. Navarro, P.; Simpson, J.; Alguacil, F.J. Removal of antimony (III) from copper in sulphuric acid solutions by solvent extraction with LIX 1104SM. *Hydrometallurgy* **1999**, *53*, 121–131.
23. Arroyo-Torralvo, F.; Rodríguez-Almansa, A.; Ruiz, I.; González, I.; Ríos, G.; Fernández-Pereira, C.; Vilches-Arenas, L.F. Optimizing operating conditions in an ion exchange column treatment applied to the removal of Sb and Bi impurities from an electrolyte of a copper electro-refining plant. *Hydrometallurgy* **2017**, *171*, 285–297.
24. Bothelo Junior, A.B.; André de Albuquerque, V.; Espinosa, D.C.R.; Tenório, J.A.S. Effect of iron oxidation state for copper recovery from nickel laterite leach solution using chelating resin. *Sep. Sci.* **2020**, *55*, 4, 788–798.
25. Nagai, T. Purification of copper electrolyte by solvent extraction and ion exchange techniques. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **1997**, *17*, 173–168.
26. Hoffmann, J.E. The purification of copper refinery electrolyte. *JOM* **2004**, *56*, 7, 30–33.
27. McKevitt, B.R. Removal of Iron by Ion Exchange from Copper Electrowinning Electrolyte Solutions Containing Antimony and Bismuth. Master's Thesis, University of British Columbia, Vancouver, Canada, 2007. Available online: <https://open.library.ubc.ca/cIRcle/collections/24/items/1.0066602> (accessed on 7 May 2021).

28. McKeivitt, B.R.; Dreisinger, D.A. Comparison of various ion exchange resins for the removal of ferric ions from copper electrowinning electrolyte solutions part II: Electrolytes containing antimony and bismuth. *Hydrometallurgy* **2009**, *98*, 122–127.
29. de las Torres, A.I.G.; Moats, M.S.; Ríos, G.; Almansa, A.R.; Sánchez-Rodas, D. Arsenic and antimony speciation analysis in copper electrolyte by liquid chromatography coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HPLC-HG-AFS). *Anal. Methods* **2020**, *12*, 1943–1948.
30. Rodier, J.; Broutin, J.P.; Chambon, P.; Champsaur, H.; Rodi, L. *L'Analyse des Eaux*; Dunod Paris, France, 1996; p. 1383.
31. Ahn, J.W.; Seo, J.S. A study on the removal of As, Sb, Bi from copper sulphate solutions by Ion exchange resin containing Aminophosphonic acid as a functional group. *J. Korean Inst. Res. Recycl.* **2012**, *21*, 50–57.
32. Norman, N.C. *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*; Blackie Academic and Professional: London, UK, 1998.
33. Riveros, P.A. The removal of antimony from copper electrolytes using amino-phosphonic resins: Improving the elution of pentavalent antimony. *Hydrometallurgy* **2010**, *105*, 110–114.
34. Schlesinger, M.; King, M.; Sole, K.; Davenport, W. *Extractive Metallurgy of Copper*, 5th ed.; Elsevier: Oxford, UK, 2011; p. 255.
35. Dreisinger, D.B.; Leong, B.J.Y.; Saito, B.R.; Est-Sells, P.G. The solvent extraction and ion exchange removal of As, Sb and Bi from copper sulphate-sulphuric acid solutions. *MME* **1993**, *49*, 801–815.

