



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Estudio de la recuperación de antimonio presente en
efluentes generados en el electro-refinado de cobre
mediante un reactor electroquímico de membrana

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

AUTOR/A: Pascual Llorens, Vicente

Tutor/a: Martí Calatayud, Manuel César

Cotutor/a: Pérez Herranz, Valentín

Director/a Experimental: HERNANDEZ PEREZ, LORENA

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

**Estudio de la recuperación de antimonio presente en
efluentes generados en el electro-refinado de cobre
mediante un reactor electroquímico de membrana**

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

AUTOR/A: Pascual Llorens, Vicente

Tutor: Martí Calatayud, Manuel César

Cotutor: Pérez Herranz, Valentín

Directora Experimental: Hernández Pérez, Lorena

CURSO ACADÉMICO: 21-22

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a Valentín, César y Lorena por toda la ayuda, orientación y paciencia que han tenido conmigo durante la realización de este trabajo. Además, agradecerles la oportunidad de poder trabajar en este proyecto con ellos.

Sobre todo, me gustaría agradecer todo el apoyo que me han dado mis amigos durante estos cinco años de esfuerzo y trabajo. A mi familia por estar siempre conmigo y especialmente a mi madre, siempre que he necesitado cualquier cosa, ella ha estado ahí incondicionalmente para ayudarme en lo que sea posible. Muchísimas gracias por todo.

RESUMEN

Actualmente, la industria minera y de procesamiento de metales genera efluentes acuosos contaminantes que, en numerosos casos, también contienen materiales valiosos para la industria. En el caso concreto del electro-refinado del cobre, se suelen emplear ánodos de cobre como material de aporte en los baños electrolíticos. Estos, además de cobre, presentan impurezas de otros elementos como el antimonio, cuya concentración aumenta con el tiempo de operación de los baños. Con el fin de regenerar las disoluciones para su reutilización, se emplean operaciones de separación que permiten eliminar dichas impurezas. No obstante, en función de la tecnología empleada, se suele trasladar el problema a otra disolución secundaria sin aprovechar los materiales separados.

En el presente Trabajo de Fin de Grado se estudia la recuperación de antimonio presente en disoluciones concentradas de ácido clorhídrico mediante electrodeposición. Estas disoluciones se obtienen a partir de la regeneración de las resinas de intercambio iónico empleadas para separar las impurezas de los baños de cobre. Mediante la deposición del antimonio, es posible purificar el ácido clorhídrico para su reutilización en un circuito cerrado, y al mismo tiempo, recuperar el antimonio como recurso valioso en forma de depósito sólido. Para la realización de los ensayos se ha empleado un reactor electroquímico con dos compartimentos separados por una membrana de intercambio catiónico. La función de la membrana es evitar que los productos generados en el ánodo interfieran en la deposición de antimonio, que tiene lugar en el cátodo. Asimismo, también se analiza el efecto de la densidad de corriente sobre la velocidad y eficiencia de la deposición de antimonio y las posibles mejoras respecto a un reactor electroquímico de compartimento único.

Palabras Clave: Industria minera, antimonio, deposición, reutilización, recurso valioso.

RESUM

Actualment, la indústria minera i de processament de metalls genera efluent aquós contaminants que, en nombrosos casos, també contenen materials valuosos per a la indústria. En el cas concret de l'electro-refinat del coure, se solen emprar ànodes de coure com a material d'aportació en els banys electrolítics. Aquests, a més de coure, presenten impureses d'altres elements com l'antimoni, la concentració del qual augmenta amb el temps d'operació dels banys. Amb la finalitat de regenerar les dissolucions per a la seua reutilització, s'empren operacions de separació que permeten eliminar aquestes impureses. No obstant això, en funció de la tecnologia emprada, se sol traslladar el problema a una altra dissolució secundària sense aprofitar els materials separats.

En el present Treball de Fi de Grau s'estudia la recuperació d'antimoni present en dissolucions concentrades d'àcid clorhídric mitjançant electrodeposició. Aquestes dissolucions s'obtenen a partir de la regeneració de les resines d'intercanvi iònic emprades per a separar les impureses dels banys de coure. Mitjançant la deposició de l'antimoni, és possible purificar l'àcid clorhídric per a la seua reutilització en un circuit tancat, i al mateix temps, recuperar l'antimoni com a recurs valuós en forma de depòsit sòlid. S'emprarà un reactor electroquímico amb dos compartiments separats per una membrana d'intercanvi catiònic. La funció de la membrana és evitar que els productes generats en l'ànode interferisquen en la deposició d'antimoni, que té lloc en el càtode. Així mateix, també s'analitzarà l'efecte de la densitat de corrent sobre la velocitat i eficiència de la deposició d'antimoni i les possibles millores respecte a un reactor electroquímico de compartiment únic.

Paraules clau: Indústria minera, antimoni, deposició, reutilització, recurs valuós.

ABSTRACT

Today, the mining and metal processing industry generates aqueous effluents that contain pollutants and, in many cases, also valuable materials for the industry. In the specific case of copper electrorefining, copper anodes are often used as raw material in electrolytic baths. These, in addition to copper, contain impurities of other elements such as antimony, the concentration of which increases with the operating time of the baths. In order to regenerate the solutions for reuse, separation operations are used to remove these impurities. However, depending on the technology used, the problem is usually transferred to another secondary solution without using the separated materials.

This Final Degree Project studies the recovery of antimony present in concentrated hydrochloric acid solutions by means of electrodeposition. These solutions are obtained from the regeneration of the ion exchange resins used to separate the impurities from the copper baths. By depositing the antimony, it is possible to purify the hydrochloric acid for reuse in a closed circuit, and at the same time to recover the antimony as a valuable resource in the form of a solid deposit. In this study, an electrochemical reactor with two compartments separated by a cation-exchange membrane is used. The function of the membrane is to prevent the interference of the products generated at the anode with the deposition of antimony, which takes place at the cathode. The effect of current density on the rate and efficiency of antimony deposition is analysed. Also, the improvements of this configuration as compared to a single-compartment electrochemical reactor are evaluated.

Keywords: Mining industry, antimony, deposition, reuse, valuable resource.

ÍNDICE

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG

- Memoria
- Presupuesto

ÍNDICE DE LA MEMORIA

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. OBJETO DE ESTUDIO DEL PRESENTE TFG.....	1
1.2. PROCESADO DEL COBRE.....	1
1.3. ANTIMONIO.....	4
1.4. JUSTIFICACIÓN.....	5
1.5. ELECTRODEPOSICIÓN.....	6
1.6. VOLTAMETRÍA.....	8
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....	13
2.1. OBJETIVOS.....	13
CAPÍTULO 3. MATERIALES Y METODOLOGÍA.....	15
3.1. MATERIALES Y MONTAJE EXPERIMENTAL.....	15
3.1.1. MATERIALES.....	15
3.1.2. MONTAJE EXPERIMENTAL.....	16
3.1.3. FUNDAMENTO Y EQUIPO DE ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.....	19
3.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	20
3.2.1. ENSAYOS DE VOLTAMETRÍA LINEAL.....	20
3.2.2. ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN.....	20
3.2.3. ANÁLISIS MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.....	21
3.2.4. CÁLCULO DE INDICADORES ELECTROQUÍMICOS.....	23

3.2.5. REDISOLUCIÓN DEL ANTIMONIO ELECTRODEPOSITADO.....	24
CAPÍTULO 4. RESULTADOS	25
4.1. VOLTAMETRÍA LINEAL EN REACTOR ELECTROQUÍMICO CON MEMBRANA	25
4.2. EFECTO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE SOBRE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE Sb EN UN REACTOR ELECTROQUÍMICO DE COMPARTIMENTO ÚNICO.....	28
4.3. ELECTRODEPOSICIÓN DE Sb EN REACTOR ELECTROQUÍMICO CON MEMBRANA	33
4.4. EFECTO DE LA AGITACIÓN SOBRE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE Sb.....	43
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	49
BIBLIOGRAFÍA.....	51

ÍNDICE DEL PRESUPUESTO

1. LISTADO DE PRECIOS SIMPLES	2
2. CUADRO DE PRECIOS DE EQUIPOS.....	3
3. CUADRO DE PRECIOS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN	4
4. CUADRO DE PRECIOS DE MATERIALES E INSTRUMENTACIÓN	4
5. CUADRO DE PRECIOS DE REACTIVOS Y COMPUESTOS	5
6. CUADRO DE PRECIOS DE MANO DE OBRA.....	5
7. PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL Y PRESUPUESTO BASE LICITACIÓN	6
8. BIBLIOGRAFÍA.....	7

MEMORIA

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de bloques del proceso de electro-refinado de cobre y la posterior recuperación de Sb metálico.....	3
Figura 2. Etapas involucradas en la recuperación del electrolito ácido empleado en el electro-refinado de cobre, incluyendo la recuperación de Sb a partir de las disoluciones de regeneración de las resinas de intercambio iónico por electrodeposición.	4
Figura 3. Esquema de la celda electroquímica con tres electrodos.....	8
Figura 4. Forma de la señal emitida por el potenciostato en voltametría cíclica.	9
Figura 5. Representación gráfica de un voltagrama cíclico.....	10
Figura 6. Voltagrama de barrido lineal en la zona de reducción.	11
Figura 7. Montaje experimental del reactor electroquímico de dos compartimentos.	17
Figura 8. Esquema del montaje experimental del reactor electroquímico de dos compartimentos.....	18
Figura 9. Equipo utilizado para las voltametrías: potenciostato-galvanostato.....	19
Figura 10. Equipo de espectroscopía de absorción atómica.....	20
Figura 11. Diagrama de bloques de las condiciones experimentales de los ensayos realizados en la electrodeposición de antimonio.....	21
Figura 12. Curva patrón empleada para obtener la concentración de Sb en función de la absorbancia medida.....	22
Figura 13. Voltametrías lineales obtenidas con la disolución problema en la zona de reducción a diferentes velocidades de agitación.....	25
Figura 14. Densidades de corriente límite obtenidas a diferentes velocidades de agitación.	27
Figura 15. Evolución de la concentración de antimonio respecto a la concentración inicial a diferentes densidades de corriente en un reactor electroquímico de compartimento único a una velocidad de agitación de 500 rpm.	28
Figura 16. Imagen del desprendimiento del antimonio causado por la aparición de burbujas de hidrógeno en el electrodo en un reactor de compartimento único.	30
Figura 17. Esquema del reactor electroquímico de compartimento único.	31
Figura 18. Esquema del reactor electroquímico con membrana.....	32
Figura 19. Evolución de la concentración de antimonio respecto a la concentración inicial a diferentes densidades de corriente.	33
Figura 20. Conversión de antimonio para cada una de las densidades de corriente a los 120 minutos de ensayo.	34
Figura 21. Evolución del potencial de electrodo a diferentes densidades de corriente.....	35

Figura 22. Evolución de la eficacia de corriente (Φ) a diferentes densidades de corriente.	36
Figura 23. Electrodo tras el proceso de electrodeposición a diferentes densidades de corriente aplicadas: 1) $0.125 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 2) $0.625 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	37
Figura 24. Imagen del desprendimiento del antimonio causado por la aparición de burbujas de hidrógeno en el electrodo de trabajo en un reactor electroquímico de membrana.....	38
Figura 25. Evolución del consumo específico de energía a diferentes densidades de corriente.	38
Figura 26. Evolución del consumo específico de energía a diferentes densidades de corriente.	39
Figura 27. Evolución del voltaje de celda a diferentes densidades de corriente.....	40
Figura 28. Evolución de la concentración de antimonio para evaluar la posibilidad de la redisolución de Sb en el medio ácido (6 M HCl).	41
Figura 29. Conversión final de antimonio alcanzada en el reactor electroquímico de compartimento único y en el reactor electroquímico de membrana.	42
Figura 30. Evolución de la concentración de antimonio respecto a la concentración inicial a una densidad de corriente de $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para distintas velocidades de agitación.....	43
Figura 31. Evolución de la eficacia de corriente (Φ) a una densidad de corriente de $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	44
Figura 32. Evolución del potencial de electrodo a una densidad de corriente de $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para distintas velocidades de agitación.	45
Figura 33. Evolución del consumo específico de energía a una densidad de corriente de $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para distintas velocidades de agitación.....	46
Figura 34. Voltametrías lineales obtenidas con la disolución problema en la zona de reducción a diferentes velocidades de agitación indicando con una línea el potencial de electrodo con un valor de -0.45 V	47

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Potenciales de electrodo promedios para cada una de las densidades de corriente... 35	35
Tabla 2. Valores medios del potencial de celda, potencial de electrodo, eficacia de corriente y consumo específico de energía para cada uno de los ensayos de electrodeposición a una velocidad de agitación constante..... 40	40

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. OBJETO DE ESTUDIO DEL PRESENTE TFG

En el presente Trabajo de Fin de Grado se lleva a cabo el estudio de la recuperación de antimonio en disoluciones concentradas de ácido clorhídrico mediante un proceso de electrodeposición. Estas disoluciones se obtienen como efluente a partir de la regeneración de las resinas de intercambio iónico empleadas para separar las impurezas de los baños de electro-refinado de cobre. Mediante la deposición de antimonio, es posible purificar el ácido clorhídrico para su reutilización en un ciclo cerrado, y al mismo tiempo, recuperar el antimonio como recurso valioso en forma de depósito.

1.2. PROCESADO DEL COBRE

Los procesos relacionados con la obtención de cobre están clasificados según el origen de su mena. Los compuestos de los que se extrae el cobre se pueden dividir en óxidos, sulfuros o una mezcla de ambos, procesándose cada uno de ellos de diferente forma. Existen principalmente dos procesos: el proceso hidrometalúrgico, empleado para tratar los óxidos de cobre; y el pirometalúrgico, empleado principalmente con sulfuros de cobre.

La hidrometalurgia del cobre consta de tres etapas: lixiviación (y/o biolixiviación), extracción con disolvente (SX, del término en inglés Solvent Extraction) y electrodeposición (EW, del término en inglés Electrowinning). Estos procesos son los responsables de producir alrededor de 4.5 millones de toneladas de cobre al año (Schlesinger et al., 2011). El principio básico del proceso consiste en disolver los minerales de óxidos metálicos de cobre en ácido sulfúrico para producir una disolución resultante de lixiviado (PLS, del término en inglés Pregnant Leach Solution). La PLS se trata vía SX utilizando una fase orgánica (fase extractora) para obtener una disolución enriquecida de cobre. La fase extractora actúa de forma selectiva sobre el cobre, sin interactuar con los otros cationes presentes en la PLS. Finalmente, la disolución de cobre enriquecida es tratada por EW, donde se aplica una corriente eléctrica directa, obteniéndose cobre de alta calidad en el cátodo.

Cuando el mineral de partida es de sulfuros de cobre, en lugar de la hidrometalurgia, el principal proceso de extracción y procesado de cobre es la pirometalurgia, a partir de la cual se obtienen ánodos de cobre.

La pirometalurgia se lleva a cabo mediante operaciones por vía seca a altas temperaturas. Este proceso consiste en tres etapas principales, la preparación de los minerales, la extracción del metal y el afino. En la etapa de preparación, se lleva a cabo la trituración y molienda de los minerales para reducir su tamaño, estos se clasifican según el tamaño y a continuación se separa la ganga de la mena. La segunda etapa es la extracción del metal; los procedimientos de esta etapa se dividen en tres grupos: los métodos de reducción de óxidos metálicos, los métodos de reducción de haluros metálicos y los métodos de reducción de sulfuros metálicos. En ella se llevan a cabo una gran variedad de operaciones para extraer el metal, tales como la calcinación, tostación, fusión, volatilización, electrólisis de sales fundidas y la metalotermia. La última etapa es el afino, que consiste en la separación del metal principal de otros elementos considerados como impurezas, teniendo como operaciones principales la electrólisis en disolución acuosa, la descomposición térmica y la fusión por zonas (Muñoz Portero, 2016).

Las piezas de cobre obtenidas de los procesos de hidrometalurgia y pirometalurgia, se emplean como ánodos en el proceso de electro-refinado, que consiste en aplicar una corriente eléctrica produciendo que el cobre se disuelva del ánodo al electrolito para que después se deposite en el cátodo. Al mismo tiempo, los contaminantes anódicos, incluyendo los metales preciosos, pueden permanecer como sólidos o disueltos en el baño electrolítico. La mayoría de las impurezas del ánodo están formadas por metales como plata, oro y platino, los cuales, son más nobles que el cobre y no se disuelven anódicamente. Los elementos restantes del ánodo están formados por arsénico, antimonio y bismuto y se disuelven durante el proceso electroquímico. Estos compuestos solubles, pueden formar partículas flotantes en suspensión con una tendencia a sedimentar muy baja, produciendo la contaminación de los depósitos que se forman en el cátodo y afectando directamente a la calidad del producto, siendo estos la principal razón de la contaminación catódica. Para reducir el efecto negativo producido por las impurezas en el electro-refinado del cobre, se utilizan procesos de intercambio iónico, en los que se emplean resinas de intercambio iónico para eliminar las impurezas como el antimonio y purificar el electrolito. Estas resinas son capaces de eliminar el Sb, porque tienen una gran capacidad de intercambio con el Sb(III) y Sb(V). Sin embargo, esta práctica también resulta en una pérdida significativa de materiales valiosos. El diagrama de bloques del proceso descrito se observa en la Figura 1.

Estudio de la recuperación de antimonio presente en efluentes generados en el electro-refinado de cobre mediante un reactor electroquímico de membrana

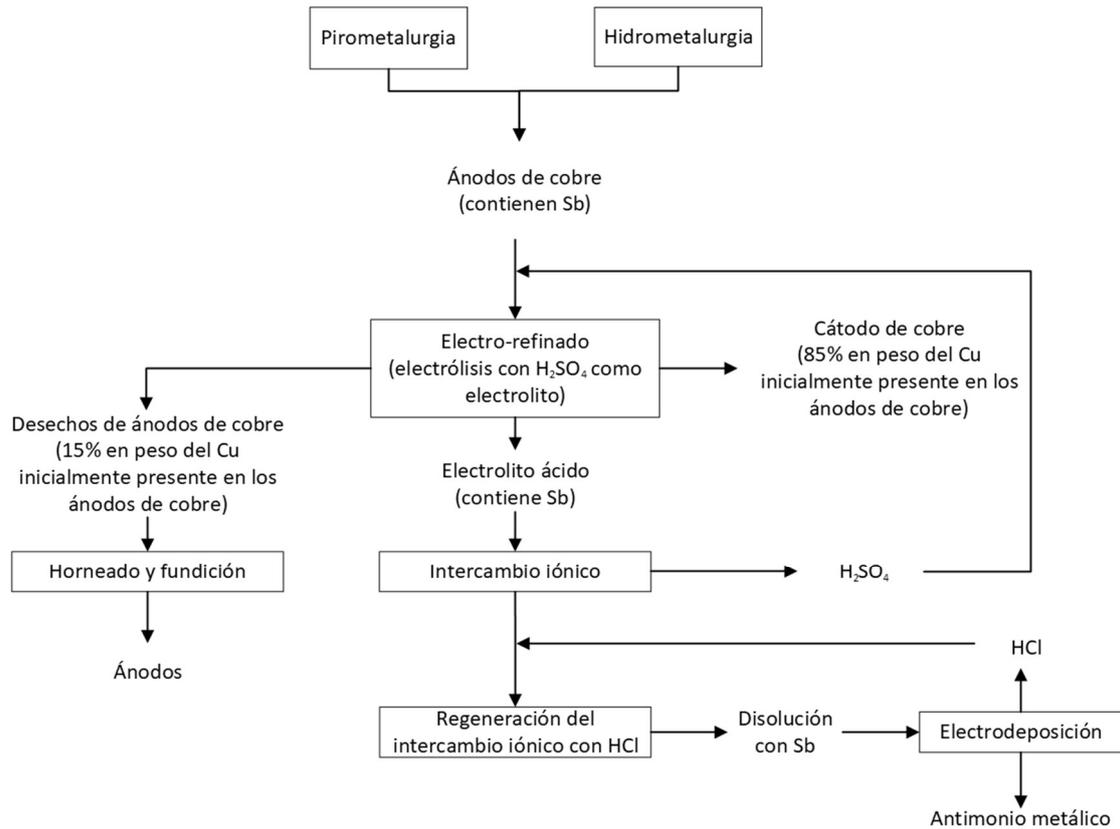


Figura 1. Diagrama de bloques del proceso de electro-refinado de cobre y la posterior recuperación de Sb metálico.

Como se observa en la Figura 2 y de forma esquemática en las últimas etapas de la Figura 1, el electrolito ácido que se utiliza en el proceso de obtención de cobre se envía a una resina de intercambio iónico, de forma que se eliminen antimonio, bismuto, hierro y arsénico contenidos en la disolución ácida. Este proceso de purificación por intercambio iónico permite reutilizar el baño electrolítico en el proceso de electro-refinado de cobre.

Tras varios ciclos de trabajo, las resinas de intercambio iónico se saturan y es necesaria su regeneración para poder volver a utilizarlas. Esta regeneración se realiza mediante un lavado con ácido clorhídrico concentrado, que permite la extracción de los metales contenidos en las resinas. El efluente resultante de la regeneración del lecho de relleno de resinas de intercambio iónico es el objeto de estudio del presente TFG. Se pretende recuperar el antimonio contenido en el efluente mediante electrodeposición. El antimonio se recupera en forma de depósito y la disolución de HCl concentrado puede ser reutilizada en la regeneración de lechos de intercambio iónico. En la parte derecha de la Figura 2 se muestra un esquema de dicha etapa de separación.

Estudio de la recuperación de antimonio presente en efluentes generados en el electro-refinado de cobre mediante un reactor electroquímico de membrana

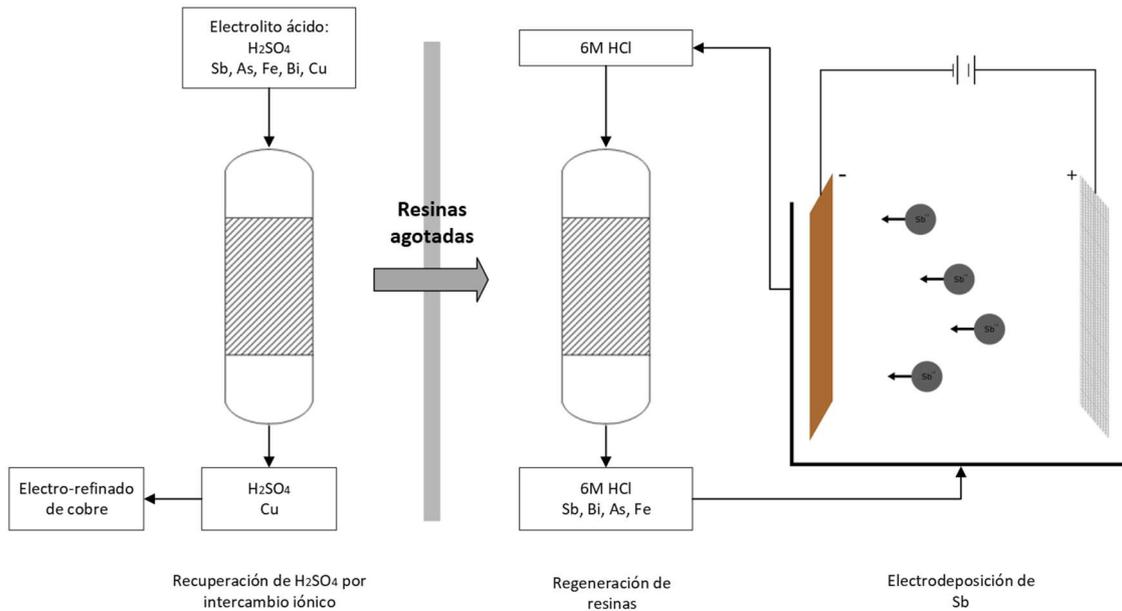


Figura 2. Etapas involucradas en la recuperación del electrolito ácido empleado en el electro-refinado de cobre, incluyendo la recuperación de Sb a partir de las disoluciones de regeneración de las resinas de intercambio iónico por electrodeposición.

1.3. ANTIMONIO

Actualmente, los metales son la base del desarrollo industrial y tecnológico. Uno de los problemas clave de los metales es su distribución heterogénea alrededor del mundo. En este sentido, China es el país que domina la minería de antimonio (alrededor del 78% de la capacidad de producción mundial) (Dupont et al., 2016). Además, cabe destacar que el antimonio es una de las 30 materias primas críticas listadas por la Comisión Europea (European Commission, 2020), estimándose, que las reservas globales extraíbles de antimonio se agotarán después del año 2050, si no se producen cambios como su sustitución por otros materiales en sus principales aplicaciones o su reciclado. Además de su heterogénea distribución en el mundo, la extracción de antimonio suele ser un proceso muy complejo debido a su baja concentración en los minerales, lo que conlleva unos grandes costes energéticos. Por este motivo, su extracción a partir de fuentes secundarias puede suponer una mejora significativa en su obtención y suministro.

Este elemento tiene una gran variedad de aplicaciones, como retardante de llama en forma de trióxido para tejidos y otros soportes, como agente de refinado del vidrio y de decoloración, en pigmentos, para incrementar la longitud de onda usable en dispositivos electrónicos (Beltrán Custodio, 2009), en forma de catalizador en el proceso de producción de polímeros como el tereftalato de polietileno, como dopante en semiconductores cuando se añade antimonio de alta pureza, para la fabricación de detectores de infrarrojos y diodos, en las baterías de plomo-ácido y en aleaciones de plomo (ACOMET Metales y Minerales, 2019).

A pesar de que el antimonio tiene una importancia fundamental para el desarrollo de nuevas tecnologías, generalmente es obtenido como un subproducto de otros minerales metálicos. Del mismo modo, el actual y futuro suministro de antimonio no depende solo de la producción de antimonio a partir de su explotación minera, sino también de una recuperación eficiente de este elemento durante los procesos de obtención de otros metales a partir de minerales que también contienen antimonio en pequeñas concentraciones.

Actualmente se han realizado grandes esfuerzos para incrementar la recuperación de antimonio de diferentes productos como barros, escorias, polvo, desperdicios y basura procedentes de los hornos de plomo. Otros dos recursos de antimonio son las baterías de plomo y los catalizadores de antimonio provenientes de la industria petroquímica. Asimismo, los otros minerales y desperdicios resultantes de los procesos de hidrometalurgia y pirometalurgia generan aguas residuales que contienen antimonio y suelen ser enviadas a estaciones de tratamiento de aguas residuales (Multani et al., 2016). En ellas se aplican distintos procesos como la adsorción y coagulación-floculación-sedimentación, que tratarán estas aguas residuales sin lograr la recuperación del antimonio que está contenido en ellas (Herath et al., 2017).

1.4. JUSTIFICACIÓN

En la industria de minería y procesado de cobre se generan una gran cantidad de residuos y efluentes acuosos, que contienen materiales valiosos. Debido a ello, existe un creciente interés en incorporar procesos de recuperación que fomenten las modalidades de consumo y producción sostenible y que permitan la obtención de metales secundarios que tienen un alto valor económico, estratégico y tecnológico. Estos metales secundarios provienen de efluentes de desechos producidos en la explotación minera de cobre.

Haciendo hincapié en los objetivos de desarrollo sostenible (ODS), el que más se alinea con la recuperación de antimonio de efluentes provenientes de la minería de cobre es el objetivo 12: Producción y consumo responsables. Este objetivo consiste en lograr una gestión ecológicamente racional de los productos químicos y de todos los desechos a lo largo de su ciclo de vida.

Con la consecución del ODS 12 también se pretende disminuir la cantidad de antimonio que se vierte al medio ambiente, reduciendo el coste económico del postratamiento de los residuos generados. De esta forma se cumple con la meta 12.4 del objetivo 12 de desarrollo sostenible (lograr la gestión ecológicamente racional de los productos químicos y de todos los desechos generados).

Además, se intenta limitar el vertido de Sb a la atmósfera, agua y suelo, con el objetivo, no solo, de reducir los efectos adversos en la salud humana y en el medio ambiente, sino también, de lograr una gestión sostenible y un uso eficiente de los recursos naturales; cumpliendo de esta forma, la meta 12.2 del objetivo 12 de desarrollo sostenible (lograr la gestión sostenible y el uso eficiente de los recursos naturales) y recuperando un recurso valioso de un efluente (Naciones Unidas, 2014).

De este modo se fomentará la economía circular, ya que se busca reutilizar materiales existentes para reducir al máximo la explotación de nuevas materias primas a partir de recursos naturales. Si se logra la recuperación completa de los metales valiosos que contienen los efluentes de desechos producidos durante la minería de cobre, se podrá reutilizar el ácido clorhídrico. Este cambio en la gestión de los recursos está en contraposición con el modelo económico lineal tradicional 'de usar y tirar'. Este modelo requiere una gran cantidad de materias primas, mientras que, fomentando la recuperación y reutilización de materias, se logra reducir los costes económicos producidos por el alto volumen de residuos generados (Comisión Europea, 2020).

Además, el antimonio es un material valioso y considerado como materia prima crítica por la Unión Europea, debido a que tiene una importancia fundamental para el desarrollo de nuevas tecnologías, tal y como se ha descrito en el apartado 1.3.

En referencia a los aspectos académicos, la realización de este Trabajo Final de Grado tiene como objetivo concluir los estudios de Grado en Ingeniería Química en la Escuela Superior de Ingeniería Industrial de la Universitat Politècnica de València.

Este trabajo permite aplicar todos los conocimientos y competencias adquiridas a lo largo de los cuatro años de estudio a un caso real con el fin de analizar y obtener conclusiones de una serie de problemas planteados en un proyecto. Para poder llevar a cabo este trabajo es necesario tener conocimientos previos en electroquímica y conocer en detalle los diferentes equipos que intervienen en el laboratorio (potenciostato/galvanostato, equipo de absorción atómica y fuente de alimentación), así como toda la instrumentación relacionada. Por ello, las asignaturas Ingeniería de los Procesos Electroquímicos, Transferencia de Materia, Operaciones de Separación, Bases de la Ingeniería Química y Experimentación en Ingeniería Química entre otras, han resultado de gran utilidad para elaborar el estudio y obtener resultados que se presentan en el capítulo 4.

Por último, para elaborar el análisis económico y obtener los resultados del problema que presenta el proyecto, es imprescindible elaborar una serie de documentos que están relacionados con otras asignaturas como Proyectos en Ingeniería Química.

1.5. ELECTRODEPOSICIÓN

Como se ha explicado en el proceso de producción de cobre (apartado 1.2), es común encontrar impurezas de metales pesados como el antimonio en los efluentes provenientes de la extracción de cobre, de forma que se pueden aplicar una gran variedad de tratamientos para su respectiva recuperación y valorización. Uno de los métodos con mayor potencial es la electrodeposición.

La reducción electrolítica, es decir la electrodeposición, es la reducción de una especie química que se lleva a cabo en una superficie conductora, concretamente en unos electrodos a través de los cuales se aplica una diferencia de potencial. Se produce un intercambio de electrones en

los electrodos, dando lugar a reacciones en que una especie capta electrones en el cátodo, mientras que en el ánodo, otra especie cede electrones.

De forma general, las reacciones que ocurren son:

En el cátodo:



En el ánodo:

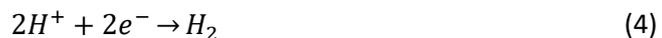


Donde O_I representa la especie que se va a reducir, R_I la especie reducida, R_{II} es la especie que se va a oxidar, O_{II} es la especie finalmente oxidada y n es el número de electrones intercambiados.

En este caso, se pretende electrodepositar el antimonio disuelto, que se encuentra en forma de antimonio trivalente, Sb^{+3} , de modo que la reacción en el cátodo (reducción) será la siguiente:



En el cátodo también tiene lugar otra reacción de reducción no deseada. Como el antimonio está en una disolución acuosa con ácido clorhídrico, se produce simultáneamente la formación de hidrógeno a partir de la reducción de los protones del medio:



Por otro lado, en el ánodo sucede la reacción de oxidación del agua, produciendo oxígeno y protones:



Por último, como el medio que se utiliza es HCl concentrado, en el ánodo también se puede producir la oxidación del Cl^- a Cl_2 :



La oxidación del cloruro puede representar un problema durante la electrodeposición de antimonio, debido a que la formación de cloro puede afectar al antimonio depositado y volver a disolverlo. Para evitar la aparición del cloro se ha utilizado una membrana de intercambio catiónico, teniendo como única reacción en el ánodo la oxidación del agua.

1.6. VOLTAMETRÍA

La voltametría cíclica es la técnica electroquímica más versátil para el estudio de los procesos de reducción y oxidación de una especie. Con esta técnica se puede obtener información cualitativa de los procesos de transferencia de electrones, determinar si el comportamiento de un par redox es reversible o irreversible, así como su número de electrones transferidos, el mecanismo de la reacción, etc. (Ortíz et al., 2006).

El equipo usado en esta técnica se compone de una celda electroquímica, un electrodo de trabajo (en él suceden las reacciones electroquímicas de interés; en el presente caso, el electrodo de trabajo está constituido por cobre), un electrodo de referencia (tiene un potencial conocido, siendo el más usado es el de calomelanos saturado, SCE, o el de Ag/AgCl), un contraelectrodo (generalmente es de platino u otro material inerte), un potencióstato y un electrolito. El potencial del electrodo de trabajo es medido respecto al electrodo de referencia, mientras que la corriente fluye entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Esta configuración de celda se muestra en la Figura 3 para el caso de un reactor de compartimento único.

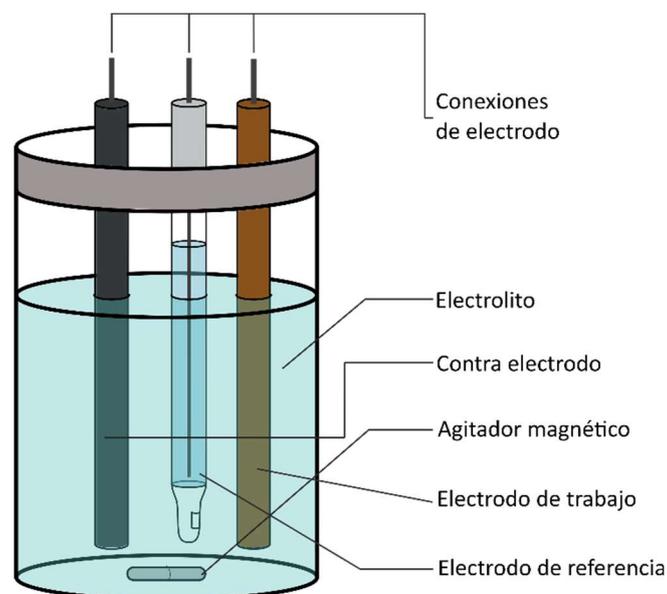


Figura 3. Esquema de la celda electroquímica con tres electrodos.

El potencióstato, que está conectado a los tres electrodos descritos anteriormente, se encarga de controlar el potencial del electrodo de trabajo y de medir la corriente resultante. Durante las voltametrías cíclicas se aplica una rampa lineal de potencial al electrodo de trabajo hasta que, alcanzando un determinado valor, conocido como potencial de inversión, se invierte volviendo a su posición inicial, tal y como se observa en la Figura 4.

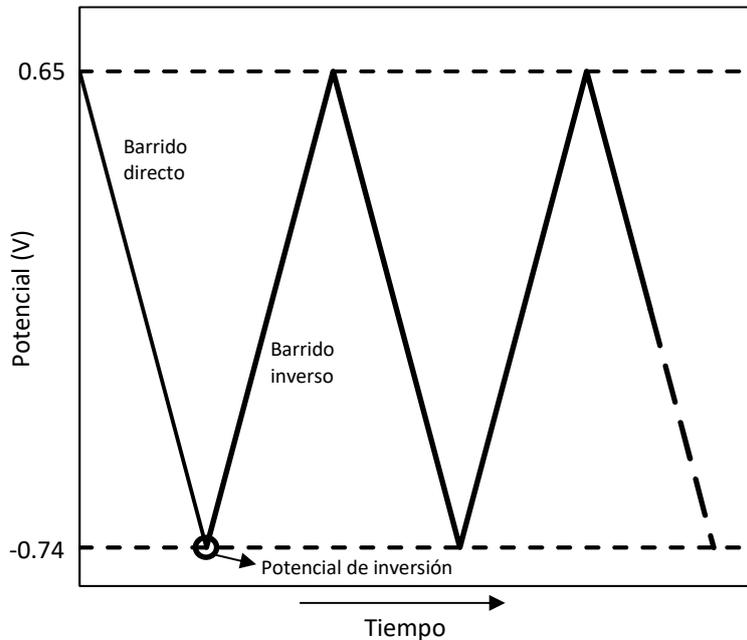


Figura 4. Forma de la señal emitida por el potencióstato en voltametría cíclica.

El electrolito consiste en una disolución que se añade para evitar corrientes de migración, debido al movimiento de las partículas cargadas por efecto del campo eléctrico y asegurar su conductividad. Por lo general, el electrolito va a depender del medio donde suceden las reacciones electroquímicas de estudio, los más usados son las sales de tetraalquilamonios para disolventes orgánicos y para disoluciones acuosas se utilizan disoluciones tampón que permiten tener un pH constante (Flores, 1995). En el presente Trabajo de Fin de Grado, el propio electrolito está compuesto por el HCl de las disoluciones de regeneración de las resinas de intercambio iónico.

Como resultado de los ensayos de voltametría cíclica se obtienen voltagramas, son gráficos que muestran la variación de la corriente respecto al voltaje aplicado, tal como se muestra en la Figura 5.

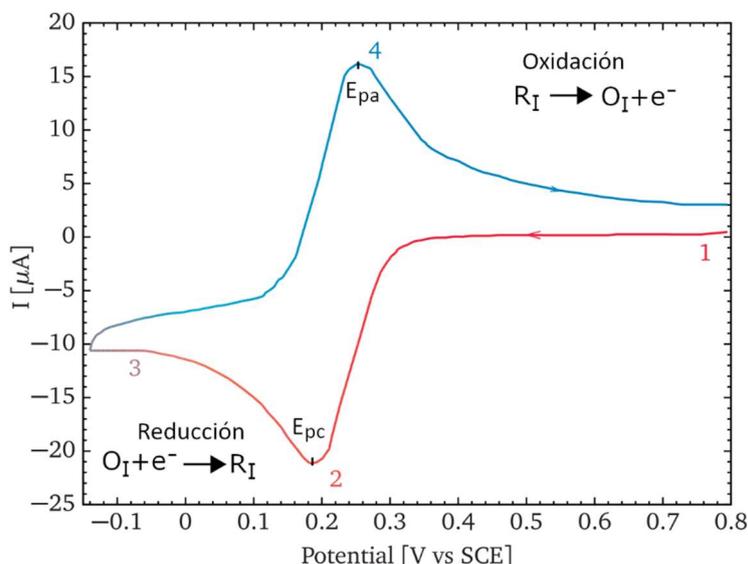


Figura 5. Representación gráfica de un voltograma cíclico (Elgrishi et al., 2018).

Analizando la Figura 5 se observa que la curva corriente-potencial comienza en el punto 1 avanzando hacia potenciales más catódicos (más negativos) hasta mostrar una onda en que la corriente aumenta (en valor absoluto, al tratarse de corriente catódica), y llegando a un punto máximo llamado potencial de pico catódico (E_{pc}), punto 2. Una vez alcanzado este punto, el potencial sigue disminuyendo, y la corriente (en valor absoluto) también decae debido a la disminución de la concentración de la especie O_I en la disolución. Cuando el sentido del barrido de potencial se invierte, en el punto 3, sigue circulando una corriente catódica (es decir, de signo negativo) debido a que el potencial es lo suficientemente negativo para que la sustancia siga reduciéndose.

Una vez que el potencial se vuelve menos negativo, la sustancia reducida empieza a oxidarse hasta alcanzar el punto llamado potencial de pico anódico (E_{pa}), punto 4, dando como resultado una onda anódica. Del tramo 4 al final de la curva de corriente-potencial, la especie reducida R_I se consume, decreciendo la corriente anódica y acercándose al valor inicial del ensayo.

Cabe comentar, que en lugar de voltametrías cíclicas, en el presente Trabajo de Fin de Grado se ha realizado un análisis mediante voltametría de barrido lineal. Esto se debe a que el cátodo de Cu empleado puede sufrir la oxidación durante un barrido anódico, disolviéndose en el medio.

La voltametría de barrido lineal es una técnica electroquímica, en la que el potencial aplicado irá cambiando linealmente desde un valor inicial a un valor final, sin inversión de potencial como en la voltametría cíclica. Esta técnica permite la obtención de la densidad de corriente límite (si se utiliza un electrodo de disco rotatorio, RDE) y el rango de potenciales donde aparece la reacción que se va a estudiar. Concretamente, esta técnica se ha focalizado en la zona de reducción del sistema, presentado anteriormente en la Figura 5. Esto se debe a que la

reacción de interés es la reducción del antimonio, que se puede registrar durante el barrido catódico.

En un voltagrama lineal, se representa la densidad de corriente respecto al potencial aplicado, obteniéndose curvas como la presentada en la Figura 6.

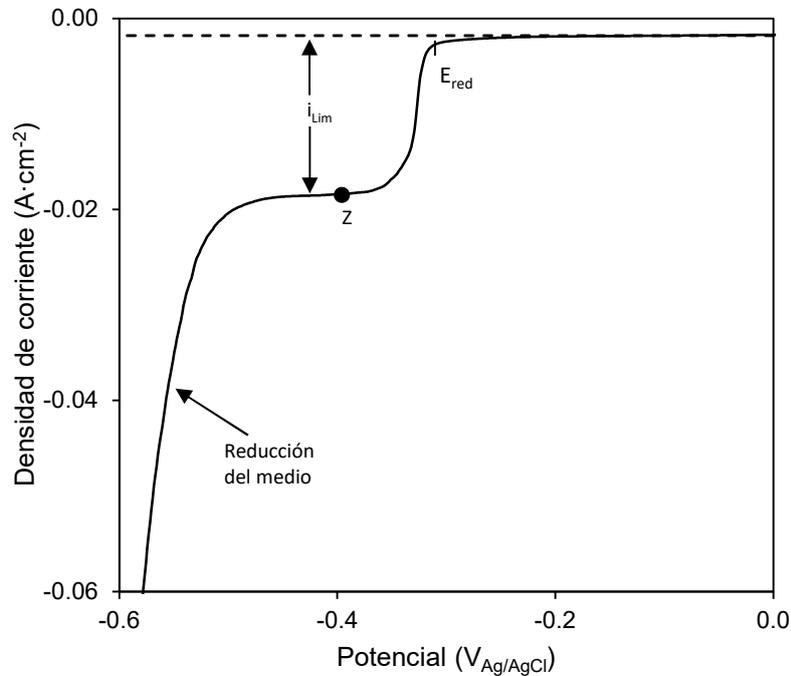


Figura 6. Voltagrama de barrido lineal en la zona de reducción.

Como se observa en la Figura 6, inicialmente la densidad de corriente aumenta hasta alcanzar el potencial de reducción (E_{red}), llegando a una zona donde se mantiene relativamente constante (punto Z), denominada plateau. Esta zona indica que se ha alcanzado la densidad de corriente límite (i_{lim}). En el plateau sucede una limitación de transferencia de materia de la especie que se reduce desde el seno de la disolución hasta la superficie del cátodo. Al seguir aumentando el potencial hacia valores más catódicos, se activa la reducción del medio como se observa al final del plateau.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente Trabajo de Fin de Grado es el estudio de la recuperación de Sb de efluentes ácidos generados en el proceso de electro-refinado del cobre. Para ello, se empleará la técnica de electrodeposición, la cual permite la recuperación de este metal en forma de depósito a partir de la aplicación de una corriente eléctrica. Asimismo, esta técnica también permite purificar los ácidos utilizados, de forma que se puedan reutilizar en un circuito cerrado.

La consecución de este objetivo global se llevará a cabo mediante los siguientes objetivos parciales:

- Evaluar la mejora de la electrodeposición de antimonio en un reactor electroquímico de dos compartimentos separados por una membrana con respecto a un reactor electroquímico de compartimento único.
- Evaluar la mejora del proceso de electrodeposición al aumentar la agitación del proceso para minimizar al máximo las limitaciones por transferencia de materia del proceso.
- Comparar los diferentes indicadores del rendimiento y eficacia del proceso para las distintas condiciones de operación, tales como la densidad de corriente aplicada y la velocidad de agitación.

Por último, tal como se ha indicado en la sección 1.4, el presente Trabajo de Fin de Grado contribuye de forma clara a lograr los objetivos de desarrollo sostenible, ya que se pretende recuperar Sb y reutilizar los ácidos utilizados provenientes de los relaves de la minería de cobre.

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y METODOLOGÍA

3.1. MATERIALES Y MONTAJE EXPERIMENTAL

En este apartado se describen los diferentes materiales utilizados, el montaje experimental, las técnicas de análisis y la metodología experimental empleada en cada uno de los diferentes ensayos.

3.1.1. MATERIALES

La disolución de trabajo emula la disolución obtenida tras la regeneración de las resinas de intercambio iónico empleadas en el procesado del cobre, con una concentración 2 mM de antimonio y ácido clorhídrico 6 M (Riveros et al., 2008). Los reactivos utilizados para la preparación de la disolución de trabajo en el cátodo son: ácido clorhídrico 12 M (ITW Reagents) y óxido de antimonio Sb_2O_3 (Fisher scientific). Como disolución de trabajo en el compartimento anódico se ha utilizado ácido sulfúrico 3 M (ITW Reagents).

Para preparar la disolución de trabajo, se han añadido 250 mL de HCl 12 M y 145.76 mg de Sb_2O_3 en un vaso de precipitados, una vez disuelto el Sb_2O_3 se vierte en un matraz aforado de 500 mL, enrasando con agua destilada.

El material del electrodo escogido para la electrodeposición de antimonio es el cobre. La elección del material se debe a que el propio cobre es el material más económico del que dispone la industria del cobre. Otra de las razones para la elección del cobre han sido las conclusiones obtenidas en un estudio previo donde se realizó una comparación de dos electrodos, un electrodo de cobre y otro de grafito. En dicho estudio se comprobó que a densidades de corriente de $3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ se logran obtener mayores eficiencias de recuperación de antimonio con el electrodo de cobre que con el de grafito (Barragan et al., 2020).

3.1.2. MONTAJE EXPERIMENTAL

El montaje empleado es un reactor electroquímico de membrana, que consta de dos compartimentos, catolito y anolito, con una capacidad de 0.25 L cada uno, separados por una membrana de intercambio catiónico Nafion 117 (Dupont). El compartimento denominado catolito contiene la disolución problema, 2 mM de Sb y 6 M de HCl, y el anolito, una disolución de ácido sulfúrico 3 M.

La concentración del ácido sulfúrico, se ha calculado de forma que no exista una diferencia de presión osmótica entre los dos compartimentos que están separados por la membrana. Mediante el uso de disoluciones con una presión osmótica similar se evita que se produzca un transporte de agua significativo entre ambos compartimentos. Este cálculo se realiza igualando la presión osmótica del ácido clorhídrico y del ácido sulfúrico, obteniendo las siguientes expresiones (asumiendo un comportamiento ideal de las disoluciones):

$$P_{osm} = C_{equivalentes} \cdot R_G \cdot T \quad (7)$$

La presión osmótica del ácido clorhídrico se obtiene a partir de la concentración equivalente, la constante universal de los gases ($R_G = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) y la temperatura ($T = 298.15 \text{ K}$). Como un mol de ácido clorhídrico libera 1 mol de H^+ y un mol de Cl^- , la concentración equivalente será la concentración del ácido por la suma de los moles del catión por su carga y los moles del anión por su carga, obteniendo la ecuación (8).

$$P_{osm \text{ HCl } 6M} = 2 \cdot C_{\text{HCl}} \cdot R_G \cdot T \quad (8)$$

La presión osmótica del ácido sulfúrico se obtiene de la misma forma que la del ácido clorhídrico. Como un mol del ácido sulfúrico liberan 2 moles de H^+ y un mol de SO_4^{2-} , la concentración equivalente será el producto de la concentración del ácido y la suma de los moles del catión por su carga y los moles del anión por su carga, obteniendo la ecuación (9).

$$P_{osm \text{ H}_2\text{SO}_4} = (1 \cdot 2 + 2 \cdot 1) \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot R_G \cdot T \quad (9)$$

Igualando las presiones osmóticas de los dos ácidos, se obtiene la concentración de ácido sulfúrico necesaria para evitar que se produzca un transporte de agua significativo entre ambos compartimentos. Resolviendo la igualdad y teniendo en cuenta que las dos disoluciones están a la misma presión y temperatura, se obtiene que la concentración del ácido sulfúrico tiene que ser la mitad que la del ácido clorhídrico, como se observa en la ecuación (10).

$$C_{H_2SO_4} = \frac{2 \cdot C_{HCl} \cdot R_G \cdot T}{4 \cdot R_G \cdot T} = \frac{2 \cdot C_{HCl}}{4} = \frac{C_{HCl}}{2} \quad (10)$$

En el catolito se introduce el electrodo de trabajo. Se utiliza como electrodo una lámina plana de cobre de dimensiones, 6.9 cm de largo y 2.9 cm de ancho, pudiendo despreciar el espesor. En este compartimento también se encuentra el electrodo de referencia; este se emplea para medir el potencial de electrodo. En este caso se utiliza un electrodo de Ag/AgCl. El contraelectrodo empleado es un ánodo estable dimensionalmente (DSA) de titanio recubierto de un óxido mixto de varios metales (RuO₂/IrO₂: 0.70/0.30). El catolito y anolito están separados por una membrana de intercambio catiónico, tipo Nafion 117, que permite el paso de cationes. Los compartimentos están agitados a velocidad constante mediante dos agitadores magnéticos (PCE Instruments).

En la Figura 7 se observan los diferentes componentes del montaje, que son los siguientes:

- 1) Fuente de alimentación
- 2) Multímetro que mide el potencial de electrodo
- 3) Multímetro que mide con mayor precisión la intensidad aplicada
- 4) Reactor electroquímico de membrana
- 5) Agitadores
- 6) Electrodo de referencia Ag/AgCl
- 7) Electrodo de trabajo de cobre
- 8) Contraelectrodo DSA de titanio

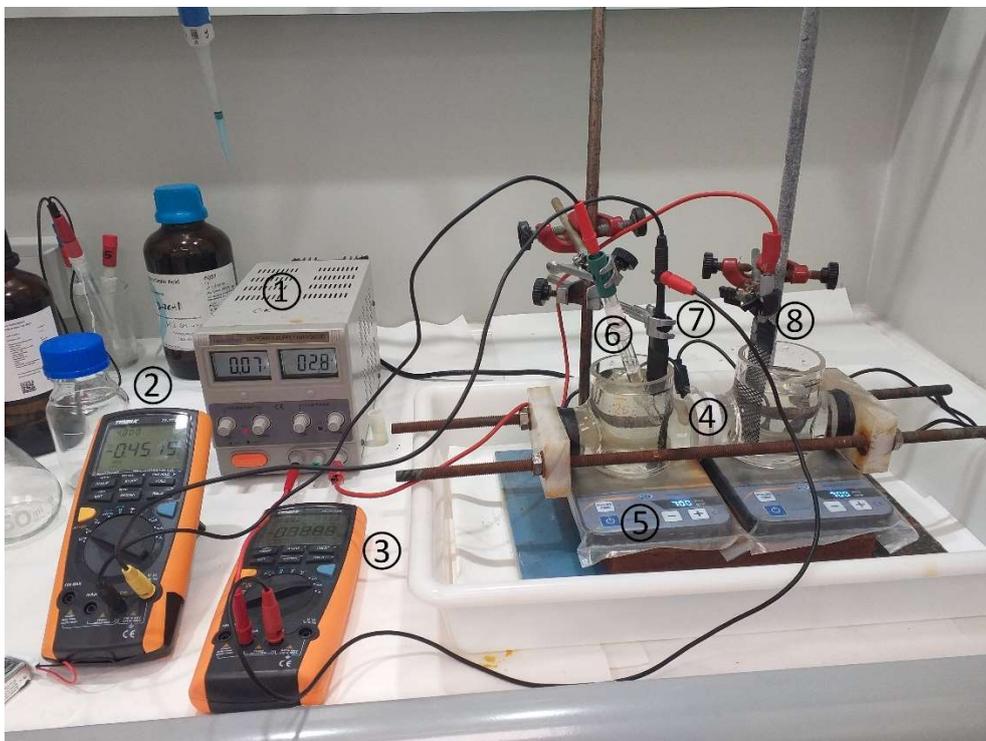


Figura 7. Montaje experimental del reactor electroquímico de dos compartimentos.

Estudio de la recuperación de antimonio presente en efluentes generados en el electro-refinado de cobre mediante un reactor electroquímico de membrana

Para que se pueda ver de forma más clara la configuración del montaje experimental, se ha creado la Figura 8 que muestra un esquema de las partes del montaje.

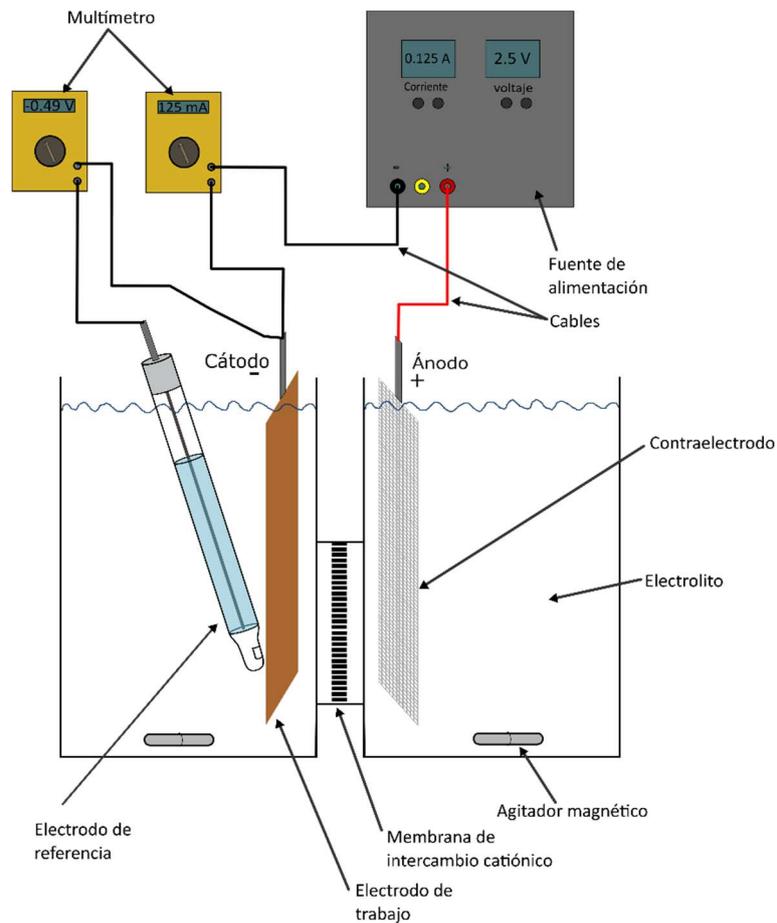


Figura 8. Esquema del montaje experimental del reactor electroquímico de dos compartimentos.

Para los ensayos de electrodeposición se ha utilizado la fuente de alimentación de la Figura 7, mientras que en los ensayos de voltametrías se ha cambiado la fuente por el potencióstato-galvanostato (AUTOLAB 302 N), tal como se muestra en la Figura 9.



Figura 9. Equipo utilizado para las voltametrías: potenciostato-galvanostato.

3.1.3. FUNDAMENTO Y EQUIPO DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectroscopía de absorción atómica (EAA) tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia de energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos está determinada por la ley de Beer, que relaciona la pérdida de poder radiante con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbentes. Esta técnica de absorción atómica de llama consiste en que la muestra es aspirada a través de un tubo capilar y es conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido. Estas gotas son conducidas a una llama, donde se produce una serie de eventos que originan la formación de compuestos. Estos compuestos absorben cualitativamente la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida es función de la concentración del compuesto que se pretende analizar. La radiación de la lámpara que no se ha absorbido llega a un monocromador, que tiene como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan a la señal de interés (Ximénez Herraiz, 1980). Finalmente, esta señal de radiación electromagnética llega a un detector o transductor y pasa a un amplificador para alcanzar el sistema de lectura y mostrar los valores de absorbancia (Ríos Castro, 2012). El equipo EAA (Perkin-Elmer, modelo Analyst 100) que se ha utilizado se muestra en la Figura 10.



Figura 10. Equipo de espectroscopía de absorción atómica.

3.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.2.1. ENSAYOS DE VOLTAMETRÍA LINEAL

Se han llevado a cabo ensayos de voltametría lineal para obtener la densidad de corriente límite correspondiente a la electrodeposición de antimonio. Para obtener los voltagramas se han realizado tres ensayos a diferentes niveles de agitación: 500, 700 y 900 rpm. Mediante estos ensayos se pretende comprobar el efecto limitante de la transferencia de materia sobre la electrodeposición de antimonio.

El procedimiento de toma de medidas se realiza con una velocidad de barrido de $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, obteniendo los valores de intensidad y potencial en sentido de la reducción, hasta alcanzar -700 mV , ya que a potenciales más negativos empieza a aparecer la reacción de evolución del hidrógeno. Para obtener la densidad de corriente registrada por el potencióstato, se divide la intensidad aplicada entre la superficie de electrodo (40 cm^2).

3.2.2. ENSAYOS DE ELECTRODEPOSICIÓN

Se ha realizado la electrodeposición de antimonio en el reactor electroquímico descrito anteriormente (Figura 7), trabajando en modo galvanostático. En la Figura 11 se observan las condiciones experimentales para cada uno de los ensayos realizados.

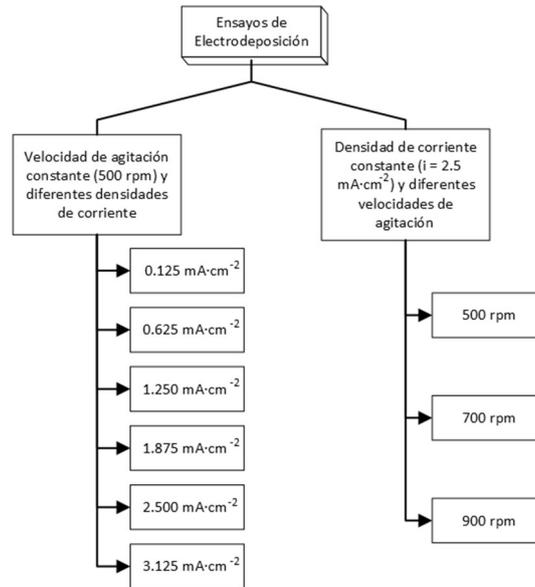


Figura 11. Diagrama de bloques de las condiciones experimentales de los ensayos realizados en la electrodeposición de antimonio.

En las condiciones descritas, se han realizado un total de seis experiencias a diferentes densidades de corriente: 0.125, 0.625, 1.250, 1.875, 2.500 y 3.125 mA·cm⁻². Estos valores de densidad de corriente se escogieron tomando como referencia los resultados obtenidos en la voltametría lineal.

Por otro lado, se han realizado tres experiencias a una densidad de corriente de 2.5 mA·cm⁻² y a unas velocidades de agitación de 500, 700 y 900 rpm, de forma que se pueda mostrar el efecto que produce la agitación en la electrodeposición de antimonio.

Durante cada ensayo se tomaron muestras de 0.5 mL con una micropipeta cada 10 minutos, hasta alcanzar las 2 horas de ensayo, con un total de 13 muestras. Cada una de estas muestras se añade a un matraz aforado de 10 mL y se enrasa con agua destilada para posteriormente determinar la concentración de antimonio mediante espectroscopía de absorción atómica. Finalmente, los resultados obtenidos en los ensayos en los que se modifica la densidad de corriente aplicada se compararon con los resultados obtenidos con un reactor de compartimento único.

3.2.3. ANÁLISIS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Para determinar la concentración de antimonio mediante espectroscopía de absorción atómica, el equipo descrito anteriormente en el apartado 3.1.3 se ha configurado de la siguiente forma: la llama generada está establecida por una relación de aire/combustible de 2, se ha utilizado una lámpara de cátodo hueco específica para la detección de antimonio. Se ha aplicado una intensidad de 15 mA, el slit o rendija se configura a 0.2 nm, la longitud de onda es la característica del antimonio, 217.6 nm, con un tiempo de escaneo de 1 segundo, se han

realizado 3 réplicas por medida y se ha establecido como disolución inicial o blanco la disolución de ácido clorhídrico sin antimonio.

Para poder obtener la concentración de antimonio en cada una de las muestras, es necesario preparar una recta patrón; en este caso se han utilizado 7 disoluciones con diferentes concentraciones de antimonio conocidas, que abarcan el rango de concentraciones esperadas en las muestras analizadas: 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 y 40 ppm. Al medir la absorbancia para cada una de las concentraciones, se puede construir una recta patrón que permite obtener la concentración de antimonio a partir de la absorbancia, tal como se muestra en la Figura 12.

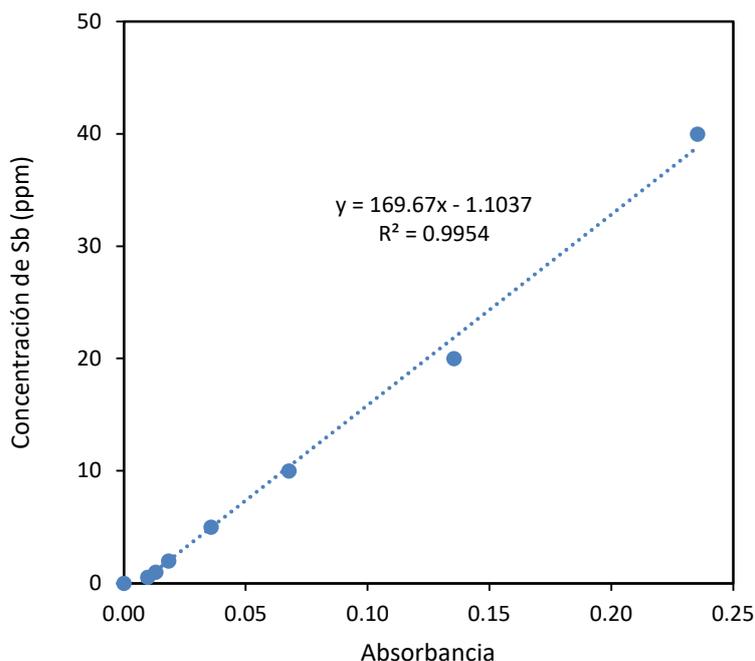


Figura 12. Curva patrón empleada para obtener la concentración de Sb en función de la absorbancia medida.

Se analizaron tanto las muestras procedentes de las experiencias de electrodeposición como las disoluciones patrón, de forma que, las muestras se ordenaron de manera ascendente según la concentración de antimonio que contenían.

Una vez obtenidos todos los resultados de las absorbancias de cada una de las muestras, se procede a crear y representar la recta de calibrado mediante un análisis de regresión lineal. De esta manera, se pueden calcular las concentraciones de cada una de las 13 muestras, así como, obtener la evolución de la concentración de antimonio con el tiempo para cada ensayo.

3.2.4. CÁLCULO DE INDICADORES ELECTROQUÍMICOS

Es esencial considerar los indicadores electroquímicos como una herramienta de contraste para poder comparar las diferentes experiencias que se han realizado. Los indicadores que se han utilizado son: la eficacia de corriente, ϕ ; el consumo específico de energía, E_s ; la relación entre la concentración de antimonio en función del tiempo y la concentración inicial, (C/C_0) ; el potencial del cátodo; γ , el voltaje de celda, definido como la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo.

La eficacia de corriente (ϕ , adimensional), se define como la relación entre la carga utilizada en la formación del producto y la corriente total circulada en la celda, un valor inferior a la unidad puede indicar la formación de subproductos por reacciones secundarias. Este parámetro se calcula mediante la ecuación (11) en la que n representa el número de electrones por mol ($n = 3$); F , la constante de Faraday ($F = 96485.33 \text{ C-equivalente}^{-1}$); C_0 , la concentración inicial ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); $C(t)$, la concentración en función del tiempo ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$); V , el volumen de la disolución (L); $e(t)$, la intensidad de corriente aplicada en función del tiempo (A). Al operar en modo galvanostático, la intensidad será constante con el tiempo.

$$\phi(t) = \frac{n \cdot F \cdot (C_0 - C(t)) \cdot V}{\int_0^t I(t) \cdot dt} \quad (11)$$

El consumo específico de energía, E_s ($\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$), representa la energía necesaria para obtener una cantidad específica de producto y se calcula mediante la ecuación (12) en la que $U(t)$ representa el voltaje de celda en función del tiempo (V); $X(t)$, la conversión en función del tiempo; y M , el peso molecular ($121.76 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

$$E_s(t) = \frac{\int_0^t U(t) \cdot I(t) dt}{V \cdot C_0 \cdot X(t) \cdot M \cdot 3600} (\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}) \quad (12)$$

Además, con el fin de comparar los resultados obtenidos con un reactor de dos compartimentos con los del reactor de compartimento único, también se calcula el grado de conversión del antimonio al término de los ensayos:

$$X_{sb} = \frac{C_0 - C(2h)}{C_0} \cdot 100 \quad (13)$$

3.2.5. REDISOLUCIÓN DEL ANTIMONIO ELECTRODEPOSITADO

En estudios previos realizados en un reactor sin membrana se detectó la posible redisolución del Sb electrodepositado. Ante la posibilidad de que esto se deba a la alta concentración de ácido clorhídrico, se analizó la posible redisolución del antimonio depositado en el electrodo de cobre. El procedimiento que se ha seguido es la inmersión de un electrodo recubierto de antimonio, obtenido tras un ensayo de electrodeposición de 2 horas, con una disolución de ácido clorhídrico 6 M hasta cubrir toda la superficie con Sb en constante agitación.

El procedimiento empleado para la toma de muestras consiste en la recogida de una muestra inicialmente, después una cada hora hasta alcanzar las 3 horas y una última tras alcanzar las 21 horas. Por último, las muestras obtenidas se analizan mediante EAA siguiendo el mismo procedimiento que el descrito en el apartado 3.2.3.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS

4.1. VOLTAMETRÍA LINEAL EN REACTOR ELECTROQUÍMICO CON MEMBRANA

Para conocer la cinética de electrodeposición de Sb en medio HCl, se llevaron a cabo experimentos de voltametría lineal en la zona de reducción a diferentes velocidades de agitación: 500, 700 y 950 rpm. Las voltametrías registradas se muestran en la Figura 13.

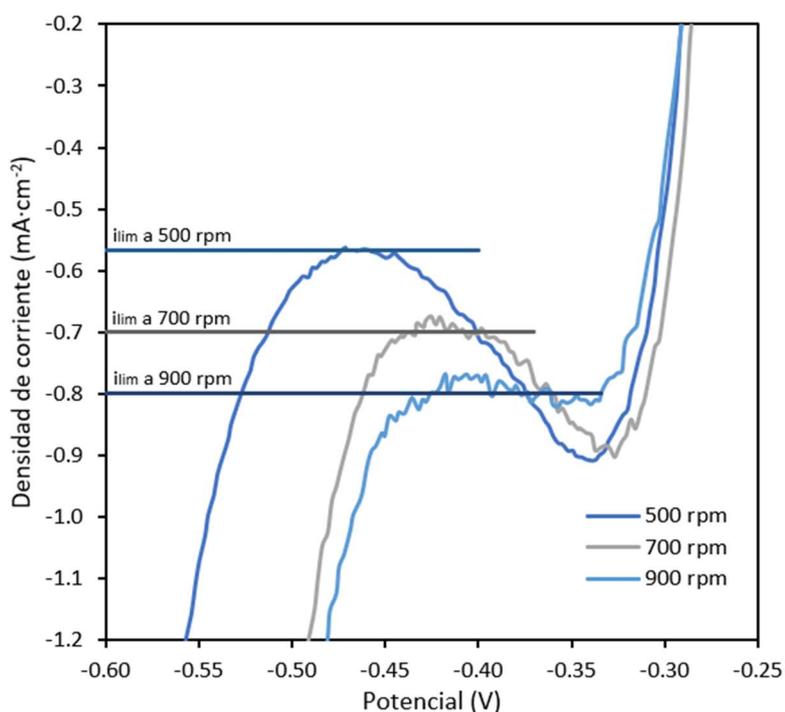


Figura 13. Voltametrías lineales obtenidas con la disolución problema en la zona de reducción a diferentes velocidades de agitación.

De forma general, las tres voltametrías lineales, obtenidas experimentalmente, se comportan de forma similar a la voltametría lineal teórica descrita en el apartado 1.6, Figura 6. Una vez se alcanza el potencial de reducción del Sb, la densidad de corriente aumenta (en términos absolutos) hasta alcanzar el plateau. Al seguir aumentando el potencial hacia valores más catódicos, la reducción del medio tiene cada vez una mayor presencia.

A 500 rpm, la densidad de corriente experimenta un pico a un potencial de -0.34 V y después de alcanzarlo, disminuye hasta estabilizarse a un potencial de -0.46 V. Es a este potencial al que se obtiene la densidad de corriente límite. El pico de intensidad evidencia que el potencial

para el cual tiene lugar la reducción de Sb(III) en el electrodo es de -0.34 V. Por otro lado, la estabilización en la zona de plateau (cuando la i es límite) se produce por la limitación de transferencia de materia generada por la baja concentración de antimonio que hay en la disolución. A medida que el antimonio se va electrodepositando, la concentración de Sb en la superficie del electrodo es mucho más baja que en el seno de la disolución, produciendo una disminución de densidad de corriente hasta alcanzar el plateau, con un valor de i_{lim} de 0.566 mA·cm⁻², como se aprecia en la Figura 13. Después de alcanzar el plateau, la densidad de corriente crece exponencialmente, indicando la aparición de la Reacción de Evolución del Hidrógeno (HER, en inglés Hydrogen Evolution Reaction).

A 700 rpm, la densidad de corriente alcanza el mismo pico que a 500 rpm, a un potencial de -0.33 V, después de alcanzarlo, la i disminuye hasta estabilizarse en un rango de potencial de -0.39 V a -0.43 V. Al igual que para 500 rpm, más allá del plateau la densidad de corriente crece exponencialmente indicando la aparición de la HER. Como la transferencia de materia es superior a 700 rpm, la densidad de corriente del plateau es más alta que a 500 rpm, alcanzando un valor de 0.688 mA·cm⁻². Además, se observa que la HER empieza a ser predominante a un potencial inferior.

A 900 rpm, la densidad de corriente crece hasta alcanzar un potencial de -0.33 V, apareciendo el plateau con un valor de i_{lim} de 0.779 mA·cm⁻², donde la transferencia de materia limita la reducción de antimonio. De forma análoga a lo observado a velocidades de agitación más bajas, cuando se alcanza un potencial de -0.41 V, la densidad de corriente empieza a crecer exponencialmente indicando la formación vigorosa de hidrógeno (HER). Además, se observa que el plateau se encuentra a una densidad de corriente superior (en términos absolutos) a 900 rpm respecto a 500 y 700 rpm, así como que la HER tiene una mayor presencia a potenciales menos catódicos.

De forma más visual, se ha representado la densidad de corriente límite (en términos absolutos) a las diferentes velocidades de agitación en escala logarítmica, Figura 14, mostrando que la i_{lim} aumenta con la velocidad de agitación. Además, se ha realizado un ajuste potencial de los tres puntos experimentales, para obtener una correlación que permite relacionar la densidad de corriente límite con la velocidad de agitación. Esta correlación se ajusta a la ecuación (14), teniendo como parámetros una constante con un valor de 0.0148 y un coeficiente de correlación, α , con un valor de 0.5862.

$$i_{lim} = cte \cdot rpm^{\alpha} \quad (14)$$

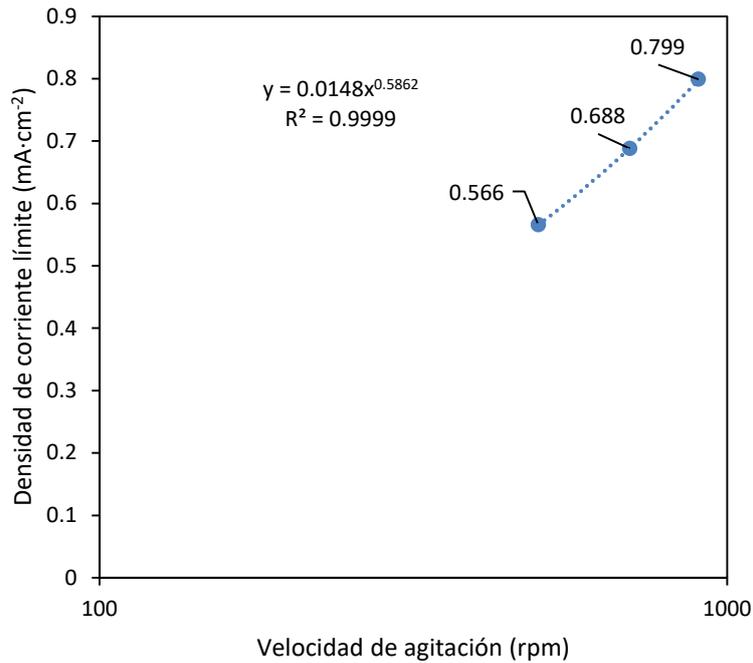


Figura 14. Densidades de corriente límite obtenidas a diferentes velocidades de agitación.

Por lo tanto, como se observa en la Figura 13, según se aumenta la velocidad de agitación del sistema, el plateau se desplaza hacia densidades de corriente superiores en valor absoluto. Es decir, al aumentar la agitación se produce una mejora en el aporte de Sb(III) a la superficie del electrodo. Como el proceso está limitado por la transferencia de materia, un aumento de la densidad de corriente límite favorece la reacción de electrodeposición de antimonio. Además, otro efecto que se ve favorecido con la agitación es la HER, ya que aparece a un potencial menos catódico. Esto supone un inconveniente, puesto que esta reacción no es deseada, al conllevar una reducción en la eficacia de corriente de la electrodeposición (interesa que de los electrones que se liberan en el electrodo, un porcentaje elevado se emplee para la electrodeposición y un porcentaje lo más reducido posible para la HER).

En conclusión, se ha comprobado que el proceso de electrodeposición de antimonio está controlado por la velocidad de transferencia de materia, siendo la agitación un parámetro importante para mejorar la velocidad de recuperación de antimonio. Además, se ha obtenido una correlación que relaciona la densidad de corriente límite con la velocidad de agitación. Esta correlación es la que se utilizaría para diseñar reactores electroquímicos a escala industrial (fuera del alcance del presente Trabajo de Fin de Grado).

4.2. EFECTO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE SOBRE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE Sb EN UN REACTOR ELECTROQUÍMICO DE COMPARTIMENTO ÚNICO

Antes de explicar los resultados obtenidos con el reactor electroquímico de membrana, es necesario comentar los antecedentes que han motivado el uso de este tipo de reactor electroquímico.

Previamente a la realización de este estudio, se llevaron a cabo ensayos de electrodeposición en un reactor electroquímico de un único compartimento empleando la misma disolución de trabajo y los mismos electrodos. Los ensayos de electrodeposición se ejecutaron en modo galvanostático a varias densidades de corriente: 0.125, 0.625, 1.250, 1.875 y 2.500 mA·cm⁻². Los resultados obtenidos se representan en la Figura 15 que muestra la evolución de la concentración de antimonio en el catolito referida a la concentración inicial, C/C_0 .

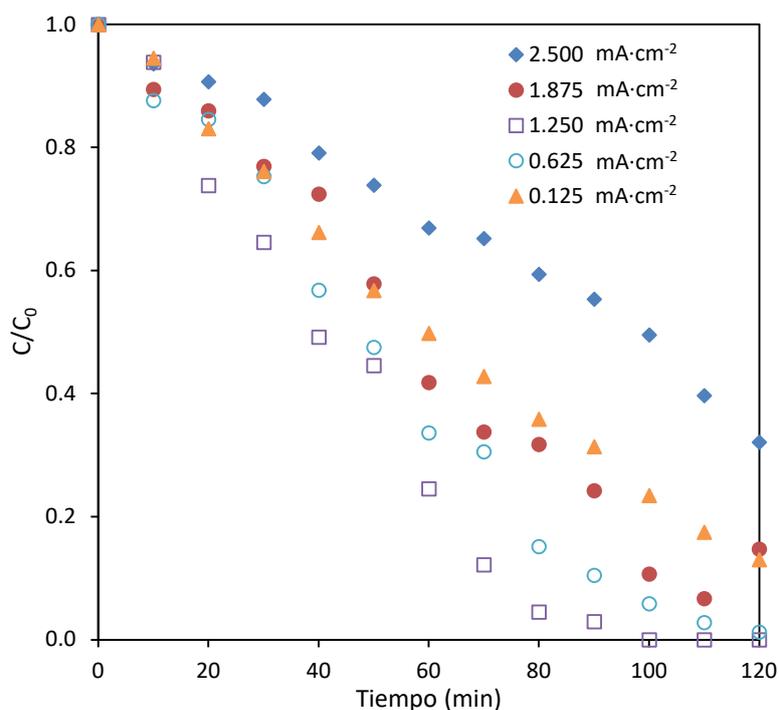


Figura 15. Evolución de la concentración de antimonio respecto a la concentración inicial a diferentes densidades de corriente en un reactor electroquímico de compartimento único a una velocidad de agitación de 500 rpm.

Tal como se observa en la Figura 15, existen dos tendencias diferenciadas en función del rango de i aplicada. Para densidades de corriente inferiores a 1.250 mA·cm⁻², se observa una aceleración en el proceso de electrodeposición con un aumento en la densidad de corriente. Para 1.250 mA·cm⁻² se alcanzan los mejores resultados, y a partir de este valor, se invierte la tendencia, empeorando la velocidad de recuperación de Sb con la densidad de corriente aplicada. Así, de 0.125 mA·cm⁻² a 0.625 mA·cm⁻² se logra una mejora en la deposición de

antimonio, pasando de un 87% a un 98.8% de antimonio retirado de la disolución a la conclusión de los ensayos. De $0.625 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $1.250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ el proceso también mejora, de forma que se elimina totalmente el antimonio contenido en la disolución en un menor tiempo. Sin embargo, de $1.250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $1.875 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ el proceso empeora, produciéndose una disminución en la deposición de antimonio, eliminando el 93.3%. De $1.875 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a $2.500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ el proceso sigue empeorando, de forma que solo se logra retirar el 67.9% del antimonio presente en la disolución. Este comportamiento difiere del observado en otros procesos de electrodeposición de metales, en los que la velocidad de recuperación del metal siempre mejora al aumentar la densidad de corriente aplicada (Carrillo-Abad et al., 2012).

Uno de los fenómenos que puede explicar este comportamiento es la relación entre la densidad de corriente aplicada y la densidad de corriente límite en cada momento. Así cuando en un momento dado se alcanza la densidad de corriente límite, el antimonio se agota en la proximidad del electrodo. Esto es provocado porque la transferencia de materia no es lo suficientemente rápida para aportar el antimonio desde el seno de la disolución al electrodo, produciendo una limitación por transferencia de materia en el proceso de electrodeposición.

Además, esta disminución de la concentración de antimonio en la superficie del electrodo, produce la aparición de diferentes reacciones no deseadas como la reacción de reducción de hidrógeno, presentada en la ecuación (15). Esta reacción produce poros en el depósito formado debido a la generación simultánea de burbujas de hidrógeno, que en última instancia pueden también provocar un desprendimiento de partículas de antimonio que se han depositado previamente.



El desprendimiento de antimonio producido por la aparición de burbujas de hidrógeno se observa visualmente en la Figura 16. En esta imagen se puede ver como parte del antimonio depositado se ha desprendido y queda en suspensión en la disolución.



Figura 16. Imagen del desprendimiento del antimonio causado por la aparición de burbujas de hidrógeno en el electrodo en un reactor de compartimento único.

Otro factor que puede explicar el empeoramiento de la electrodeposición de antimonio a elevadas densidades de corriente es la generación de cloro gas en el ánodo, producido por la oxidación del cloruro que hay en el medio. La reacción de oxidación del cloruro a cloro gas, ecuación (16), aumenta sin límites si se aumenta el potencial o la densidad de corriente, ya que para esta reacción no hay una limitación por transferencia de materia, al tratarse de disoluciones muy concentradas de iones cloruro.



El $Cl_2 (g)$ se puede disolver en el medio, ecuación (17), y al ser un compuesto muy oxidante, puede oxidar el Sb previamente depositado y redisolverlo como Sb(III), ecuación (18).



En la Figura 17 se muestra un esquema de las reacciones que pueden tener lugar en un reactor de un único compartimento.

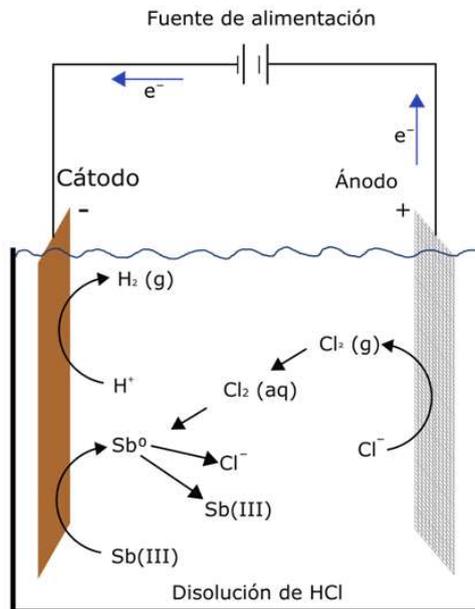


Figura 17. Esquema del reactor electroquímico de compartimento único.

Por lo tanto, la limitación por transferencia de materia en el aporte de Sb a la superficie de electrodo, junto con la generación de H_2 en el cátodo y de Cl_2 en el ánodo podrían explicar que la electrodeposición empeore a elevadas densidades de corriente.

Como el objetivo del estudio consiste en depositar el Sb tan rápido como sea posible (i altas) pero sin derrochar energía (ϕ altos, E_s bajos), en el presente Trabajo de Fin de Grado se propone insertar una membrana de intercambio catiónico como separador del cátodo y ánodo, evitando la reacción de formación de Cl_2 y por tanto la oxidación del Sb^0 .

En la Figura 18 se muestra el esquema de la electrodeposición con un reactor electroquímico con dos compartimentos separados por una membrana de intercambio catiónico.

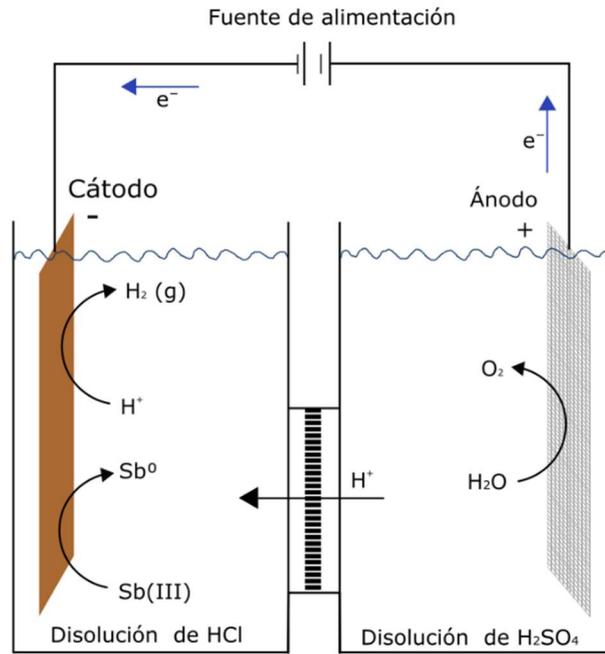


Figura 18. Esquema del reactor electroquímico con membrana.

4.3. ELECTRODEPOSICIÓN DE Sb EN REACTOR ELECTROQUÍMICO CON MEMBRANA

En la Figura 19 se muestra la evolución de la concentración relativa de Sb con el tiempo para distintos valores de densidad de corriente, 0.125, 0.625, 1.250, 1.875, 2.500 y 3.125 mA·cm⁻², a una velocidad de agitación de 500 rpm. En líneas generales, al igual que con un reactor de compartimento único, se observan dos tendencias diferenciadas en función del rango de densidad de corriente aplicada. De 0.125 mA·cm⁻² hasta 1.250 mA·cm⁻² hay una mejora en la deposición de antimonio y, a partir de 1.250 mA·cm⁻² el proceso empeora al aumentar la densidad de corriente aplicada.

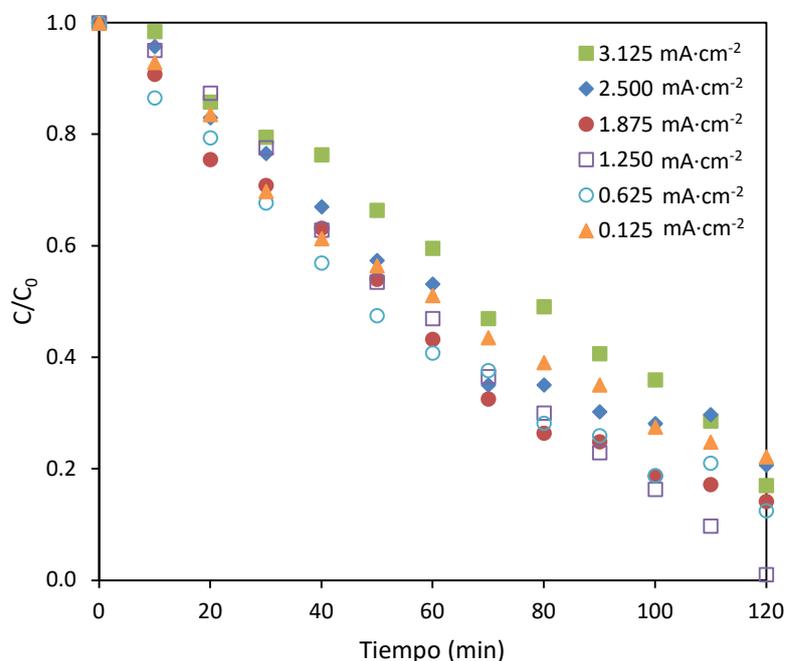


Figura 19. Evolución de la concentración de antimonio respecto a la concentración inicial a diferentes densidades de corriente.

A una densidad de corriente de 0.125 mA·cm⁻² la deposición de antimonio disminuye hasta alcanzar el 22.2% respecto la inicial. A 0.625 mA·cm⁻², sucede una ligera mejora en la eliminación de Sb, ya que la concentración al final del ensayo es del 12.5% respecto la inicial. A 1.25 mA·cm⁻² el proceso mejora considerablemente, ya que se logra depositar la mayor cantidad de Sb bajando la concentración hasta un 1% respecto la disolución inicial. A 1.875 mA·cm⁻², se observa una disminución de la deposición de antimonio, logrando reducir la concentración hasta un 12.5%. A 2.500 mA·cm⁻², la concentración de Sb no sufre una mejora, ya que esta desciende hasta el 20.7%. Por último, a 3.125 mA·cm⁻² la concentración de Sb disminuye hasta alcanzar el 17.1% respecto la concentración inicial. Para ver de forma más

visual este comportamiento, la Figura 20 muestra la conversión de antimonio para cada una de las densidades de corriente al final del ensayo.

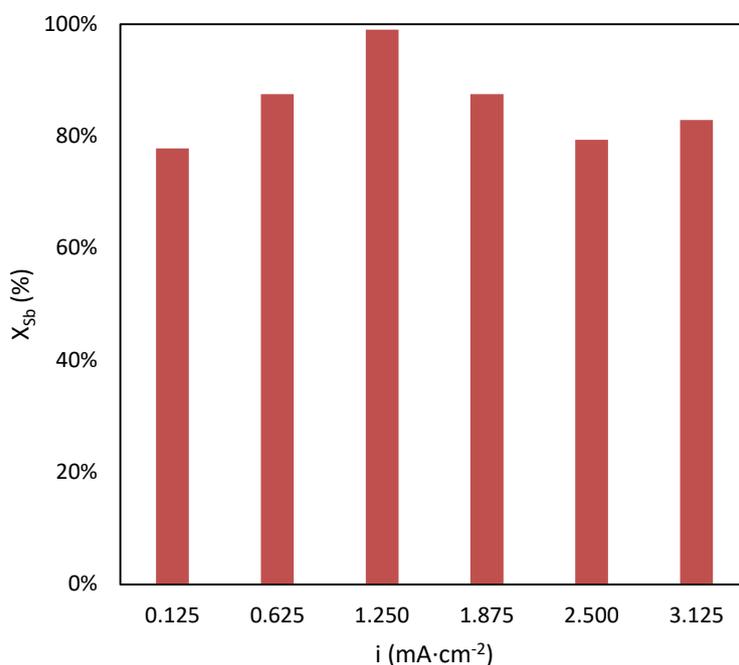


Figura 20. Conversión de antimonio para cada una de las densidades de corriente a los 120 minutos de ensayo.

Por lo tanto, a densidades de corriente bajas no se alcanza a eliminar completamente el antimonio de la disolución, en el caso de $0.125 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ se deposita el 77.8%, pero a medida que se aumenta la densidad de corriente, la deposición de Sb mejora. A $1.250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ se logra la máxima electrodeposición de Sb, depositando el 99% del antimonio contenido en la disolución, como se observa en la Figura 20. Al seguir aumentando la densidad de corriente, el proceso de electrodeposición empeora, disminuyendo la cantidad de Sb depositado. En el caso de $3.125 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ solamente se elimina el 82.9% de Sb.

Para explicar los resultados anteriores, se va a evaluar la evolución del potencial de electrodo en función del tiempo, tal y como se muestra en la Figura 21. En esta figura, se observa que a diferentes densidades de corriente el potencial de electrodo permanece relativamente constante. A una densidad de corriente de $0.125 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, el potencial de electrodo se corresponde con el potencial de reducción del antimonio, como se observa en la voltametría lineal de la Figura 13. Según aumenta la densidad de corriente, el potencial de electrodo aumenta (en valor absoluto).

Al comienzo del proceso, para $t = 0$ el potencial correspondiente a cada i coincide con el de la curva de polarización de la Figura 13. Por ejemplo, para la i de $0.125 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ el potencial corresponde con el comienzo de la electrodeposición de antimonio. A medida que aumenta la i hasta $3.125 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ el potencial se corresponde con la zona de las voltametrías en que predomina la reacción de evolución del hidrógeno. Esto explica los resultados mostrados en la Figura 19; al aumentar la i aplicada la reacción del hidrógeno (HER) tiene una mayor presencia,

produciendo el desprendimiento del antimonio depositado y un empeoramiento del rendimiento de la electrodeposición.

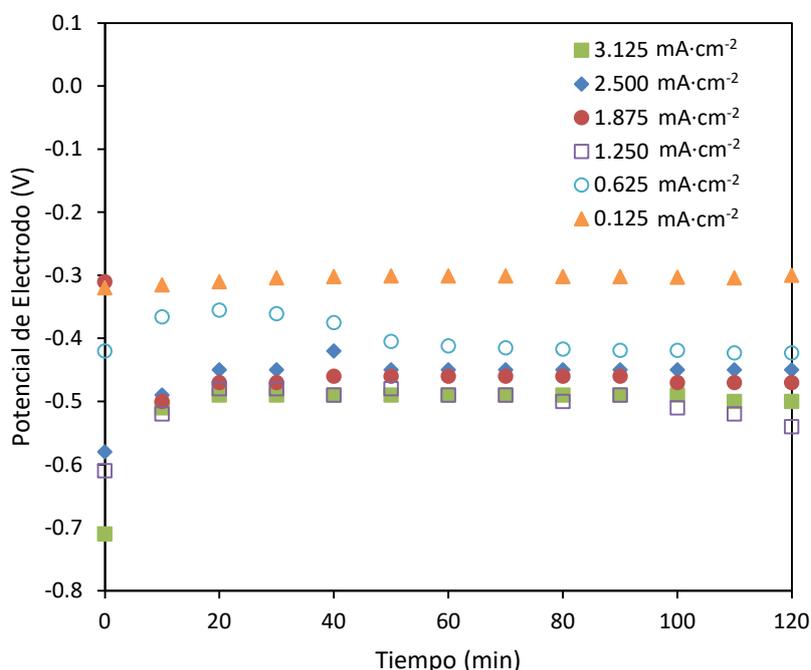


Figura 21. Evolución del potencial de electrodo a diferentes densidades de corriente.

Comparando el potencial de electrodo con la voltametría lineal a 500 rpm, comentada anteriormente (Figura 13), se observa que a una i de $0.125 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ el potencial de electrodo (-0.30 V) se sitúa en la zona de antes del plateau, a una i de $0.625 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ el potencial de electrodo (-0.42 V) se sitúa en la zona del plateau y a densidades de corriente superiores el potencial de electrodo se sitúa en la zona en la que la HER es la reacción predominante.

En las primeras etapas de la electrodeposición, conforme el electrodo se va recubriendo de antimonio, el potencial de electrodo se vuelve menos catódico y a partir de los 30 minutos permanece prácticamente constante. Tal y como se muestra en la Tabla 1, el potencial promedio registrado durante los ensayos se vuelve más catódico con un aumento de la densidad de corriente aplicada.

Tabla 1. Potenciales de electrodo promedios para cada una de las densidades de corriente.

i ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Potencial de electrodo promedio (V)
3.125	-0.4933
2.500	-0.4508
1.875	-0.4675
1.250	-0.4992
0.625	-0.3992
0.125	-0.3038

En la Figura 22 se representa la eficacia de corriente en función del tiempo para las distintas densidades de corriente. Para la menor densidad de corriente aplicada de $0.125 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ la eficacia de corriente es del 100% durante todo el proceso. Esto es debido a que en todo momento se está operando por debajo de la densidad de corriente límite y no se producen reacciones secundarias. Para la densidad de corriente de $0.625 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, la eficacia de corriente es del 100% hasta alcanzar la hora de electrodeposición, y a partir de ese momento disminuye con el tiempo. Este comportamiento se debe a que inicialmente, la densidad de corriente aplicada es inferior a la densidad de corriente límite, y a partir de la hora de operación se supera la densidad de corriente límite, comienza a producirse la reacción de evolución de hidrógeno y disminuye el rendimiento. Para las demás densidades de corriente la eficacia de corriente es inferior a la unidad desde el comienzo de la electrolisis. Esto es así porque las densidades de corriente son superiores a la i_{lim} , ya que para 500 rpm la i_{lim} tiene un valor de $0.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, tal y como se muestra en la Figura 13. Además, la eficacia de corriente disminuye con la densidad de corriente aplicada debido a la formación de hidrógeno.

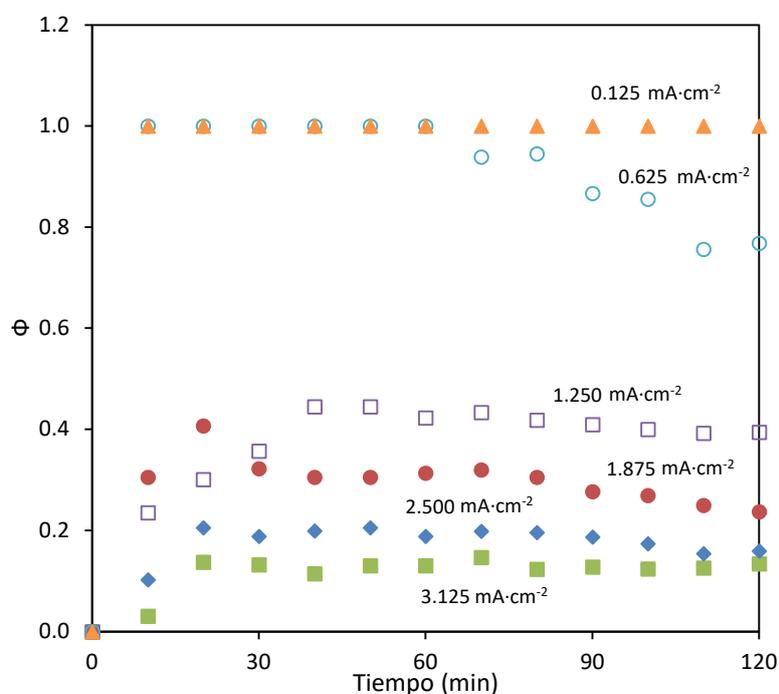


Figura 22. Evolución de la eficacia de corriente (Φ) a diferentes densidades de corriente.

Haciendo hincapié en las demás densidades de corriente, a $1.250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ la eficacia de corriente crece hasta estabilizarse sobre un valor de 0.39. A $1.875 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ la eficacia de corriente crece hasta estabilizarse con un valor de 0.31, pero al cabo de una hora disminuye hasta alcanzar un valor de 0.23. Esta disminución con el tiempo se podría justificar por la disminución gradual de la concentración de antimonio en la disolución, lo que conlleva que la limitación en la transferencia de materia sea mayor en las últimas fases del ensayo. Otra posible explicación es la mayor contribución de la generación de hidrógeno a elevadas densidades de corriente. A $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ la eficacia de corriente crece hasta mantenerse

relativamente constante con un valor de 0.16. A $3.125 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ la eficacia de corriente se comporta de la misma forma pero manteniéndose constante con un valor de 0.126.

Por lo tanto, un aumento en la densidad de corriente produce una disminución en la eficacia de corriente. Esto indica que, al aumentar la densidad de corriente, parte de la intensidad aplicada no está favoreciendo la reacción de electrodeposición de antimonio, ecuación (3), sino que se está destinando a la HER, ecuación (15).

En la Figura 23 se muestran dos electrodos tras el proceso de electrodeposición. El primer electrodo se ha obtenido al aplicar una densidad de corriente de $0.125 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, y el segundo tras aplicar una densidad de corriente de $1.875 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Se observa que, en el primer caso, la deposición de antimonio es muy homogénea y uniforme, mientras que, en el segundo caso el depósito es muy rugoso, viéndose una serie de poros debidos a la formación de burbujas por la generación de hidrógeno a densidades de corriente muy superiores a la i_{lim} ($0.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$).

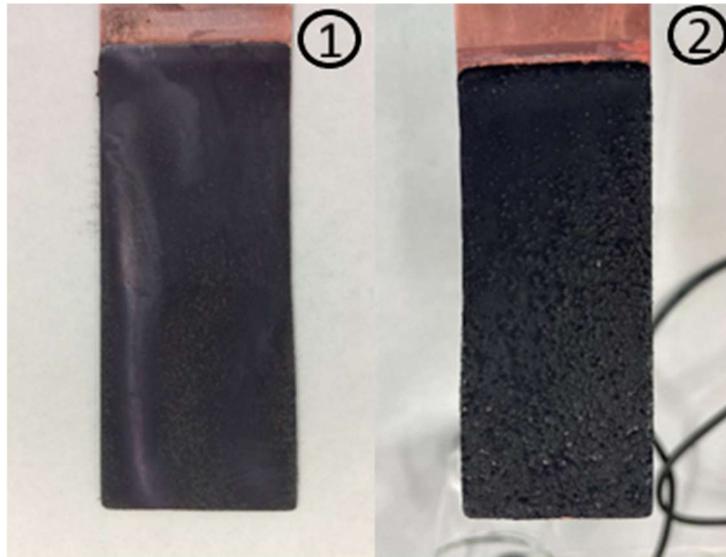


Figura 23. Electrodo tras el proceso de electrodeposición a diferentes densidades de corriente aplicadas: 1) $0.125 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 2) $0.625 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Cuando la densidad de corriente aplicada es muy superior a la i_{lim} , no solo se produce un depósito más poroso, heterogéneo y con cavidades, sino que se produce un desprendimiento parcial del depósito causado por la generación de hidrógeno. Este fenómeno se puede observar en la Figura 24, viéndose una gran cantidad de antimonio en suspensión.

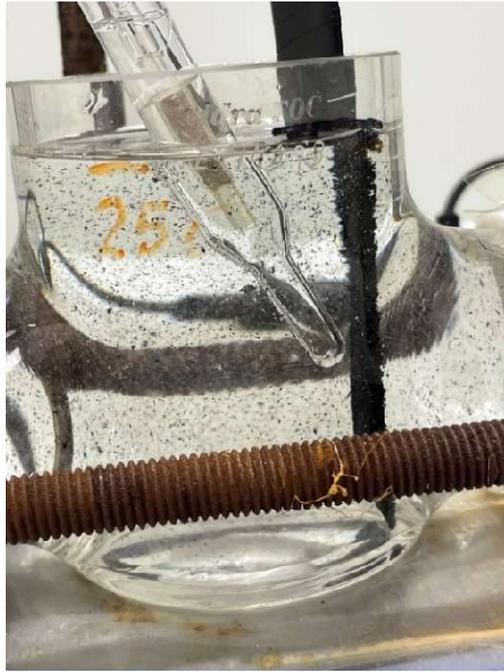


Figura 24. Imagen del desprendimiento del antimonio causado por la aparición de burbujas de hidrógeno en el electrodo de trabajo en un reactor electroquímico de membrana.

La Figura 25 representa el consumo específico de energía en función del tiempo para cada una de las densidades de corriente aplicadas. Se aprecia que la evolución del consumo específico de energía en los casos donde la densidad de corriente es superior a $0.625 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, es prácticamente constante.

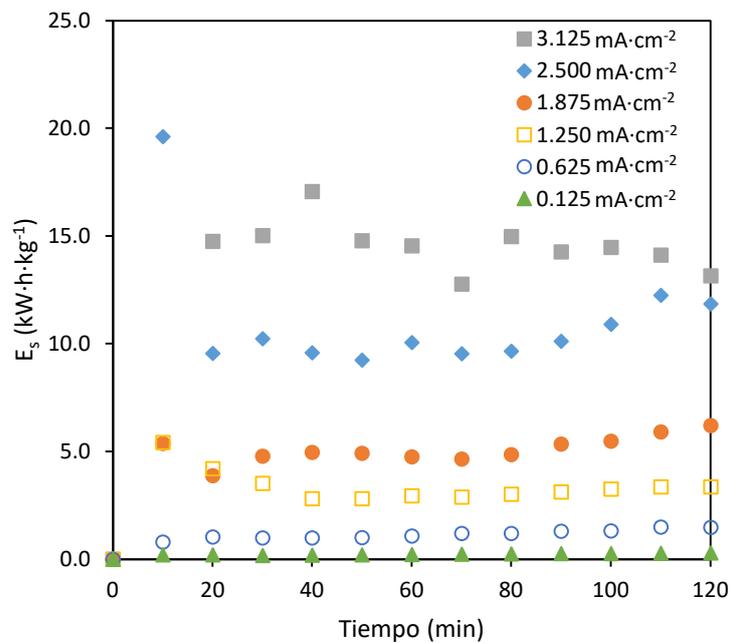


Figura 25. Evolución del consumo específico de energía a diferentes densidades de corriente.

A medida que aumenta la densidad de corriente aplicada, también aumenta el consumo específico de energía. Esto se debe fundamentalmente a dos fenómenos:

- Al aplicar densidades de corriente más elevadas, la caída óhmica en el reactor es mayor, lo cual contribuye a aumentar el consumo energético específico (aumenta el numerador en la ecuación (12)).
- Como la eficacia de corriente relativa a la electrodeposición de Sb disminuye a densidades de corriente superiores a la límite, esto se traduce en un aumento en el consumo específico de energía. En otras palabras, la energía aplicada se invierte en generar hidrógeno, y no en la recuperación del antimonio (disminuye el denominador en la ecuación (12) por la baja conversión de antimonio).

Como el valor de E_s para densidades de corriente de 0.625 y $0.125 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ es muy bajo y no puede apreciarse correctamente la evolución del mismo, se ha creado la Figura 26. Se observa como para una densidad de corriente de $0.625 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, el consumo específico de energía del proceso aumenta con el tiempo de electrodeposición. Por el contrario, en el caso de $0.125 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ el consumo se mantiene constante en todo momento.

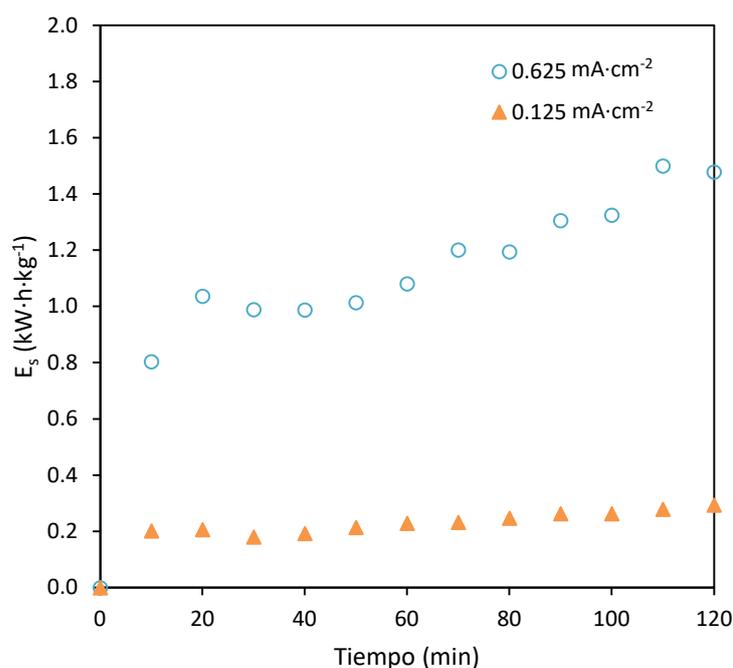


Figura 26. Evolución del consumo específico de energía a diferentes densidades de corriente.

A densidades de corriente bajas se aprecia que la eficacia de corriente es alta y el consumo específico es bajo. Además, a medida que aumenta la densidad de corriente, la eficacia de corriente disminuye y el consumo específico aumenta. Tal y como se puede observar en la Tabla 2.

Estudio de la recuperación de antimonio presente en efluentes generados en el electro-refinado de cobre mediante un reactor electroquímico de membrana

Tabla 2. Valores medios del potencial de celda, potencial de electrodo, eficacia de corriente y consumo específico de energía para cada uno de los ensayos de electrodeposición a una velocidad de agitación constante.

Velocidad de agitación	500 rpm			
i ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Voltaje de celda promedio (V)	Potencial de electrodo promedio (V)	Φ promedio	E_s promedio ($\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$)
3.125	2.692	-0.510	0.122	14.546
2.500	2.885	-0.451	0.180	11.055
1.875	2.217	-0.468	0.301	5.098
1.250	1.992	-0.499	0.388	3.398
0.625	1.719	-0.399	0.927	1.160
0.125	1.564	-0.304	1.000	0.234

Haciendo hincapié en el consumo específico de energía y voltaje de celda medido (Figura 27), los valores más bajos se obtienen para una densidad de corriente de $0.125 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($0.234 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$) con un voltaje de celda de 1.56 V, mientras que los valores más altos se registraron a una densidad de corriente de $3.125 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($14.546 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$) con un voltaje de celda de 2.692 V.

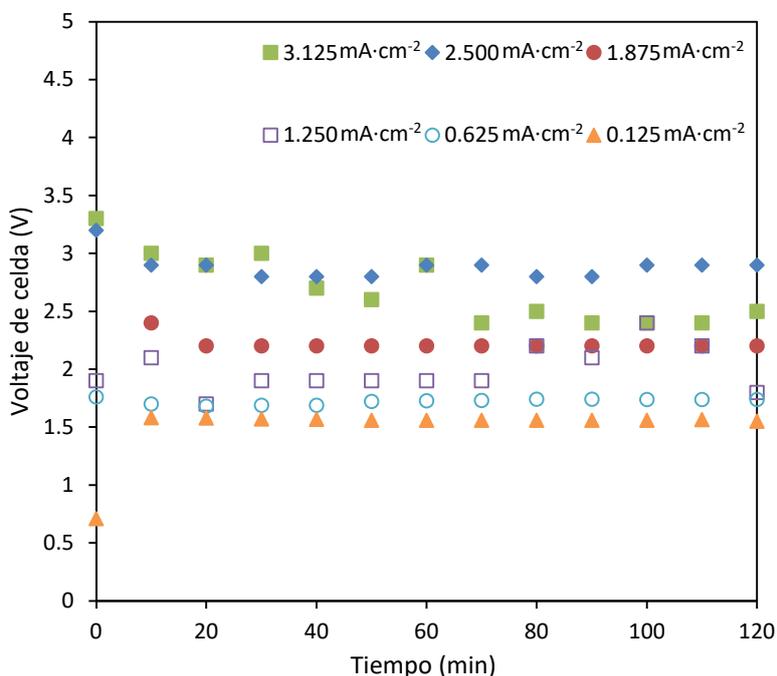


Figura 27. Evolución del voltaje de celda a diferentes densidades de corriente.

En este estudio, el caso de mayor interés es cuando la concentración final de antimonio respecto a la inicial es más baja, sucediendo cuando se aplica una densidad de corriente de $1.250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. En estas condiciones, se obtiene un potencial de electrodo de -0.49 V , una eficacia de corriente de 0.38 y un consumo específico de energía de $3.39 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$. Además,

teniendo en cuenta las voltametrías lineales comentadas anteriormente (Figura 13), se puede explicar el valor de la eficacia de corriente, ya que a un potencial de electrodo de -0.49 V, no solo está ocurriendo la reacción de electrodeposición de antimonio, sino que además está sucediendo la HER. El valor de densidad de corriente aplicado, $1.250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, es ligeramente superior a la i_{lim} , es decir, al incrementar la densidad de corriente aumenta la predominancia de la HER, ya que ésta no se ve limitada por la transferencia de materia por tener 6 M de HCl en la disolución, mientras que la reducción de Sb sí está limitada por la transferencia de materia.

Por otro lado, al emplear un reactor de dos compartimentos separados por una membrana de intercambio catiónico, se descarta la posibilidad de que se produzca la redisolución del Sb depositado por la acción del Cl_2 disuelto. De esta forma, se evalúa la posibilidad de que se produzca la redisolución de Sb por el medio ácido (6 M HCl). Los datos obtenidos en la experiencia de la redisolución de Sb se han representado en la Figura 28, donde se observa que la concentración de antimonio es aproximadamente constante durante todo el ensayo, y por tanto, la redisolución del antimonio por el medio es prácticamente inexistente.

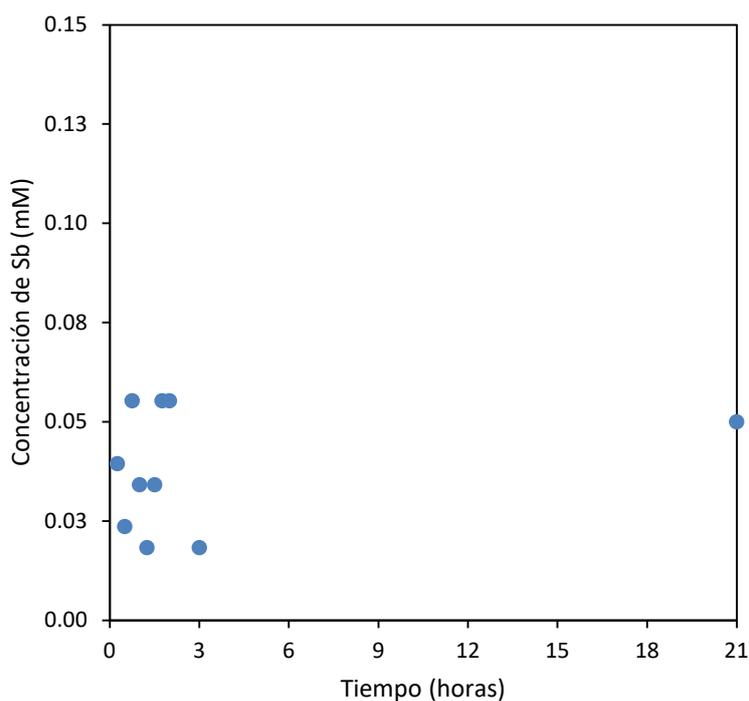


Figura 28. Evolución de la concentración de antimonio para evaluar la posibilidad de la redisolución de Sb en el medio ácido (6 M HCl).

Llegado a este punto, en la Figura 29 se comparan los valores de conversión alcanzados tras dos horas de electrodeposición, empleando un reactor electroquímico de dos compartimentos con membrana con los resultados alcanzados con un reactor de compartimento único. Se observa que, en efecto, la densidad de corriente a la que se alcanza la mayor electrodeposición es la misma en ambos casos, $1.25 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. No obstante, mediante esta representación es

posible ver, que tal vez el Cl_2 sí que tenga efecto a densidades de corriente muy altas, ya que a $2.500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ se obtiene una mayor conversión en el reactor con membrana. Exceptuando el caso de $2.500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, el reactor de compartimento único tiene mejores conversiones que el reactor de dos compartimentos con membrana.

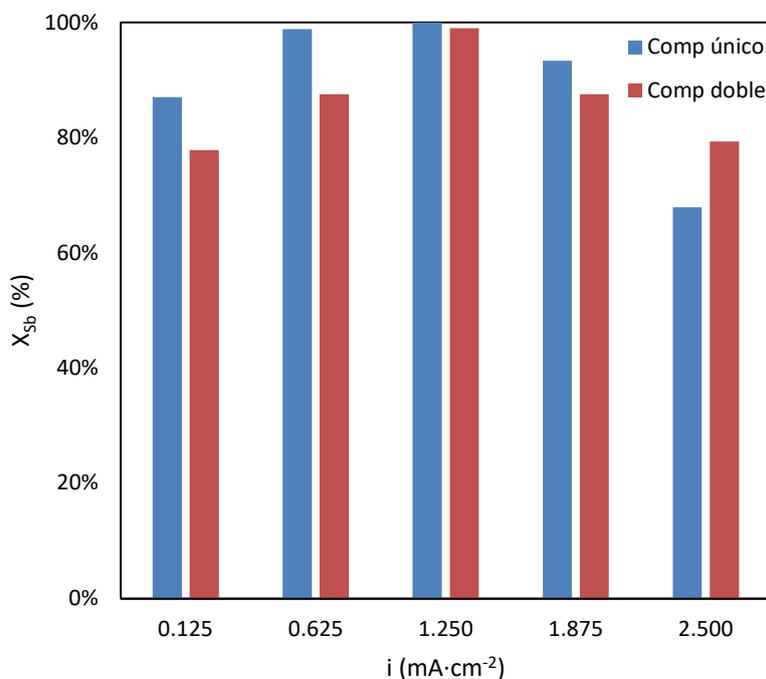


Figura 29. Conversión final de antimonio alcanzada en el reactor electroquímico de compartimento único y en el reactor electroquímico de membrana.

Por lo tanto, a través de los resultados obtenidos en este apartado y los correspondientes al reactor electroquímico de compartimento único (apartado 4.2), se ha demostrado que la reacción de formación de Cl_2 solamente es importante hasta un cierto punto, mientras que la redisolución por el medio es prácticamente inexistente. No obstante, se puede concluir que el fenómeno que más perjudica a la electrodeposición de antimonio es la generación de H_2 en el cátodo.

4.4. EFECTO DE LA AGITACIÓN SOBRE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE Sb

En el apartado 4.3 se ha comprobado que operar a densidades de corriente muy superiores a la i_{lim} no mejora el proceso de electrodeposición de antimonio. Por otro lado, en el apartado 4.2 se comprobó que, a altas velocidades de agitación, el plateau se registra a densidades de corriente superiores (en valor absoluto). Es decir, el valor de i_{lim} aumenta con la agitación (Figura 14). Por lo tanto, se va a evaluar si es posible la mejora del proceso mediante la agitación. Para determinar el efecto de la agitación sobre la electrodeposición de antimonio, se han realizado tres experiencias a velocidades de agitación de 500, 700 y 900 rpm, aplicando una densidad de corriente de $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

En la Figura 30 se presenta la evolución de la concentración relativa de antimonio (C/C_0) en función del tiempo para las distintas velocidades de agitación.

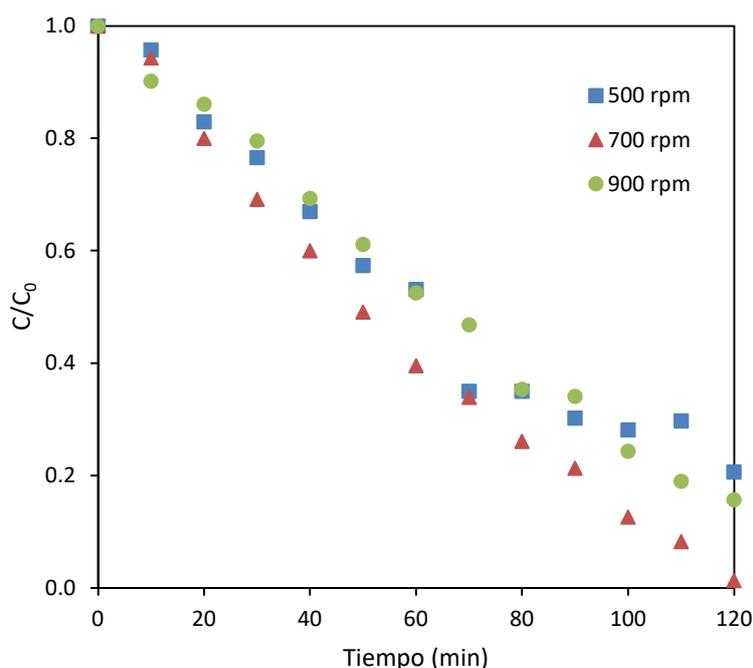


Figura 30. Evolución de la concentración de antimonio respecto a la concentración inicial a una densidad de corriente de $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para distintas velocidades de agitación.

En la Figura 30 se observa que de 500 a 700 rpm se produce una mejora en la deposición del antimonio, logrando aumentar la deposición total de antimonio de un 79.3% a un 98.7%. Por el contrario, de 700 a 900 rpm se observa una disminución en la eliminación de antimonio, ya que a 900 rpm se deposita el 84.3% del antimonio de la disolución, un 14.4% menos que a 700 rpm.

La Figura 31 representa la eficacia de corriente en función del tiempo para las diferentes velocidades de agitación. Se observa que de 500 a 700 rpm la eficacia de corriente aumenta hasta mantenerse constante, alcanzando un valor de 0.233. Sin embargo, de 700 a 900 rpm vuelve a empeorar ligeramente, logrando a 900 rpm un valor de eficacia de corriente inferior respecto a 700 rpm. Por lo tanto, los mejores valores de eficacia de corriente se consiguen a una velocidad de agitación de 700 rpm.

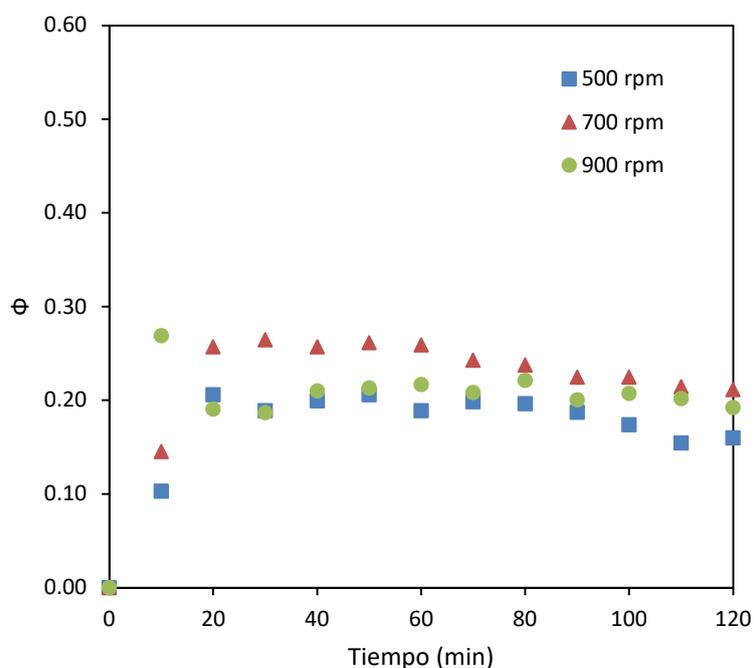


Figura 31. Evolución de la eficacia de corriente (Φ) a una densidad de corriente de $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

La Figura 32 representa el potencial de electrodo en función del tiempo para las diferentes velocidades de agitación. Se observa, que el potencial de electrodo aumenta inicialmente hasta mantenerse constante, alcanzándose el mismo valor final para cada una de las diferentes velocidades de agitación, -0.447 V . Esto es lógico debido a que la agitación no influye en el potencial de electrodo, sino que solo influye en la velocidad de reacción cuando la transferencia de materia limita el proceso de electrodeposición.

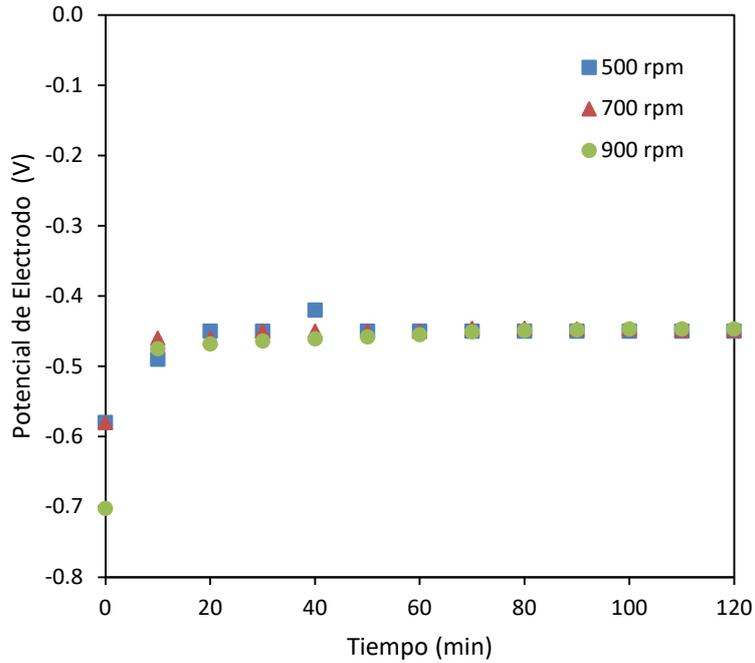


Figura 32. Evolución del potencial de electrodo a una densidad de corriente de $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para distintas velocidades de agitación.

La Figura 33 representa el consumo específico de energía en función del tiempo para las diferentes velocidades de agitación. En el caso de 500 rpm, inicialmente el consumo energético aumenta y se mantiene constante hasta los 90 minutos de ensayo, que asciende hasta alcanzar un valor final de $11.9 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$. En el caso de 700 rpm, el consumo específico de energía sufre el mismo comportamiento que a 500 rpm, manteniéndose constante hasta los 60 minutos de experiencia, momento en el cual aumenta ligeramente hasta un valor de $8.07 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$. Sin embargo, a 900 rpm, en la primera hora del ensayo el consumo se comporta del mismo modo a que a las otras velocidades de agitación, pero en la segunda parte del ensayo, se estabiliza en un valor promedio de $6.86 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$.

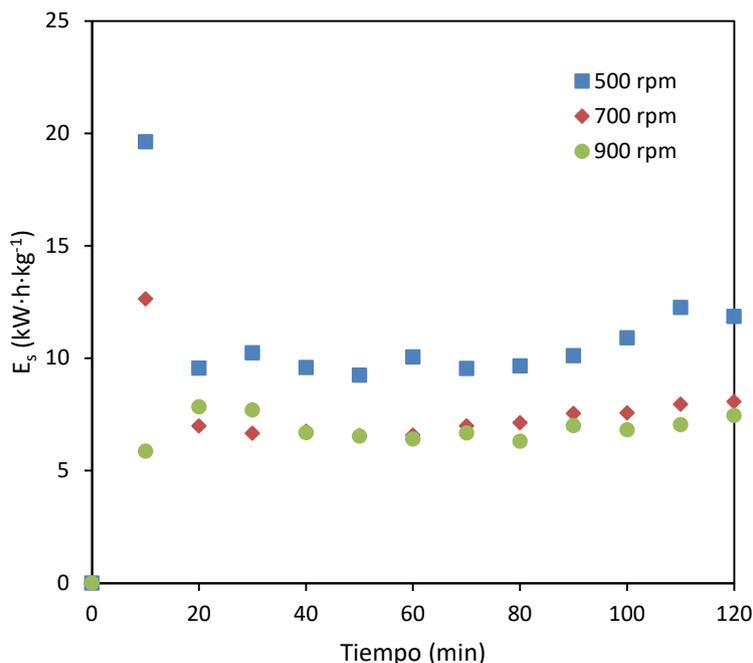


Figura 33. Evolución del consumo específico de energía a una densidad de corriente de $2.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para distintas velocidades de agitación.

Por lo tanto, de 500 a 700 rpm se logra una mejora significativa en el consumo específico de energía, ya que el consumo se reduce en $3.83 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ hasta alcanzar un valor promedio de $8.07 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$. Sin embargo, de 700 a 900 rpm se logra una mejora muy pequeña en el consumo, obteniendo un valor promedio de $6.86 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Al aumentar la transferencia de materia, se debería producir una mejora en la electrodeposición de Sb, tal y como que sucede al aumentar la agitación a 700 rpm, pero al seguir aumentando la velocidad a 900 rpm no se consigue acelerar más el proceso. Por el contrario, se aprecia una disminución de la deposición de antimonio. Esto se puede explicar a través de la Figura 13 donde se muestran las voltametrías lineales realizadas en la zona de reducción a diferentes velocidades de agitación. En esta figura se observa que al aumentar la velocidad de agitación el plateau se desplaza hacia densidades de corriente superiores (en valor absoluto), disminuyendo el potencial necesario para que aparezca la HER.

Para ver de una forma más clara en que zona de la voltametría lineal se encuentra cada una de las experiencias, se ha creado la Figura 34 que consiste en la voltametría lineal mencionada anteriormente (Figura 13) con una línea que indica el potencial de electrodo obtenido en los ensayos (-0.45 V).

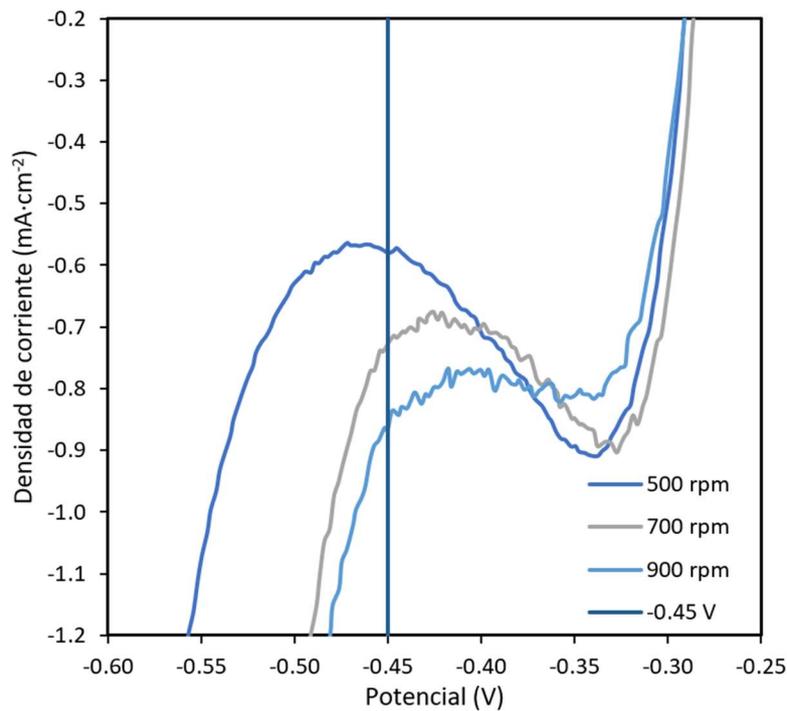


Figura 34. Voltametrías lineales obtenidas con la disolución problema en la zona de reducción a diferentes velocidades de agitación indicando con una línea el potencial de electrodo con un valor de -0.45 V.

En la Figura 34, se observa que a 500 rpm el potencial de electrodo aplicado está situado en medio del plateau, donde la densidad de corriente se corresponde con la límite. A 700 rpm el potencial de electrodo está situado casi al final del plateau, ocurriendo simultáneamente la electrodeposición de Sb y la HER, pero al alcanzar una densidad de corriente límite mayor que a 500 rpm se produce una mejora en la deposición de Sb, ya que predomina más la reacción de electrodeposición que la HER. Por último, a 900 rpm, el potencial de electrodo está situado en un punto por debajo del plateau, provocando que la HER sea mucho más predominante que en el caso de 700 rpm. Estas diferencias explicarían el empeoramiento que se produce en la electrodeposición del antimonio al aumentar la agitación hasta 900 rpm, tal como se observó en la Figura 30.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

La industria minera del cobre produce una serie de relaves que contienen impurezas de elementos pesados como antimonio. En concreto, durante el proceso de refinado del cobre, se originan unos efluentes de residuos (disoluciones ácidas con antimonio) que pueden ser tratados mediante electrodeposición, permitiendo tanto la recuperación de antimonio en forma de depósito como la reutilización de la disolución ácida empleada en el procesado del cobre.

Este Trabajo de Fin de Grado tiene como antecedente un estudio previo en el que se empleó un reactor electroquímico de compartimento único. De dicho estudio se elaboraron distintas hipótesis sobre el fenómeno más importante en la reducción de la eficacia de la electrodeposición de antimonio. Los efectos involucrados son: la reacción de evolución del hidrógeno (HER), la redisolución de antimonio por el medio y la reacción de evolución de cloro gas. Para la realización del presente trabajo se ha utilizado un reactor electroquímico de dos compartimentos separados por una membrana de intercambio catiónico, de forma que se pueda comprobar cuál de estos tres efectos tiene más peso durante la electrodeposición del antimonio. Además, se ha estudiado el efecto de la agitación en la electrodeposición de antimonio, puesto que se estima que pueda estar limitada por la transferencia de materia, debido a su baja concentración en la disolución problema.

En cuanto al efecto de la agitación, se ha podido comprobar que el aumento de la velocidad de agitación provoca que el plateau se desplace hacia densidades de corriente más altas (en valor absoluto), a la vez que se reduce el potencial de aparición de la HER. Experimentalmente se ha demostrado que, al aumentar la agitación de 500 a 700 rpm, aumenta la eficacia de corriente (con un valor de 0.233 para 700 rpm frente a un valor de 0.192 para 500 rpm) y disminuye el consumo específico de energía (con un valor de 8.07 kw·h·kg⁻¹ para 700 rpm frente a un valor de 11.90 kw·h·kg⁻¹ para 500 rpm). Por lo tanto, se logra una mejora en la electrodeposición de antimonio (depositando el 98.74% del Sb contenido en la disolución al efectuar la agitación a 700 rpm frente a una conversión de 79.3% lograda a 500 rpm). No obstante, al seguir aumentando la agitación de 700 a 900 rpm se ha observado una disminución en la deposición de antimonio (llegando a depositar el 84.3%), un descenso de la eficacia de la corriente (con un valor de 0.159) y una ligera mejora en el consumo específico de energía (con un valor de 7.46 kw·h·kg⁻¹). Por lo tanto, se concluye que los mejores resultados se pueden obtener a una velocidad de agitación de 700 rpm.

En cuanto al efecto de la redisolución del antimonio por el medio ácido (6 M HCl), se ha comprobado de forma experimental, que este efecto es prácticamente inexistente debido a que la cantidad de Sb disuelto en la disolución ácida no varía tras 21 horas de inmersión. Por lo tanto, se puede descartar como un factor que afecte al empeoramiento de la electrodeposición de Sb.

La implementación de un reactor electroquímico con membrana de intercambio catiónico, permite eliminar la reacción del cloro en el ánodo, de forma que se puede comprobar el efecto que provoca la HER. De este modo, se verifica que este reactor alcanza su máxima deposición de Sb a una densidad de corriente de $1.250 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, eliminando el 99% del Sb presente en la disolución.

Al comparar los datos del estudio del reactor electroquímico de compartimento único, se comprueba que el reactor con membrana tarda más tiempo y produce una menor cantidad de Sb depositado. Estos resultados nos han permitido comprobar que el efecto de la reacción del cloro es importante hasta cierto punto, puesto que la HER tiene mucho más peso en la electrodeposición de antimonio.

En conclusión, se ha comprobado experimentalmente el efecto positivo que produce el aumento de la agitación en la electrodeposición de antimonio. Asimismo, se demuestra que de los tres posibles efectos negativos que afectan a la deposición del Sb, el más relevante es el producido por la HER.

BIBLIOGRAFÍA

- ACOMET Metales y Minerales (26 de agosto de 2019). *Crece la importancia del antimonio en la industria de los semiconductores*. Blog Acomet Metales y Minerales. <https://www.acomet.es/index.php/our-blog/item/65-crece-la-importancia-del-antimonio-en-la-industria-de-los-semiconductores>
- Barragan, J. A., Ponce De León, C., Alemán Castro, J. R., Peregrina-Lucano, A., Gómez-Zamudio, F., y Larios-Durán, E. R. (2020). *Copper and antimony recovery from electronic waste by hydrometallurgical and electrochemical techniques*. *ACS Omega*, 5(21), 12355-12363. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01100>
- Beltrán Custodio, A. M. (2009). *Efecto de la incorporación de antimonio sobre la nanoestructura de puntos cuánticos III-V/III-V [Tesis doctoral, Universidad de Cádiz]*. RODIN. <http://hdl.handle.net/10498/18000>
- Carrillo-Abad, J., García-Gabaldón, M., y Pérez-Herranz, V. (2012). *Electrochemical recovery of zinc from the spent pickling solutions coming from hot dip galvanizing industries. Galvanostatic operation*. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(6), 5442-5456. www.electrochemsci.org
- Comisión Europea. (2020). *Modificar nuestras pautas de producción y consumo: El nuevo Plan de acción para la economía circular muestra el camino hacia una economía competitiva y climáticamente neutra de consumidores empoderados*. Comité Económico y Social Europeo, 1. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/es/ip_20_420
- Dupont, D., Arnout, S., Jones, P. T., y Binnemans, K. (2016). *Antimony recovery from end-of-life products and industrial process residues: a critical review*. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2(1), 79-103. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0043-y>
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., y Dempsey, J. L. (2018). *A practical beginner's guide to cyclic voltammetry*. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197-206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- European Commission, Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs, Blengini, G., El Latunussa, C., Eynard, U. (2020). *Study on the EU's list of critical raw materials (2020) : executive summary*, Publications Office. <https://data.europa.eu/doi/10.2873/24089>
- Flores B., E. (1995). *Voltametría cíclica: la espectroscopía electroquímica. Parte I*. *Revista De Química*, 9(2), 165-172.
- Herath, I., Vithanage, M., y Bundschuh, J. (2017). *Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport*. *Environmental Pollution*, 223, 545-559. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.01.057>

- Multani, R. S., Feldmann, T., y Demopoulos, G. P. (2016). *Antimony in the metallurgical industry: A review of its chemistry and environmental stabilization options. Hydrometallurgy*, 164(C), 141-153. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.014>
- Muñoz Portero, M. J. (2016). *Extracción de metales por pirometalurgia: Procesamiento de hierro, acero, cobre y aluminio. Universitat Politècnica de València.*
- Naciones Unidas. (2014). *Objetivos de Desarrollo Sostenible. https://doi.org/10.1128/AAC.03728-14*
- Ortíz, R., Martínez, Y., y Hernández, R. (2006). *Técnicas electroanalíticas. Parte II.*
- Ríos Castro, A. (2012). *Espectroscopia de absorción atómica. Técnicas espectroscópicas en química analítica. (Vol. 2, pp. 15–94). Síntesis.*
- Riveros, P. A., Dutrizac, J. E., y Lastra, R. (2008). *A study of the ion exchange removal of antimony (III) and antimony (V) from copper electrolytes. Canadian Metallurgical Quarterly*, 47(3), 307-316. <https://doi.org/10.1179/cmqr.2008.47.3.307>
- Skoog, Douglas A., Holler, F. James, Crouch, Stanley R. (2008). *Principios de análisis instrumental. Sexta edición. Cengage Learning.*
- Schlesinger, M. E., King, M. J., Sole, K. C., y Davenport, W. G. (2011). *Extractive metallurgy of copper. Quinta edición. Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096789-9.10025-3.*
- Ximénez Herráiz, L. (1980). *Espectroscopia de absorción atómica. Volumen I: Introducción. Publicaciones Analíticas.*

PRESUPUESTO

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Listado de precios simples.....	2
Tabla 2. Cuadro de precios de equipos.	3
Tabla 3. Cuadro de precios de análisis y caracterización.	4
Tabla 4. Cuadro de precios de materiales e instrumentación.	4
Tabla 5. Cuadro de precios de reactivos y compuestos.....	5
Tabla 6. Cuadro de precios de mano de obra.	5
Tabla 7. Presupuesto de Ejecución Material.....	6
Tabla 8. Presupuesto de Ejecución por Contrata y Presupuesto Base Licitación.	6

PRESUPUESTO

La evaluación del presupuesto determina la inversión necesaria para la realización del presente Trabajo de Fin de Grado. En el presupuesto se exponen los cuadros de precios que recogen los distintos elementos presupuestados.

En este trabajo, los cuadros de precios se dividen en cinco grupos: los equipos y licencias de programas utilizados, el uso del equipo de análisis y caracterización, los materiales e instrumentación utilizados, los reactivos y compuestos empleados y la mano de obra.

Los cuadros de precios determinan el presupuesto parcial como producto de la medición y el precio unitario. A partir de la suma de los presupuestos parciales de cada elemento presupuestado se determinará el Presupuesto de Ejecución Material (PEM). Tras el cálculo del PEM del proyecto, se obtendrá el Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC). Además, este proyecto se lleva a cabo en una universidad pública, por lo que se trata de un proyecto de iniciativa pública y por tanto no existe beneficio industrial. Por último, se determinará el Presupuesto Base Licitación (PBL) del Trabajo de Fin de Grado.

En la elaboración del presupuesto se han tenido en cuenta las siguientes consideraciones:

- Los precios de los equipos de laboratorio y material se han obtenido a partir de los siguientes sitios web: Fuelcellstore, Laballey, Fishersci, Electronica Embajadores, Mastech Power Supply y PanReac (ITW Reagents).
- El precio unitario de la mano de obra del estudiante de Ingeniería Química es de 10 €/h.
- El precio unitario (que incluye tanto la asistencia en el laboratorio como las revisiones y correcciones del Trabajo de Fin de Grado) del tutor y cotutor es de 40 €/h.
- Se considera que el agua destilada empleada para las disoluciones ha sido adquirida.
- En el precio del equipo se incluye la licencia del programa de adquisición de datos.
- La manipulación de datos y la redacción del trabajo se ha llevado a cabo empleando productos de MS Office. El precio unitario se ha obtenido como la ponderación por horas del precio anual de la licencia (99 €/año, considerando que un año tiene 365 días y 24 horas).
- El precio unitario de los equipos empleados se ha estimado como una amortización del precio de adquisición durante una vida útil de 5 años, con 200 días laborales en un año y un uso de 6 horas diarias.
- Se ha considerado un porcentaje de IVA del 21%.
- Los gastos generales correspondientes a la energía empleada, agua y otros suministros son de un 13% del presupuesto de ejecución por contrata.

1. LISTADO DE PRECIOS SIMPLES

En la Tabla 1, se presenta el conjunto de precios de todos los equipos, materiales, reactivos y mano de obra necesarios para la realización del presupuesto.

Tabla 1. Listado de precios simples.

Listado de precios				
Código	Unidad (ud)	Descripción	Precio total (€)	Precio unitario (€/ud)
Equipos				
E1	h	AUTOLAB	16728.60	2.79
E2	h	Ordenador portatil	1200.00	0.20
E3	ud	Celdas de vidrio	-	200.00
E4	cm ²	Membrana Nafion 117	37.00	0.37
E5	h	Electrodo de referencia	218.00	0.04
E6	h	Licencia Office 365	99.00	0.02
E7	h	Balanza de precisión	1973.45	0.33
E8	h	Fuente de alimentación	90.00	0.02
E9	h	Agitador	229.90	0.04
E10	ud	Imán de agitación	9.00	4.50
Análisis y caracterización				
EQ1	h	Uso equipo de absorción atómica	-	44.62
Materiales e instrumentación				
Mat1	ud	Pipeta automática 500 µL	-	402.70
Mat2	ud	Puntas de plástico azul para pipetas automáticas 0.1-1 mL	61.10	0.61
Mat3	cm ²	Electrodo de cobre	55.02	2.20
Mat4	cm ²	Electrodo de titanio (DSA)	59.18	1.18
Mat5	ud	Multímetro	-	24.10
Mat6	ud	Soporte universal de laboratorio	-	34.05
Mat7	ud	Pinzas de sujeción	-	18.85
Mat8	ud	Matraz aforado 0.01 L	-	40.35
Mat9	ud	Matraz aforado 0.25 L	-	39.30
Mat10	ud	Matraz aforado 0.50 L	-	52.40
Mat11	L	Agua destilada	-	0.38
Mat12	ud	Cables de laboratorio	17.00	2.83
Mat13	ud	Frascos de vidrio	66.35	0.52
Mat14	ud	Pipeta Pasteur	16.60	0.03
Mat15	ud	Lija fina (grano 4000)	-	7.97
Mat16	ud	Lija gruesa (grano 500)	-	4.67

Estudio de la recuperación de antimonio presente en efluentes generados en el electro-refinado de cobre mediante un reactor electroquímico de membrana

Tabla 1. Listado de precios simples (continuación).

Listado de precios				
Código	Unidad (ud)	Descripción	Precio total (€)	Precio unitario (€/ud)
Reactivos y compuestos				
COMP 1	L	Ácido clorhídrico 12 M	-	88.00
COMP 2	L	Ácido sulfúrico 37 %	-	26.90
COMP 3	kg	Óxido de antimonio (III)	-	317.20
Mano de obra				
MO1	h	Graduado en Ingeniería Química	-	10.00
MO2	h	Tutor trabajo académico	-	40.00
MO3	h	Cotutor trabajo académico	-	40.00
MO4	h	Directora experimental	-	40.00

2. CUADRO DE PRECIOS DE EQUIPOS

Tabla 2. Cuadro de precios de equipos.

Equipos						
Ref.	Unidad (ud)	Descripción	Coste (€/ud)	Medición (ud)	Importe (€)	Subtotal (€)
E1	h	AUTOLAB	2.79	2.00	5.58	
E2	h	Ordenador portátil	0.20	250.00	50.00	
E3	ud	Celdas de vidrio	200.00	2.00	400.00	
E4	cm ²	Membrana Nafion 117	0.37	38.48	14.24	
E5	h	Electrodo de referencia	0.04	24.00	0.87	
E6	h	Licencia Office 365	0.02	250.00	4.13	
E7	h	Balanza de precisión	0.33	1.00	0.33	
E8	h	Fuente de alimentación	0.02	18.00	0.27	
E9	h	Agitador	0.04	18.00	0.69	
E10	ud	Imán de agitación	4.50	2.00	9.00	
						485.10

Total equipos: 485.10 €

El coste total de los equipos asciende a un total de: **CUATROCIENTOS OCHENTA Y CINCO EUROS CON DIEZ CÉNTIMOS.**

3. CUADRO DE PRECIOS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN

Tabla 3. Cuadro de precios de análisis y caracterización.

Análisis y caracterización						
Ref.	Unidad (ud)	Descripción	Coste (€/ud)	Medición (ud)	Importe (€)	Subtotal (€)
EQ1	h	Uso equipo de absorción atómica	44.62	6.00	267.72	
						267.72

Total análisis y caracterización: 267.72 €

El coste total de análisis y caracterización asciende a un total de: **DOSCIENTOS SESENTA Y SIETE EUROS CON SETENTA Y DOS CÉNTIMOS.**

4. CUADRO DE PRECIOS DE MATERIALES E INSTRUMENTACIÓN

Tabla 4. Cuadro de precios de materiales e instrumentación.

Materiales e instrumentación						
Ref.	Unidad (ud)	Descripción	Coste (€/ud)	Medición (ud)	Importe (€)	Subtotal (€)
Mat1	ud	Pipeta automática 500 µL	402.70	1.00	402.70	
Mat2	ud	Puntas de plástico azul para pipetas automáticas 0.1-1 mL	0.61	12.00	7.33	
Mat3	cm ²	Electrodo de cobre	2.20	20.00	44.02	
Mat4	cm ²	Electrodo de titanio (DSA)	1.18	20.00	23.67	
Mat5	ud	Multímetro	24.10	2.00	48.20	
Mat6	ud	Soporte universal de laboratorio	34.05	2.00	68.10	
Mat7	ud	Pinzas de sujeción	18.85	3.00	56.55	
Mat8	ud	Matraz aforado 10 mL	40.35	1.00	40.35	
Mat9	ud	Matraz aforado 250 mL	39.30	1.00	39.30	
Mat10	ud	Matraz aforado 500 mL	52.40	1.00	52.40	
Mat11	L	Agua destilada	0.38	30.00	11.40	
Mat12	ud	Cables laboratorio	2.83	5.00	14.17	
Mat13	ud	Frascos de vidrio	0.52	13.00	6.79	
Mat14	ud	Pipeta Pasteur	0.03	12.00	0.40	
Mat15	ud	Lija fina (grano 4000)	7.97	1.00	7.97	
Mat16	ud	Lija gruesa (grano 500)	4.67	1.00	4.67	
						828.02

Total materiales e instrumentación: 828.02 €

El coste total de materiales e instrumentación asciende a un total de: **OCHOCIENTOS VEINTIOCHO EUROS CON DOS CÉNTIMOS.**

5. CUADRO DE PRECIOS DE REACTIVOS Y COMPUESTOS

Tabla 5. Cuadro de precios de reactivos y compuestos.

Reactivos y compuestos						
Ref.	Unidad (ud)	Descripción	Coste (€/ud)	Medición (ud)	Importe (€)	Subtotal (€)
COMP1	L	Ácido clorhídrico 12 M	88.00	2.50	220.00	
COMP2	L	Ácido sulfúrico 37 %	26.90	1.00	26.90	
COMP3	g	Óxido de antimonio (III)	0.32	0.75	0.24	
						247.14

Total de reactivos y compuestos: 247.14 €

El coste total de reactivos y compuestos asciende a un total de: **DOSCIENTOS CUARENTA Y SIETE EUROS CON CATORCE CÉNTIMOS.**

6. CUADRO DE PRECIOS DE MANO DE OBRA

Tabla 6. Cuadro de precios de mano de obra.

Mano de obra						
Ref.	Unidad (ud)	Descripción	Coste (€/ud)	Medición (ud)	Importe (€)	Subtotal (€)
MO1	h	Graduado en Ingeniería Química	10.00	250.00	2500.00	
MO2	h	Tutor trabajo académico	40.00	80.00	3200.00	
MO3	h	Cotutor trabajo académico	40.00	15.00	600.00	
MO4	h	Directora experimental	40.00	80.00	3200.00	
						9500.00

Total mano de obra: 9500€

El coste total de la mano de obra asciende a un total de: **NUEVE MIL QUINIENTOS EUROS.**

7. PRESUPUESTO DE EJECUCIÓN MATERIAL Y PRESUPUESTO BASE LICITACIÓN

El Presupuesto de Ejecución Material (PEM) se determina como la suma de los presupuestos parciales, como se observa en la Tabla 7.

Tabla 7. Presupuesto de Ejecución Material.

Total equipos (€)	485.10
Total análisis y caracterización (€)	267.72
Total materiales e instrumentación (€)	828.02
Total reactivos y compuestos (€)	247.14
Total mano de obra (€)	9500.00
PEM (€)	11327.97

El Presupuesto de Ejecución Material del Trabajo de Fin de Grado asciende a un total de: **ONCE MIL TRESCIENTOS VEINTISIETE EUROS CON NOVENTA Y SIETE CÉNTIMOS.**

A partir del PEM se determinan los gastos generales como un porcentaje previamente establecido. Con los gastos generales y el PEM se determina el Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC). El IVA se calcula a partir del PEC y de la suma de estos dos se obtiene el Presupuesto Base de Licitación (PBL). Todos estos cálculos se recogen en la Tabla 8.

Tabla 8. Presupuesto de Ejecución por Contrata y Presupuesto Base Licitación.

PEM (€)	11327.97
13% Gastos generales (€)	1472.64
PEC = PEM + Gastos generales (€)	12800.61
21 % IVA (€)	2688.13
PBL (€)	15488.74

El Presupuesto Base de Licitación del Trabajo de Fin de Grado asciende a un total de: **QUINCE MIL CUATROCIENTOS OCHENTA Y OCHO EUROS CON SETENTA Y CUATRO CÉNTIMOS.**

8. BIBLIOGRAFÍA

Electronica Embajadores (2022). Disponible en: <https://www.electronicaembajadores.com/es> (Accedido: 20 de junio de 2022).

Fisher Scientific (2022). Disponible en: <https://www.fishersci.es/es/es/home.html> (Accedido: 20 de junio de 2022).

ITW Reagents (2022) PanReac AppliChem. Disponible en: <https://www.itwreagents.com/iberia/es/home> (Accedido: 20 de junio de 2022).

Lab Alley Essential Chemicals (2022). Disponible en: <https://es.laballey.com/> (Accedido: 20 de junio de 2022).

Mastech Power Supply (2022). Disponible en: <https://mastechpowersupply.com/> (Accedido: 20 de junio de 2022).

PCE Iberica S.L. Instrumentación (2022). Disponible en: <https://www.pce-instruments.com/espanol/> (Accedido: 20 de junio de 2022).