

# Separación electrodiálítica de Cu(II) y As(V) en electrolitos ácidos\*

J. P. Ibáñez\*\*, J. Ipinza\*\* y L. Cifuentes\*\*\*

## Resumen

Se investigó el uso de la electrodiálisis para separar cobre y arsénico desde soluciones ácidas a temperatura ambiente. Se estudió el efecto de la densidad de corriente y grado de acidez del electrolito en la separación a través de experimentos en celda *batch* de 5 compartimientos durante 3 h. Los parámetros cinéticos indican que la velocidad de transporte de Cu(II) fue de 0,75 mol/h/m<sup>2</sup> y de As(V) fue de 0,002 mol/h/m<sup>2</sup> a una densidad de corriente de 225 A/m<sup>2</sup>. Se logró obtener una eficiente separación de Cu(II) y As(V), con la generación de una solución concentrada de cobre sin presencia de arsénico, lo cual fue independiente del grado de acidez de la operación y de la densidad de corriente. El efecto de la distribución de las especies iónicas de As(V) con el pH también se discute.

## Palabras clave

Electrodiálisis. Separación. Cobre. Arsénico. Electrolito ácido. Distribución de las especies iónicas. Velocidades de transporte.

## Electrodialytic separation of Cu(II) and As(V) in acidic electrolytes

### Abstract

The separation of copper and arsenic from acidic electrolytes by electro dialysis was investigated at room temperature. The effect of current density and pH was studied in a batch cell during 3 hours. The kinetic parameters showed that Cu(II) transport rate was 0.75 mol/m<sup>2</sup>/h and the As(V) transport rate was 0.002 mol/m<sup>2</sup>/h. An efficient separation between Cu(II) and As(V) was achieved; generating a concentrated solution of copper with no arsenic, which was obtained independently of the electrolyte acidity and current density used. The effect of the arsenic speciation with pH is discussed as well.

### Keywords

Electrodialysis. Separation. Copper. Arsenic. Acidic electrolyte. Speciation. Transport rate.

## 1. INTRODUCCIÓN

La electrodiálisis es una técnica moderna de amplio uso en una variedad de procesos productivos. Esta técnica permite transportar, separar y concentrar iones según su carga mediante el empleo de membranas iónico-selectivas bajo la acción de un campo eléctrico.

El proceso está basado en la transferencia másica selectiva de un electrolito a través de una membrana de intercambio iónico. Esta, es esencialmente una ma-

triz polimérica con grupos electronegativos o electropositivos fijos. Una membrana que contiene grupos electronegativos es del tipo catiónica. Las cargas negativas de estas membranas deben estar equilibradas por contra-iones de carga positiva, los cuales no están firmemente adheridos y son capaces de transferirse fácilmente de la región de un grupo fijo a otra. Por lo tanto, esta membrana es capaz de transmitir una corriente eléctrica en la forma de un flujo de cationes. Una membrana aniónica se comporta de la misma forma

\* Trabajo recibido el día 30 de agosto de 2005 y aceptado en su forma final el día 3 de abril de 2006.

\*\* Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Arturo Prat, Avda. Arturo Prat 2120, Iquique, Chile.

\*\*\* Departamento de Ingeniería de Minas, Universidad de Chile, Avda. Tupper 2069, Santiago, Chile.

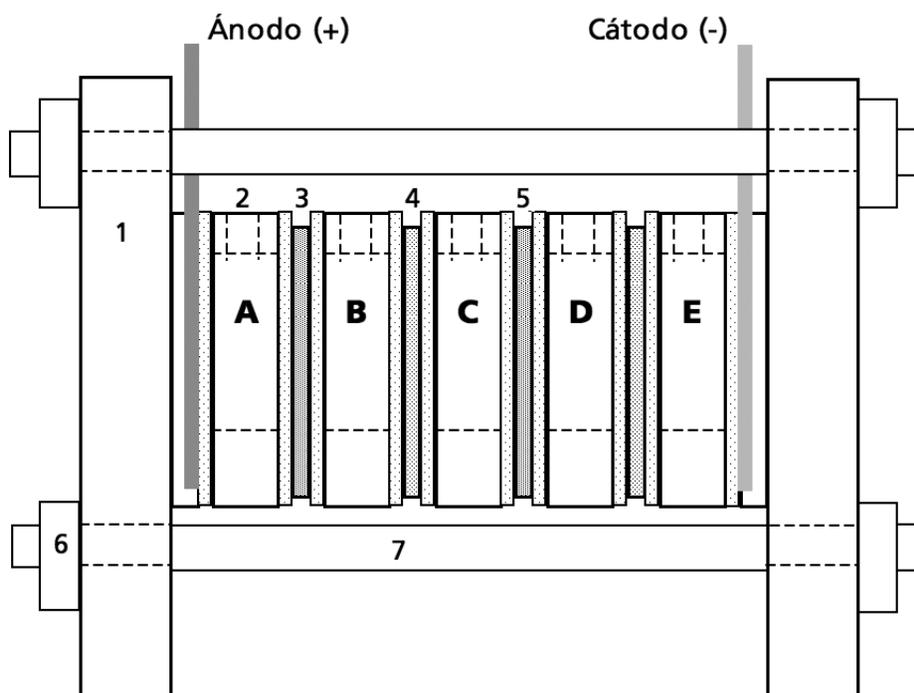
pero transportará aniones. Si se aplica un campo eléctrico ortogonal a las membranas, los cationes en el electrolito se moverán hacia el cátodo, mientras que los aniones lo harán hacia el ánodo.

Las técnicas electrodiálíticas presentan una amplia variedad de aplicaciones en diversos campos, en los que se incluyen la industria química y de alimentos<sup>[1]</sup>, la recuperación de agua y metales en la industria de electroplateado<sup>[2 y 3]</sup> y la separación y concentración de metales y contaminantes en hidrometalurgia<sup>[4]</sup>. A modo de ejemplo, la electrodiálisis se utiliza en el tratamiento de efluentes de plantas de electroobtención de zinc<sup>[5]</sup>, desde los cuales se ha removido cloruro, fluoruro, talio, sodio y potasio<sup>[6]</sup>. Además, se ha descrito el uso de esta tecnología en el procesamiento de wolframio, en la cual se ha convertido poliwolframato de amonio a metawolframato de amonio<sup>[7]</sup>. También, se ha descrito la conversión de wolframato de sodio a ácido wolfrámico<sup>[8]</sup> recuperando, además, un licor fuertemente cáustico que es reciclado a la etapa de lixiviación del mineral de wolframio. También, se ha utilizado en la recuperación de níquel y cobre desde distintos tipos de efluentes<sup>[5 y 9-11]</sup>. Además, se ha indicado que esta tecnología puede utilizarse para la purificación del trióxido de molib-

deno de grado técnico, en el cual la mayoría de las impurezas son del tipo catiónicas<sup>[12-14]</sup>. La electrodiálisis se está transformando en una tecnología de creciente interés para su aplicación a electrolitos cúpricos de características similares a las encontradas en electroobtención y electrorefinación<sup>[15-17]</sup>.

La principal impureza de control en el proceso de electrorefinación de cobre es el arsénico, por lo cual es práctica habitual efectuar purgas controladas de electrolito a fin de que el contenido de este metaloide no supere los 4 g/l. Esta purga puede ser tratada para recuperar el cobre contenido en ella o, alternativamente, se diluye a un cuarto y se envía a un proceso de lixiviación<sup>[18-20]</sup>. En este último caso, se producen importantes pérdidas económicas asociadas al reprocesamiento del cobre, pérdida de una fracción no despreciable de éste, pérdidas de ácido sulfúrico y un significativo consumo de agua. Por lo tanto, evaluar tecnologías alternativas que permitan tratar dichas purgas resulta importante para la industria extractiva del cobre.

En este trabajo se entregan y discuten resultados de la aplicación de la electrodiálisis a electrolitos sintéticos de Cu(II), As(V) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, cuyas concentraciones corresponden a las encontradas en los electrolitos purgados en la electrorefinación del cobre.



**Figura 1.** Representación esquemática de una celda *batch* de electrodiálisis. Componentes: cuerpo de soporte y porta electrodos (1), sección modular (2), sellos de goma (3), membranas aniónicas (4), membranas catiónicas (5), tuercas de acero inoxidable (6), pernos tipo espárrago de acero inoxidable (7). Compartimentos: anolito (A), aniónico (B), trabajo (C), catiónico (D) y catolito (E).

*Figure 1. Schematic representation of the electrolytic batch cell, Components: Main body and electrode holders (1), modular sections (2), rubber seals (3), anion membranes (4), cation membranes (5), stainless steel nuts (6) and stainless steel bars (7). Solution compartments: Anolyte (A), anion concentrate (B), working (C), cation concentrate (D) and catholyte (E).*

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se evaluó el efecto de la densidad de corriente (150 y 225 A/m<sup>2</sup>) y el pH del electrolito de trabajo ( $\approx 0,6$  y  $\approx 2,8$ ) en la separación de Cu(II) y As(V) a temperatura ambiente ( $26 \pm 1$  °C), durante 3 h. El electrolito consistió en 10 g/l de Cu(II), mediante disolución de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, 1 g/l de As(V), a partir de la disolución de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y 50 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para pH  $\approx 0,6$ . Este electrolito representa las concentraciones de las especies de interés de un electrolito de electrorefinación de cobre diluido a un cuarto. Para ajustar el pH del electrolito a 2,8 se usó 50 g/l de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en lugar de ácido sulfúrico.

La celda de electrodialísis se encuentra esquematizada en la figura 1. Los módulos del cuerpo de la celda se asemejan a bastidores de 7×7 cm<sup>2</sup> y 1 cm de espesor que, al ser montados, presionan la membrana por todo el contorno evitando el pandeo de éstas. Con esto, se evitan variaciones en el volumen de la solución y se mantiene constante, en 36 cm<sup>3</sup>, el área de las membranas expuesta al electrolito. Se usaron sellos de goma de 1,5 mm de espesor, entre la membrana y la unidad de acrílico. El diseño de esta celda permite variar simultáneamente el número de compartimientos y la disposición de las membranas en ella. Cada módulo tiene una perforación de 2 cm × 0,7 cm en la parte superior para el llenado y vaciado de las soluciones. A los módulos que forman los compartimientos del anolito y catolito se les realizaron perforaciones adicionales en la parte superior a fin de facilitar la evacuación de los gases generados en el transcurso de la electrodialísis. Los módulos, sellos y membranas quedan fijos junto a los portaelectrodos

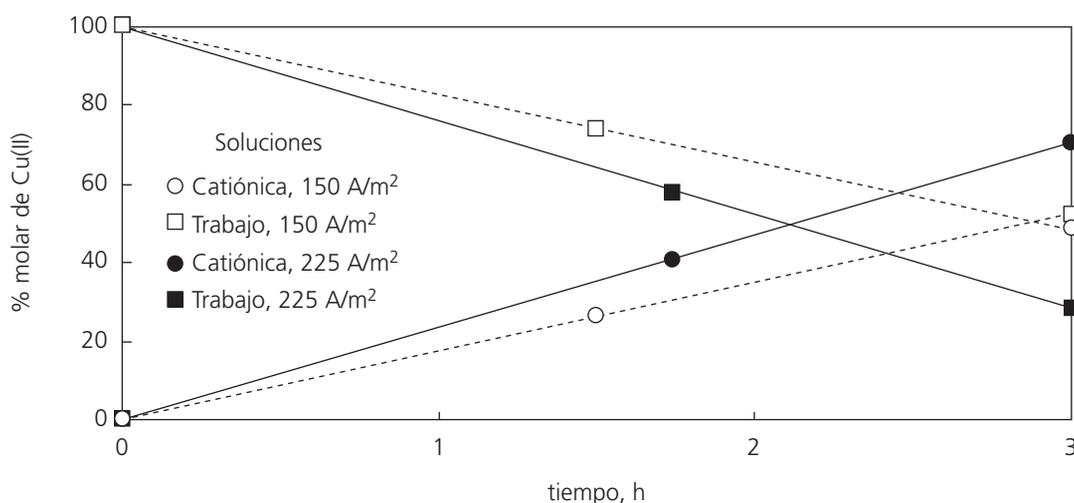
por medio de 6 pernos tipo espárrago, ubicados en la zona periférica lateral e inferior de la celda. Estos, están en contacto sólo con los portaelectrodos.

El cátodo empleado fue una plancha de acero 316-L de 2 mm de espesor, la cual no presenta problemas de corrosión. Como ánodo se usó una plancha de plomo de 2 mm de espesor recubierta con sulfato de cobalto (solución de 150 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con 0,1 g/l de cobalto durante 1 h a 50 A/m<sup>2</sup>), para mejorar su resistencia a la corrosión. El área de los electrodos fue de 6×6 cm<sup>2</sup>.

Las membranas empleadas correspondieron a la catiónica Ionac MC-3470, en tanto que la aniónica fue la Ionac MA-7500, ambas de Sybron (USA) [21]. Las membranas fueron acondicionadas en ácido sulfúrico (solución de 50 g/l) durante 24 h antes de ser empleadas a fin de intercambiar los iones de Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup>, presentes en las membranas al momento de ser recibidas, por H<sup>+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, respectivamente. El área de las membranas es de 36 cm<sup>2</sup> y la separación entre ellas es de 1,3 cm y cada compartimiento tiene un volumen de 46,8 ml.

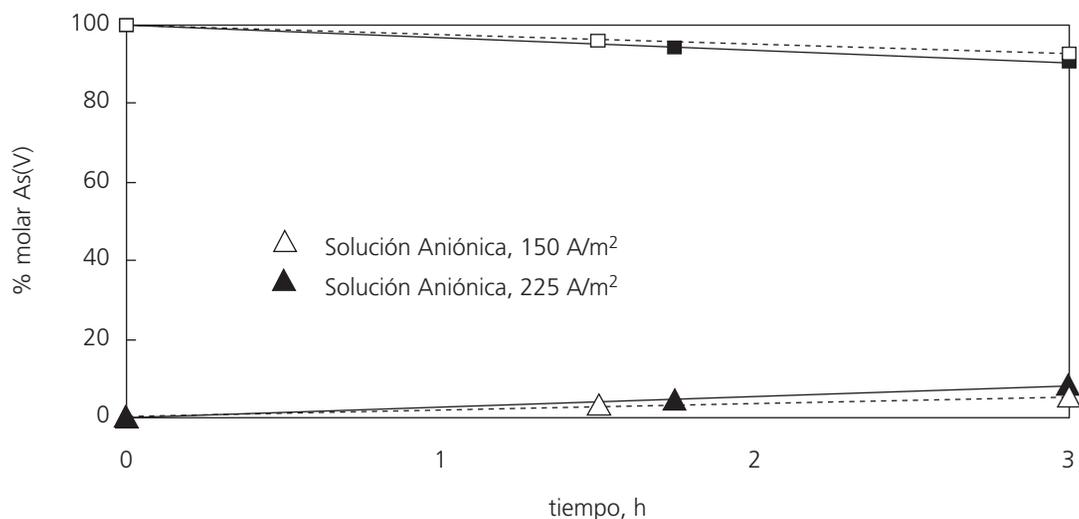
La energía se suministró por medio de un generador de corriente continua de -3 a +3 A y un voltaje de celda máximo de 30 V, con indicación análoga y simultánea de corriente y voltaje. La intensidad de corriente y la diferencia de potencial de la celda están monitorizadas, continuamente, durante los experimentos.

Una vez que la celda ha sido ensamblada, se procede al llenado de cada compartimiento con las soluciones respectivas. El compartimiento C se llena con electrolito de trabajo; en los otros 4 compartimientos se emplea una solución con 50 g/l de ácido sulfúrico. En experimentos previos<sup>[17]</sup> se determinó que, con



**Figura 2.** Porcentaje molar de Cu(II) transportado desde el electrolito de trabajo (10 g/l de Cu (II), 1 g/l de As (V) y 50 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) en función del tiempo a 150 y 225 A/m<sup>2</sup>.

Figure 2. Molar Percentage of Cu(II) transported from the working electrolyte (10 g/l Cu(II), 1 g/l As (V) and 50 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) as function of time at 150 and 225 A/m<sup>2</sup>.



**Figura 3.** Porcentaje molar de As(V) transportado desde el electrolito de trabajo (10 g/l de Cu(II), 1 g/l de As (V), y 50 g/l de  $H_2SO_4$ ) en función del tiempo a 150 y 225  $A/m^2$ .

Figure 3. Molar percentage of As(V) transported from the working electrolyte (10 g/l Cu(II), 1 g/l As (V) and 50 g/l  $H_2SO_4$ ) as function of time at 150 and 225  $A/m^2$ .

un tiempo de aproximadamente 3,2 h, se produce la polarización por concentración. Por lo que la duración de los experimentos se fijó en 3 h. Finalmente, a tiempo cero, se conecta el generador de corriente continua a la densidad de corriente deseada. Al finalizar la electrodiálisis las soluciones de trabajo, aniónicas y catiónicas son colectadas y analizadas por cobre y arsénico mediante absorción atómica.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados experimentales obtenidos a  $pH \approx 0,6$  se encuentran resumidos en las figuras 2 y 3, para el transporte de Cu(II) y As(V), respectivamente, a las densidades de corriente investigadas. Las líneas de pendiente negativa indican la disminución del contenido del ion en la solución de trabajo, mientras que las curvas de pendiente positiva indican el incremento de Cu(II) en el compartimiento catiónico y de As(V) en el aniónico.

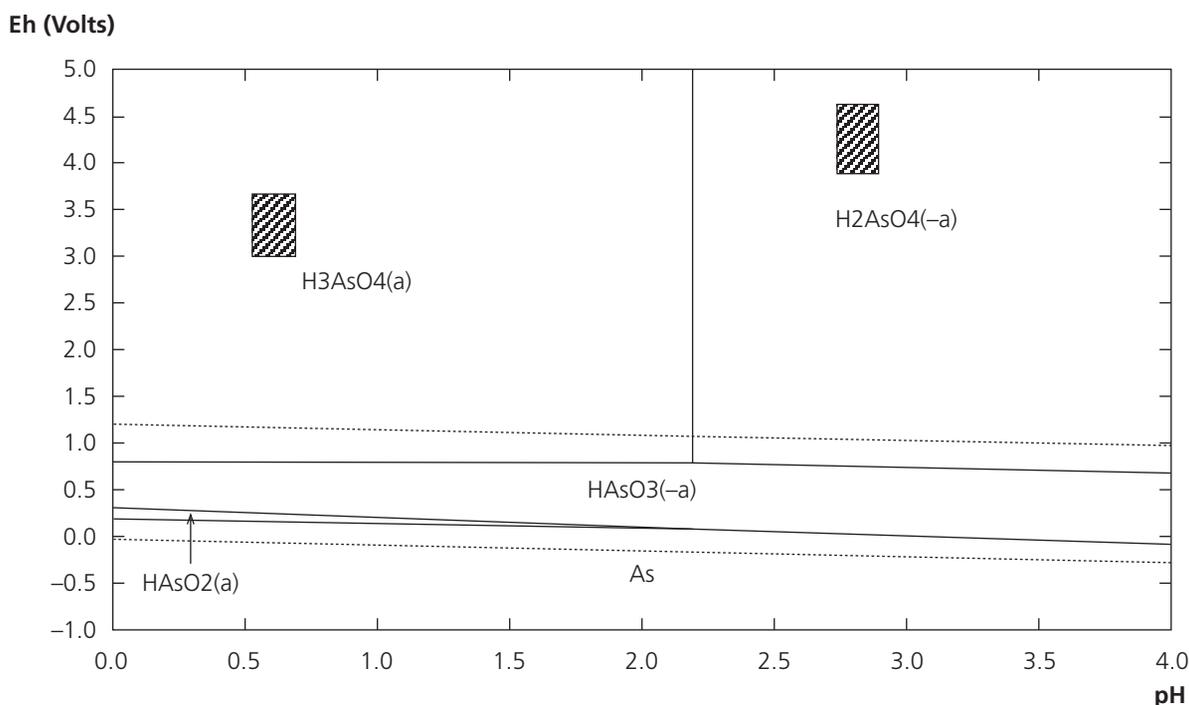
La figura 2 muestra un transporte lineal de cobre a través de la membrana catiónica hacia el compartimiento de concentrado catiónico. Este comportamiento se mantiene a ambos valores de densidad de corriente. Además, es posible observar una disminución, del orden de 30 %, en el valor de  $t_{50}$  (tiempo al cual se ha transportado el 50 % del Cu(II)) al disminuir la densidad de corriente de 225 a 150  $A/m^2$ . El transporte catiónico de Cu(II) alcanzó alrededor de un 70 % en 3 h, a 225  $A/m^2$ , valor que cae a alrededor de un 50 % cuando se emplean 150  $A/m^2$ . La velocidad de transporte de Cu(II) a través de la membrana catión-selec-

tiva se calculó en 0,5 y 0,75  $mol/h/m^2$  para las densidades de corriente de 150 y 225  $A/m^2$ , respectivamente. Es importante hacer notar que la disminución de la intensidad de corriente aplicada produce una disminución de la misma magnitud en la velocidad de transporte.

La figura 3 muestra que a  $pH \approx 0,6$  existe un pequeño transporte aniónico lineal de As(V), inferior a un 10 %, que no se ve seriamente disminuido por la disminución de la densidad de corriente. Se puede indicar que la velocidad de transporte a través de la membrana aniónica es del orden de 2  $mmol/h/m^2$ .

La pequeña cantidad de As(V) transportado no debe ser atribuida a incapacidad de la membrana aniónica para transportarlo, sino que responde a la distribución de las diferentes especies iónicas del As(V).

La figura 4, muestra el diagrama de Eh-pH [22] del As(V) a 26 °C y una concentración de 0,013  $m$  de As(V). Los rectángulos oscurecidos indican las condiciones a las cuales se realizaron los experimentos. Esta figura, muestra que la especie predominante a un pH inferior a aproximadamente 2,2 corresponde a ácido arsénico. En tanto que a valores de pH mayores, la especie predominante es el anión  $H_2AsO_4^-$ . Por lo tanto, el pequeño transporte de As(V) observado cuando el sistema opera con 50 g/l de  $H_2SO_4$  ( $pH \approx 0,6$ ) se debe a la pequeña fracción de éste que está como anión, la cual no supera el 3 % [16 y 23]. Por consiguiente y además, se puede indicar que no existe transporte de la especie neutra de As(V). Al aumentar el pH del electrolito de trabajo a  $\approx 2,8$  el anión de As(V) predominará, aumentando hasta aproximadamente un



**Figura 4.** Diagrama Eh-pH, mostrando la distribución de especies de As(V), generado con el software HSC Chemistry [22]. Secciones achuradas muestran las condiciones experimentales de la electrodiálisis.

Figure 4. Eh-pH diagram of As(V) speciation, generated by the software HSC Chemistry [22]. Painted areas shown the electrodiálisis experimental conditions.

75 % [16 y 23], con lo cual se aumenta la velocidad de transporte a un valor del orden de 25 mmol/h/m<sup>2</sup> a 225 A/m<sup>2</sup>, mientras que para una densidad de corriente de 150 A/m<sup>2</sup> la velocidad de transporte alcanza un valor de aproximadamente 19 mmol/h/m<sup>2</sup>. En consecuencia, se espera que la separación del electrolito de trabajo sea más efectiva a valores de pH en que se favorezca una mayor presencia de aniones de As(V).

Los resultados indican la relevancia de la distribución de las diferentes especies iónicas de As(V) para estudios de separación y/o abatimiento a través de técnicas electrodiálíticas, ya que con un adecuado control del pH del electrolito es posible estimar la fracción de As(V) que se encuentra como anión y que es susceptible de ser transportada.

La tabla I resume los resultados de separación obtenidos a pH ≈ 0,6 y ≈ 2,8 para una densidad de corriente de 225 A/m<sup>2</sup>. Esta tabla muestra el contenido en iones de As(V) y Cu(II) en los compartimientos aniónico (B), catiónico (D) y del electrolito de trabajo (C), después de 3 h de electrodiálisis a temperatura ambiente.

A partir de la fila de solución catiónica de esta tabla, queda de manifiesto, claramente, que se puede separar eficientemente As(V) de Cu(II) a través del empleo de electrodiálisis convencional. A ambos va-

lores de pH, se pudo obtener una solución concentrada de Cu(II) en el compartimiento catiónico sin la presencia de As(V). Por otra parte, la solución aniónica presenta una cantidad despreciable de Cu(II).

El aumento del transporte de Cu(II) a pH ≈ 2,8 se entiende por la menor concentración de protones en la solución de trabajo en comparación con la existente a pH ≈ 0,6, es decir, la energía disponible para el transporte catiónico aumenta.

#### 4. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos se concluye que es posible separar eficientemente Cu(II) de As(V) desde una solución de ácido sulfúrico mediante una celda de electrodiálisis, operando a 225 A/m<sup>2</sup> y a temperatura ambiente. La separación se ve mejorada al incrementar la fracción iónica de As(V) en el electrolito.

Los parámetros cinéticos más relevantes indican una velocidad de transporte de 0,75 mol/h/m<sup>2</sup> para Cu(II) y de 0,002 mol/h/m<sup>2</sup> para As(V) a una acidez de 50 g/l y a la densidad de corriente comúnmente empleada en las operaciones de la electrometalurgia del cobre.

Estos resultados permiten indicar que la técnica electrodiálítica de separación y concentración tiene

**Tabla I.** Separación de Cu(II) y As(V). Contenido inicial de Cu(II): <sup>a</sup> 7,5 mmoles, As(V): <sup>a</sup> 0,6 mmoles. Tiempo: 3 h. Densidad de corriente: 225 A/m<sup>2</sup>.Table I. Separation of Cu(II) and As(V). Initial content of Cu(II): <sup>a</sup> 7.5 mmols, As(V): <sup>a</sup> 0.6 mmols. Time: 3 h. Current density: 225 A/m<sup>2</sup>.

pH Inicial de la solución de trabajo		0,6	2,8
Solución de Trabajo	Cu	2,33 mmoles	0,15 mmoles
	As	0,56 mmoles	0,19 mmoles
Solución Catiónica	Cu	5,14 mmoles	6,63 mmoles
	As	0,00 mmoles	0,00 mmoles
Solución Aniónica	Cu	0,03 mmoles	0,07 mmoles
	As	0,05 mmoles	0,33 mmoles

un interesante potencial de aplicabilidad para tratar las purgas diluidas del proceso de electrorefinación de cobre.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero brindado por el Fondo Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (FONDECYT) a través del proyecto Nro. 3.000.059/2000.

### REFERENCIAS

- [1] W.A. MCRAE, *Desalination Technology Developments and Practice*, A. Porteous (Ed.), Applied Science, London, 1982, pp. 249-264.
- [2] E. KORNGOLD, K.KOCK Y H.STRATHMANN, *Desalination* 24 (1978) 129.
- [3] G. FISHER, *Metalloberfläche* 43 (1989) 309-313.
- [4] T. SATA, *Extraction Metallurgy '89*, IMM, London, 1989, pp. 977-1001.
- [5] R. AUDINOS, *Separation and Purification Technology*, N.N. Li y J.M. Carlo (Eds.), 1992,
- [6] D.L. BALL, Y D.A.D. BOATENG, *Europ. Pat. Appl.* EP 0247713 A1 (1987).
- [7] D.E. COLLIER, C.J. COUCH Y D.N.HINGLE, *Hydro-metallurgy '81*, UMIST, Manchester, England, 1981, pp. 201-210.
- [8] K. VADASDI, R. OLAH, I. SZILASSY Y A JESZENSKY, *11th Int. Plansee Seminar'85*, Vol. 1, Reutte, Austria, 1985, pp. 77-89.
- [9] T. XU, *Desalination* 140 (2001) 247-258.
- [10] T.W. XU Y B.L. HE, *Dev. Res. World Sci. Technol.* 22 (2000) 19-27E. TOURNEUX, *Colloque Galvano-Organico-Cetim*, Senlis, 1982.
- [11] S.B. TUWINER, U.S. Pat. 3,674,667 (1972); US Pat. 3,806,436 (1974)
- [12] J.W. CAMPBELL, Y C.J. COUCH, UK Pat. Appl. GB 2 073 780 A (1981).
- [13] J. GAL, J.CHIAPELLO, M.PERRAULT Y E.TOURNEUX, Patents: Fr 68 00 072 (1986), US 4,713,156, CD 526 598, Eur 86 202238 9.
- [14] D. FLETT, *Hydrometallurgy* 30 (1992) 327-344.
- [15] L. CIFUENTES, G. CRISÓSTOMO, J.P. IBÁÑEZ, F. ALVAREZ Y G. CIFUENTES,; *J. Membr. Sci.* 207 (2002) 1-16.
- [16] J.P. IBÁÑEZ Y L. CIFUENTES, *Can. Met. Quart.* 43 (2004) 439-447.
- [17] J.P. IBÁÑEZ, A. ARACENA, J. IPINZA Y L. CIFUENTES, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 83-88.
- [18] D.B. DREISINGER Y B.J.Y. SCHOLEY, *Proc. Int. Conf. Copper '95*, W.C. Cooper et al. (Eds.), Chile, 1995, pp. 305-314.
- [19] D.B. DREISINGER, B.J.Y. LEONG, B.J. BALINT Y M.H.BEYAD, *ISEC '93*, D.H. Logsdail and M.J. Slater (Eds.), Londres, England, 1993, pp. 1.271-1.278.
- [20] D.B. DREISINGER, B.J.Y. LEONG, B.R. SAITO Y P.G. WEST-SELLS, *SME-AIME '93*, J.B. Hiskey and G.W. Warren (Eds.), Littleton, EE. UU., 1993, pp. 801-815.
- [21] <http://www.ionexchange.com>
- [22] Software: HSC Chemistry ver. 4.1, Outokumpu, Oy, Pori, Finlandia.
- [23] N.J. WELHAM, K.A. MALATT Y S. VUKCEVIC, *Hydro-metallurgy* 57 (2000) 209-233.