



Universidad Nacional
“José Faustino Sánchez Carrión”



“Facultad de Ingeniería Química y Metalúrgica”

Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica

“TESIS”

Título:

TRATAMIENTO DE SOLUCIONES PROVENIENTES DE LA
LIXIVIACIÓN CON AGUA DE MAR, PARA LA ELECTRO -
OBTENCION DE COBRE A NIVEL LABORATORIO - 2017

Autor:

Gonzales Medina, Edison Yozuke.

Carhuatanta Bonifacio, Wilson Enrique.

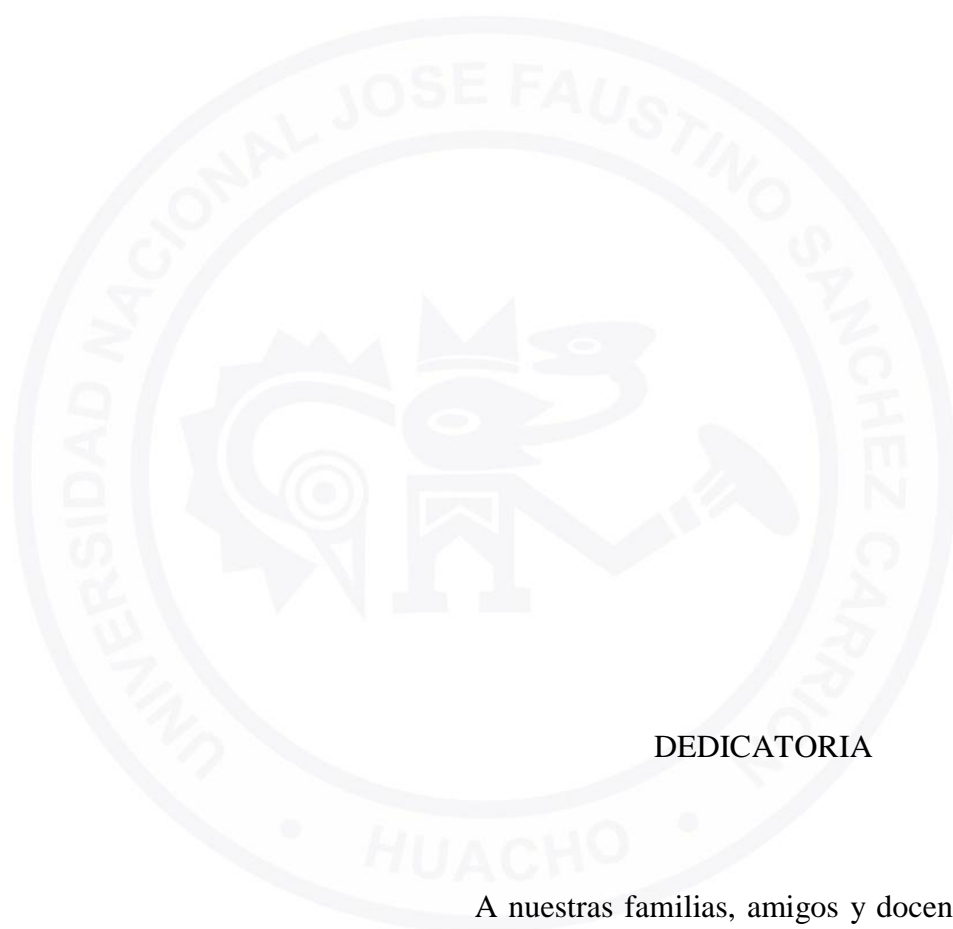
Asesor:

ABARCA RODRIGUEZ, Joaquín José

C.I.P. N° 108833

Lima - Perú

2018



DEDICATORIA

A nuestras familias, amigos y docentes; por la invaluable ayuda en nuestra formación profesional y logro de nuestras aspiraciones.



AGRADECIMIENTO

El agradecimiento a los docentes por el apoyo técnico y la facilitación de los recursos necesarios para llevar a cabo la investigación presentada, de la misma manera agradecemos a nuestras familias que nos brindaron el apoyo incondicional y a Dios por iluminarnos el camino de la esperanza.



PENSAMIENTO

“El alma más fuerte y mejor constituida es la que no se enorgullece ni enerva con los éxitos y a la que no abaten los reveses.”.

Plutarco



ÍNDICE GENERAL

PORTADA 1

DEDICATORIA..... 2

AGRADECIMIENTO..... 3

PENSAMIENTO..... 4

ÍNDICE GENERAL 5

ÍNDICE DE FIGURA..... 9

ÍNDICE DE TABLA 10

ÍNDICE DE ANEXO..... 11

GLOSARIO DE ABREVIATURA..... 12

ABSTRACT 13

RESUMEN..... 14

INTRODUCCION 15

CAPÍTULO I..... 16

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA..... 16

 1.1. DESCRIPCIÓN DE LA REALIDAD PROBLEMÁTICA..... 16

 1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA..... 17

 2.1.1. Problema General..... 17

 2.1.2. Problemas Específicos..... 17

 1.3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN. 18

 2.1.3. Objetivo General. 18

 2.1.4. Objetivos Específicos..... 18



CAPÍTULO II 19

MARCO TEÓRICO 19

2.2. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN..... 19

2.2.1. Investigación Relacionada con el Estudio..... 19

2.2.2. Otras Investigaciones. 23

2.3. BASES TEÓRICAS. 26

2.3.1. Purificación y Concentración de la Solución Lixiviada. 26

2.3.2. Extracción por Solventes (SX)..... 27

2.3.3. Proceso SX - EW de cobre SX..... 28

2.3.3.1. Etapa de Extracción..... 28

2.3.3.2. Re-Extracción (STRIPPING)..... 28

2.3.4. Proceso Electroquímico..... 30

2.3.5. La Medición de Potenciales de Electrodo 31

2.3.6. El Equivalente Electroquímico (EEQ) 33

2.3.7. Cinética y Mecanismo de Electrodeposición. 33

2.3.7.1. Relación entre Corriente y Potencial..... 33

2.3.7.2. Influencia del transporte de masa sobre la cinética en los electrodos..... 37

2.3.7.3. Ley de Faraday. 39

2.3.7.4. Eficiencia de Corriente..... 41

2.3.7.5. Espesor del Depósito..... 42

2.3.7.6. Medición del Voltaje de Celda..... 43

2.4. DEFINICIONES CONCEPTUALES. 44

2.5. FORMULACIÓN DE LA HIPÓTESIS..... 46

2.5.1. HIPÓTESIS GENERAL. 46

2.5.2. HIPÓTESIS ESPECÍFICAS..... 46



CAPITULO III..... 48

METODOLOGÍA 48

3.1. DISEÑO METODOLÓGICO 48

3.1.1. TIPO INVESTIGACIÓN..... 48

3.1.2. ENFOQUE DE INVESTIGACIÓN..... 48

3.2. POBLACIÓN Y MUESTRA. 49

3.2.1. POBLACIÓN. 49

3.2.2. MUESTRA..... 49

3.3. OPERACIONALIZACIÓN DE VARIABLES E INDICADORES..... 49

3.4. TÉCNICAS E INSTRUMENTOS DE RECOLECCIÓN DE DATOS. 50

3.4.1. TÉCNICAS A EMPLEAR..... 50

3.4.2. DESCRIPCIÓN DE LOS INSTRUMENTOS. 51

3.5. TÉCNICAS PARA EL PROCESAMIENTO DE LA INFORMACIÓN..... 51

CAPITULO IV..... 52

RESULTADOS..... 52

4.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... 52

4.1.1. EQUIPOS, MATERIALES REACTIVOS..... 52

4.1.2. DISEÑO CONDICIONES PARA EL EXPERIMENTO. 53

4.1.3. RESULTADOS OBTENIDOS DE LA PARTE EXPERIMENTAL. 55

4.2. DISEÑO FACTORIAL SIMPLE PARA LA ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE.
55

4.2.1. DISEÑO DE LAS VARIABLES INTERVINIENTES EN EL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN
DE COBRE. 55

4.2.2. PREPARACIÓN DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE PARA REALIZAR EL DISEÑO



FACTORIAL SIMPLE..... 56

4.2.3. CÁLCULO DE LA VARIANZA Y SU ANÁLISIS..... 59

4.2.4. CÁLCULO DEL MODELO MATEMÁTICO A ESCALA CODIFICADA 59

4.2.5. ANÁLISIS DE RESIDUOS..... 61

4.2.6. DESCODIFICACIÓN DEL MODELO MATEMÁTICO A ESCALA NATURAL Y SU ANÁLISIS.. 62

4.2.7. OPTIMIZACIÓN DE LA RESPUESTA Y SU ANÁLISIS..... 63

4.2.8. GRÁFICOS DEL DISEÑO FACTORIAL SIMPLE..... 64

4.2.9. ANÁLISIS DE LAS REGRESIONES..... 65

4.2.10. ANÁLISIS DE RESULTADOS..... 66

CAPITULO V..... 67

RESULTADOS DISCUSIÓN, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES..... 67

5.1. RESULTADOS Y DISCUSIONES..... 67

5.2. CONCLUSIONES..... 69

5.3. RECOMENDACIONES..... 70

CAPITULO VI..... 71

FUENTES DE INFORMACIÓN 71

6.1. FUENTES BIBLIOGRÁFICAS 71

ANEXOS..... 73

ÍNDICE DE FIGURA

Figura 1. Dimensiones de ánodo y cátodo	53
Figura 2. Diagrama de proceso.....	54
Figura 3. Efecto de significancia.....	64
Figura 4. Medidas ajustadas en la recuperación de cobre	64



ÍNDICE DE TABLA

Tabla 1. Operación de variables	49
Tabla 2 . Recuperación del cobre en función de las condiciones experimentales.....	55
Tabla 3. Variables intervinientes en electrodeposición de cobre	55
Tabla 4. Matriz del diseño factorial a escala codificada y natural	56
Tabla 5. Resumen de las degradaciones del cianuro a nivel laboratorio.....	57
Tabla 6. Matriz de resultado del diseño factorial a escala codificada.....	57
Tabla 7. Matriz del diseño factorial con réplicas en el centro y respuesta.....	58
Tabla 8. Análisis de la varianza electrodeposición de cobre.....	59
Tabla 9. Análisis de residuos.....	61
Tabla 10. Descodificación de la ecuación.....	62
Tabla 11. Proyección de la recuperación de cobre.....	63
Tabla 12. Valor promedio pronosticado recuperación de cobre	63
Tabla 13. Evaluación de la significancia general.....	65
Tabla 14. Variable significativas General	65
Tabla 15. Efecto de la varianza significativo General.....	65

ÍNDICE DE ANEXO

Anexo 2: Matriz Consistencia General	74
Anexo 3: Matriz Consistencia Específico	75
Anexo 4. Ley de solución rica.....	76
Anexo 5.Ley de solución pobre.....	76
Anexo 6. Recuperación de cobre en el cátodo	76
Anexo 7. Rectificador de corriente.....	77
Anexo 8. Cátodo de acero	77
Anexo 9. Celda electrolítica	77
Anexo 10. Cátodo cargado de cobre	78
Anexo 11. Cátodo cargado de baja calidad	78
Anexo 12. pH metro	78
Anexo 13. Muestra de solución.....	79
Anexo 14. Titulación de la solución con tiosulfato de sodio	79
Anexo 15. Resultado de la titulación.....	79

GLOSARIO DE ABREVIATURA

%	:	Porcentaje
t	:	Tiempo
”	:	Pulgada
A	:	Anexo
Av.	:	Avenida
cm ³	:	Centímetros cúbicos.
Cu	:	Cobre.
Ej.	:	Ejemplo
Fig.	:	Figura.
g	:	Gramo
g/l	:	Gramos por litro
gr/Lt	:	Gramos por litro
kg.	:	Kilogramos.
N°	:	Número
A/m ²	:	Densidad de corriente
V	:	Voltios
Pág.	:	Pagina
&	:	i
SX	:	Solvente extractor
PLS	:	Solución lixiviada en pilas
ASTM	:	Sociedad americana para pruebas y materiales
kWh/kg	:	Kilowatts hora por kilogramo
gr/lit	:	Gramos por litro
OC	:	Carga orgánica
EW	:	Electro obtención
OD	:	Descarga orgánica
mV	:	milivoltios
eccs	:	Ecuaciones

ABSTRACT

In the research carried out on "Treatment of solutions from leaching with seawater, for electrodeposition of copper at laboratory level - 2017", for a solution that has a law of 3.34 g / L of copper, the results obtained in the experimental part of better recovery varying the variables is 49.09% when working 1.5 voltage, 150 minutes and 180 current density (A / m²) and while with a control measure the best is 53.7% 1.65 volts, 120 minutes, 170 current density.

Processed the results by means of factorial design it has a significance for a 95% confidence in function of: Volts, time (minutes), density of current (A / m²) and Volts (V) - time (Minutes). For this purpose, the following equation Y (recup.) = 84.3722 + 0.028 (Volts + 0.164 (Minutes) - 0.039 (A / m²) - 0.088 (Volts) (Minutes) is used, based on which the projected recovery will be maximum recovery 56.70% when voltage is 1.5 v, 150 min and 160 A / m².

In the process of electrodeposition of copper processed with factorial design for 95% of reliability, the volt is the most important for having greater value (+0.35254), the time is a value that is being controlled for it has a value of (-0.04348), while the current density (A / m²) has a positive and small value (+0.00261), and the volt-time relationship acts positively (+0.12992) in the process

By virtue of what has been described, the objectives set out in this study are met

RESUMEN

En la investigación realizada sobre “Tratamiento de soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar, para la electrodeposición de cobre a nivel laboratorio – 2017”, para una solución que tiene una ley de 3.34 g/L de cobre, los resultados obtenidos en la parte experimental de mejor recuperación variando las variables es de 49.09% cuando se trabaja 1.5 de voltaje, 150 minutos y 180 de densidad de corriente(A/m²) y mientras con una medida de control el mejor es de 53.7% 1.65 voltios, 120 minutos, 170 de densidad de corriente.

Procesada los resultados mediante diseño factorial se tiene una significancia para una 95% de confianza en función de: Voltios, tiempo (minutos), densidad de corriente(A/m²) y Voltios (V)-tiempo (Minutos). Para ello se emplea la siguiente ecuación $Y(\text{recup.})=84.3722+0.028(\text{Voltios}+0.164(\text{Minutos})-0.039(\text{A/m}^2)-0.088(\text{Voltios})(\text{Minutos})$. En función a ello la recuperación proyectada será, máxima recuperación de 56.70% cuando voltaje es de 1.5 v, en 150 minuto y 160 A/m².

En el proceso de electrodeposición de cobre procesada con diseño factorial para 95% de confiabilidad, la significancia en la recuperación por electrodeposición de cobre, el voltio es la más importante por tener mayor valor (+0.35254), el tiempo es un valor que se está controlando por ello tiene un valor de (-0.04348), mientras que la densidad de corriente(A/m²) tiene un valor positivo y pequeño (+0.00261), y la relación voltio-tiempo actúa en forma positiva (+0.12992) en el proceso de electrodeposición.

En virtud a lo descrito se cumplen los objetivos planteados en el presente estudio.

Palabras Clave: Lixiviación, electrodeposición, recuperación, diseño.

INTRODUCCION

En los últimos años, la producción de cobre en el Perú y países emergente y a nivel mundial ha aumentado significativamente con relación a períodos anteriores, lo que ha influido en la caída sostenida del precio del cobre. Por lo que las grandes compañías cupríferas adopten diversas estrategias para enfrentar reducciones de precio o nuevas estrategias de manufactura para mejorar su productividad y eficiencia, y una de ellas es el electro obtención (Torres, Reinike, Chávez, & Rasmussen, 2004, pág. 81).

En la electrodeposición de cobre, es un proceso electro químico mediante el cual se recupera cobre en forma sólida a partir de una solución rica en iones de cúprico (Cu^{2+}), y que genera como producto cátodos de cobre de alrededor de 99.99% de pureza. Una de sus principales características es que, comparada con la fundición de concentrados, es un proceso mucho menos contaminante (Ortiz, 2004) referencia en (Arriagada, 2012, pág. 1) .

La refinación electrolítica es la última etapa para obtener un cobre de buena calidad, para sus diferentes usos, por ello se busca calidad física y química, y una mayor producción, con cátodos de mayor calidad química y de bajo costo de producción. Los ánodos cargados a celdas contienen estas impurezas (arsénico, antimonio y bismuto), que pueden contaminar el cátodo y bajando su calidad química, la eficiencia de corriente y la cantidad de producción, por lo que las refineras de cobre, trabajar con mayores densidades de corriente, por lo que es necesario buscar los parámetros óptimos de trabajo.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. DESCRIPCIÓN DE LA REALIDAD PROBLEMÁTICA.

El proceso de extracción por solvente (denominada SX por la sigla solvent extraction), es una técnica de separación empleada desde comienzo del siglo 20 en la industria Petroquímica y Farmoquímica, solamente a mediados de éste, se aplicó en la hidrometalurgia para extraer metales nucleares. En la industria del cobre, se aplicó industrialmente a fines de la década del 60, hoy en día, las plantas con SX están permitiendo recuperar más cobre proveniente de diferentes soluciones.

El proceso de electrodeposición en el cual un metal se deposita sobre otro, mediante el paso de una corriente eléctrica; es uno de los procesos más complejos conocidos, debido a que hay un gran número de fenómenos y variables que intervienen en el proceso total, mismos que son llevados a cabo en la superficie de los materiales involucrados. En la electrodeposición de metales, el éxito de la operación está en función del control de los fenómenos involucrados, por lo que es necesario mencionar los principios a los que se sujetan éstos, ya que cualquier variación en el proceso se verá reflejada de manera significativa en el resultado obtenido.

La experimentación en el laboratorio es una de las herramientas que nos permite a los investigadores y profesionales de campo dar alternativas de cambio para la obtención de nuevos procesos eco-alternativos, así como se ha planteado el problema de demostrar a nivel laboratorio, la obtención de cobre electrolítico, a partir del tratamiento de soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar.

En relación a lo expuesto se plantea las siguientes preguntas que se describe en la formulación del problema.

1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.

2.1.1. Problema General.

¿Cuál será el efecto del tratamiento de soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar en la recuperación por electrodeposición de cobre a nivel laboratorio – 2017?

2.1.2. Problemas Específicos.

- ¿En qué medida la densidad de corriente en función de su eficiencia de corriente, nos permitirá mejorar la electrodeposición de cobre de las soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar a nivel laboratorio?
- ¿En qué medida el control del voltaje de celda, nos permitirá maximizar la electrodeposición de cobre de las soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar a nivel laboratorio?
- ¿En qué medida el tiempo influirá en la electrodeposición en el tratamiento de soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar, para mejorar recuperar cobre a nivel laboratorio?

1.3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.

2.1.3. Objetivo General.

Evaluar la electrodeposición de cobre a partir del tratamiento de soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar a nivel laboratorio – 2017.

2.1.4. Objetivos Específicos.

- Evaluar la densidad de corriente en función de su eficiencia de corriente, para mejorar la electrodeposición de cobre de las soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar a nivel laboratorio.
- Evaluar la intervención del control del voltaje de celda, para maximizar la electrodeposición de cobre de las soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar a nivel laboratorio.
- Evaluar el tiempo en la electrodeposición de tratamiento de soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar, para mejorar recuperar cobre a nivel laboratorio.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.2. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN.

2.2.1. Investigación Relacionada con el Estudio.

El autor de la “Investigación para la obtención de cobre electrolítico a partir de calcinas de cobre”, (Velasquez & Leonid, 2016) , concluye en base a su estudio experimental lo siguiente:

Si es posible la lixiviación de calcinas de cobre como una alternativa viable frente a los procesos convencionales de flotación, fundición, y electrefinación. Según los resultados obtenidos en las pruebas de electrodeposición realizadas a nivel laboratorio, se ha comprobado que si es viable la producción de un cobre electro obtenido de 99.97% de pureza a partir de un PLS de una calcina de cobre con alto contenido de Zn y Fe.

En las pruebas de electro-deposición realizadas a nivel laboratorio, se ha comprobado que si es viable la producción de un cobre electro-obtenido de 99.97% de pureza a partir de un PLS de una calcina de cobre con alto contenido de Zn y Fe. Sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos de la muestra de cobre electro-obtenido a nivel laboratorio, su calidad no llega a alcanzar al del cobre según la norma ASTM B115-91.

Recuperaciones de cobre a través de la tostación, lixiviación y la SX-EW fueron de 75%, 94% y más de 98% de eficiencia de corriente respectivamente, resultando una recuperación aproximada total de todos los procesos de 70%, con lo cual se ve la posibilidad de escalar industrialmente el proceso.

La recuperación del cobre aumento desde 90.86% (con línea de operación O/A = 1, pH = 1.4), a 94.94% (línea de operación O/A = 2/1, pH = 1.65) ambas a una concentración de orgánico igual a 20%. Empleando para ello el LIX612N-LV de baja viscosidad y gran selectividad.

Se pueden analizar los parámetros operacionales en forma aproximada a partir de pruebas semibatch, para tener mejor recuperación de cobre en circuitos simples de LIX/SX/EW.

En función de lo antecedido la electrodeposición de cobre de una solución lixiviada es viable siempre en cuando se controlen los parámetros de control en el electro obtención del cobre, pero no con la calidad deseada y en cumplimiento de la norma ASTM.

En el estudio de la tesis “Optimización del proceso de lixiviación clorurante en medio ácido oxidante de concentrados sulfurados de cobre”, el autor (Fernández & I., 2007), señala:

La velocidad de reacción de lixiviación en soluciones ácidas del concentrado de cobre es un sistema cuadrático en la reacción química, controlado por la difusión del ión

férrico formado durante la reacción una capa de azufre elemental formada durante la reacción. La extracción alcanza una recuperación 76 % de cobre en un periodo de 8 horas de reacción, con muestras de concentrados sulfurados con tamaños de partículas de 70% - 200 mallas. El modelo matemático a escala natural obtenido con el diseño factorial que se ha aplicado en la investigación de lixiviación de concentrado de cobre es:

$$Y=27.803 - 2.030\text{FeCl}_3 + 2.39\text{NaCl} - 1.116\text{NaNO}_3 - 0.659\text{FeCl}_3*\text{NaCl} + 1.35\text{FeCl}_3*\text{NaNO}_3 + 0.353\text{NaCl}*\text{NaNO}_3 + 0.414\text{FeCl}_3*\text{NaCl}*\text{NaNO}_3 \quad 1$$

El modelo matemático a escala natural obtenido con el diseño rotatable hexagonal en la etapa de optimización es:

$$Y=49.32 + 0.056\text{FeCl}_3 + 0.185\text{NaCl} + 0.017(\text{FeCl}_3)^2 + 0.00032(\text{NaCl})^2 + 0.0021\text{FeCl}_3*\text{NaCl} \quad 2$$

Las cantidades óptimas de reactivos obtenidas mediante el modelo empírico para el FeCl_3 y NaCl son 169.75 gr/lit, 293.75 y 40 gr/lit respectivamente. Estas ecuaciones empíricas nos permiten establecer que el parámetro principal de la lixiviación en un ambiente ácido oxidante clorurante es el cloruro férrico (Z_1), seguido del cloruro sodio (Z_2) que tiene influencia en este proceso y la interacción entre ellos es muy pequeña.

En la investigación sobre "Diseño, construcción y optimización de una celda de electro obtención de cobre con cátodo particulado móvil basada en electro diálisis reactiva"; el autor (Arriagada, 2012) señala las siguientes conclusiones, basadas en su parte experimental del estudio realizado:

Es factible llevar a cabo el electro obtención de cobre en una celda basada en electrodiálisis reactiva, usando un cátodo particulado de cobre, la oxidación de ión Fe^{2+} a Fe^{3+} como reacción anódica y un ánodo de grafito. Bajo ciertas condiciones de operación, se obtienen resultados superiores a los logrados en las celdas de electro obtención convencionales en términos de eficiencia de corriente y consumo específico de energía.

El Caso Base arrojó una tensión de celda media de 2.55 V, una eficiencia de corriente de 96.7% y un consumo específico de energía de 2.25 kWh/kg de Cu. Analizando los valores que toman los componentes de la tensión de celda en las condiciones operacionales del Caso Base se concluye que las variables que más injerencia poseen en el consumo de energía de la celda corresponden a la caída de tensión en ambos electrolitos. Entre las dos, suman casi el 54% de la tensión de celda.

Con respecto al Caso Base, una reducción de 33.3% en la densidad de corriente generó un descenso de casi 17% en la tensión de celda. Con esto, el consumo específico de energía se redujo en más de 18%.

El efecto de la temperatura es el más preponderante de los analizados en este estudio, en cuanto al rendimiento energético y la eficiencia de corriente que logra la celda con cátodo particulado móvil. El uso de una temperatura de electrolitos de 27 °C y 36 °C arroja un consumo específico de energía de 5.03 y 3.54 kWh/kg de Cu, respectivamente, además de una baja eficiencia de corriente. Por el contrario, al realizar el proceso con soluciones a 56 °C se obtuvieron los mejores resultados energéticos y de eficiencia de corriente de entre todos los experimentos realizados, lográndose un consumo específico

de energía de 1.5 kWh/kg de Cu y una eficiencia de corriente de 97.1% (...).

Los autores sobre la “Caracterización y optimización de parámetros de Sx/ew para la obtención de cobre electrolítico a nivel laboratorio” (Soto & Solís, 2012, pág. 130); señalan y afirma mediante sus conclusiones lo siguiente:

(.....) Según los resultados obtenidos en las pruebas de electrodeposición realizadas a nivel laboratorio, se ha comprobado que si es viable la producción de un cobre electro obtenido de 99.97% de pureza a partir de un PLS de una calcina de cobre con alto contenido de Zn y Fe.

Los procesos empleados en las pruebas de recuperación del cobre fino a nivel laboratorio de Tostación-Lixiviación-Extracción por Solvente y Electrodeposición es una alternativa viable frente a los procesos convencionales de Flotación-Fundición-Electro refinación. Sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos de la muestra de cobre electro obtenido a nivel laboratorio, su calidad no llega a alcanzar al del cobre según la norma ASTM B115-91. Se obtuvo una pureza en el CAT-1(partiendo de 36 g/l Cu de EC), de 96.95% de Cu. En el caso del CAT-2(partiendo de 46 g/l Cu de EC) de 99.97%. Considerando las limitaciones que se tuvieron durante las pruebas, es un resultado aceptable.

2.2.2. Otras Investigaciones.

El proyecto “Metodología para la recuperación de cobre de tarjetas de circuitos impresos de computador”, desarrollado por (Chaverra & Restredo, 2015, págs. 13-14), explica que:

(.....) La etapa de disolución selectiva permitió obtener una solución rica en sulfato de cobre apta para la posterior recuperación del mismo. De esta manera se puede recuperar otros metales valiosos aprovechando los residuos electrónicos como una fuente secundaria de éstos.

La obtención final del cobre puede realizarse mediante electrodeposición siendo esta una técnica que no genera grandes efluentes ya que las soluciones son recirculadas al proceso de lixiviación. El proceso realizado mostró que es factible técnicamente obtener un cobre sin refinar con una pureza superior al 99%, a partir de las tarjetas de circuitos impresos de computador.

En trabajo de investigación “Análisis del proceso de electro-obtención de cátodos de cobre a través de la utilización de técnicas de diseño experimental.” del autor (Torres, Reinike, Chávez, & Rasmussen, 2004), Concluye que:

El análisis de los resultados permitió identificar y confirmar aquellos factores que juegan un rol estadísticamente significativo en la obtención de cátodos de cobre con bajos niveles de impurezas de plomo y azufre, además, permitió determinar que el factor concentración de cobalto no fue estadísticamente significativo como efecto principal y tampoco como efecto importante que interactúa con otro factor de modo que puede ser estudiada su omisión en futuros diseños de esta naturaleza.

La experiencia práctica acumulada y observada en torno al desarrollo de este trabajo permitió confirmar la hipótesis que la obtención de cátodos de alta calidad también

está influenciada con la observancia, entre otras, de buenas prácticas operacionales durante su manufactura.

Lo anterior induce a desarrollar y/o mantener vigentes adecuados procedimientos de operación y control, en especial sobre los parámetros y factores abordados en este estudio, en atención a que, por una parte, los análisis preliminares a las respectivas cartas de control e indicadores de capacidad ofrecen una oportunidad de mejoramiento y, por otra parte, este estudio ofrece una evidencia objetiva para orientar esfuerzos de gestión hacia aquellos factores y niveles que fueron individualizados como estadísticamente significativos.

En el trabajo de “Análisis de las principales variables de proceso que influyen en el rechazo de los cátodos durante el electrorrefino del cobre” (Cifuentes, Vargas, & Simpson, 2009, pág. 235) concluye:

No se apreciaron variaciones significativas en los rechazos de cátodos al aumentar o disminuir el flujo de electrolito que ingresa a las celdas. Para un ciclo anódico completo, fue evidente una disminución de las partículas sólidas presentes en el electrolito, a medida que transcurrió el tiempo, para los tres tipos de ánodos. Las celdas del circuito experimental actúan como un sistema de decantación de sólidos. Perturbaciones externas como traspasos de electrolito, cortes de energía o movimiento de los electrodos (ánodos y cátodos), provocan un aumento de los sólidos en suspensión de entre 2 y 4 mg/l y, por tanto, en el número de cátodos rechazados.

En general, a medida que aumentó la densidad de corriente desde 260 a 310 A/m², los

rechazos disminuyeron. A medida que la cantidad de plomo presente en los ánodos fue mayor, los rechazos tendieron a disminuir. La densidad de los barros anódicos es generalmente proporcional a la cantidad de plomo presente en los ánodos. El tamaño de partícula de los barros anódicos se relacionó, en forma directa, con la densidad de corriente aplicada, observándose un aumento de este tamaño a medida que se trabajaba con mayor densidad de corriente (310 A/m^2). Mientras mayor resultó el tamaño de partícula de los barros, menor fue el rechazo de los cátodos.

2.3. BASES TEÓRICAS.

2.3.1. Purificación y Concentración de la Solución Lixiviada.

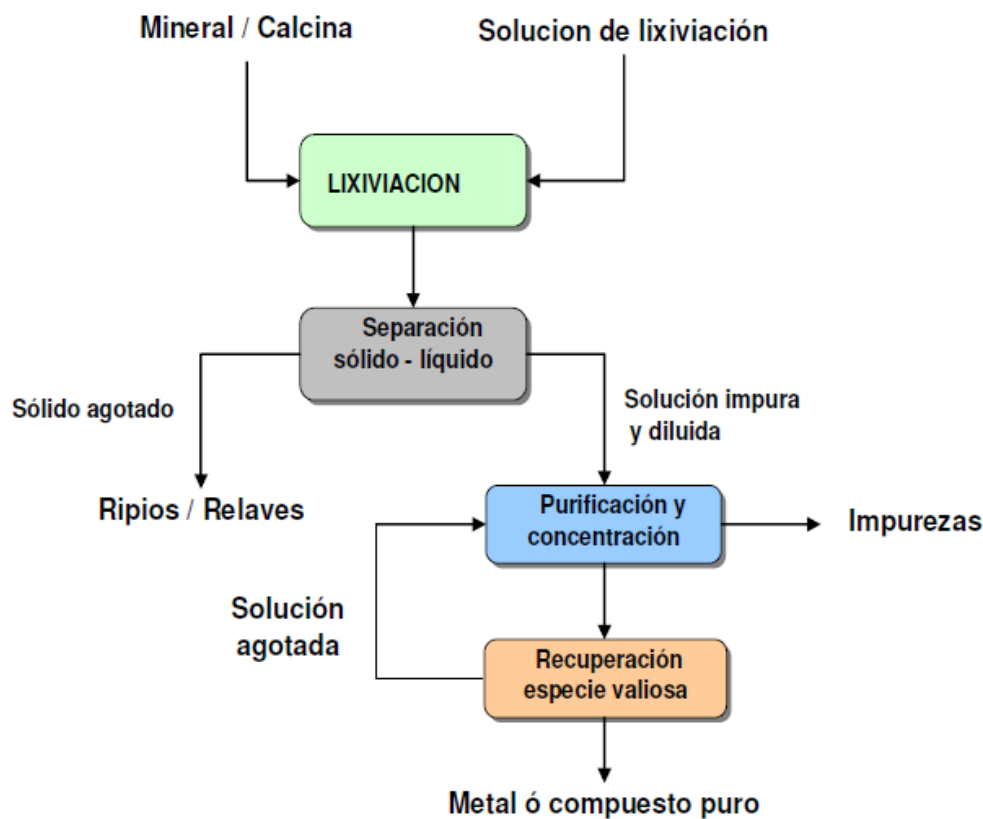
En el proceso de purificación o de concentración, existen dos fases en Contacto (líquido - sólido o líquido - líquido). (Velasquez & Leonid, 2016). Se trata de un proceso de:

- Purificación si la impureza va a la otra fase.
- Concentración si el elemento deseado va a la otra fase.

Los procesos de purificación y/o concentración se pueden dividir en varias Categorías:

- Hidrólisis
- Cementación
- Precipitación de un compuesto específico
- Extracción por solventes
- Resinas de intercambio iónico

Fig. 1: Esquema general del tratamiento hidrometalúrgico de un mineral.



Nota: Fuente (Soto Barinotto & Solís Solís, 2012). Caracterización y optimización de parámetros de SX/EW para la obtención de cobre electrolítico a nivel laboratorio. Pág. 17

2.3.2. Extracción por Solventes (SX).

El método de purificación que ha tenido un espectacular desarrollo en estos últimos 30 años, ha sido el proceso de extracción por solventes o proceso SX. Debido a esto alrededor del mundo existen numerosas plantas que operan actualmente en la separación, purificación y concentración de más de una treintena de elementos químicos, como cobre, níquel, cobalto, zinc, uranio, molibdeno, tungsteno, vanadio, tierras raras, zirconio, hafnio, niobio, tantalio, boro, germanio, arsénico, renio, torio, el grupo de los metales del platino, berilio y otros. (Velasquez & Leonid, 2016)

2.3.3. Proceso SX - EW de cobre SX

Es un proceso por el cual una solución acuosa (PLS), que contiene el ión metálico a extraer, entra en contacto con una solución orgánica inmisible, produciéndose la extracción del ión metálico desde la solución acuosa por parte de la solución orgánica a través de un intercambio iónico. Este proceso se lleva a cabo para separar una especie de interés (en nuestro caso, el ión metálico Cu^{+2}) del resto de especies presentes en la fase acuosa.

2.3.3.1. Etapa de Extracción.

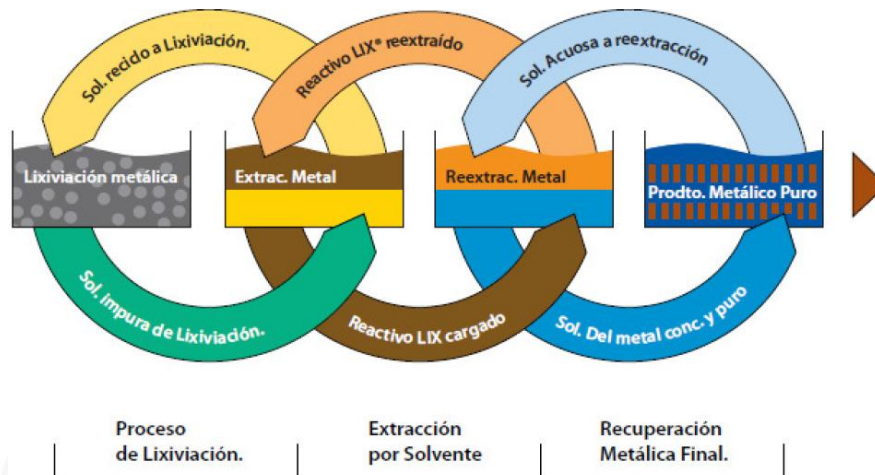
El reactivo orgánico se contacta con la solución acuosa impura de lixiviación y extrae selectivamente desde la fase acuosa los iones de cobre, incorporándolos en la fase orgánica. El ion cúprico reacciona con el extractante formando un compuesto órgano metálico insoluble en agua. Mediante este mecanismo, cada ion de cobre se intercambiaba con dos iones de hidrogeno que pasan a la fase acuosa donde se regenera ácido sulfúrico en una proporción de 1.54 (kg de ácido / kg de cobre). (Velasquez & Leonid, 2016)

2.3.3.2. Re-Extracción (STRIPPING)

Consiste cuando el orgánico cargado (OC) es puesto en contacto con electrolito pobre proveniente del proceso de electro-obtención, (EW) de alta acidez (150-200 gpl H_2SO_4). El cobre pasa de la fase orgánica a la fase acuosa, obteniéndose una fase orgánica descargada (OD) que se re-circula a la etapa de extracción y un electrolito rico que avanza hacia la electro-

obtención. En resumen, la extracción por solventes transfiere cobre desde la solución rica (PLS) al electrolito, por intermedio de la fase orgánica. (Velasquez & Leonid, 2016)

Fig. 2: Esquema cíclico del proceso Lixiviación – Extracción por Solventes – Electro obtención de Cu.



Nota: Fuente MCT Redbook by Cognis Group, 2008

Es llevado a cabo por efecto del cambio de acidez en la fase acuosa, revertiendo la reacción y generando un electrolito de alta pureza y alta concentración en cobre. De acuerdo a la reacción:

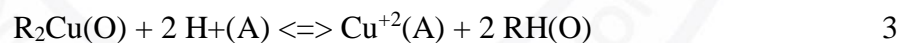
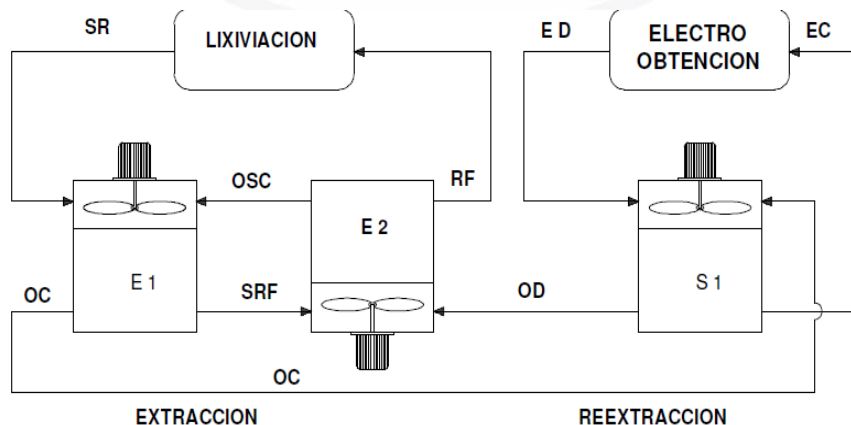


Fig. 3: Configuración de un circuito típico 2E – 1S



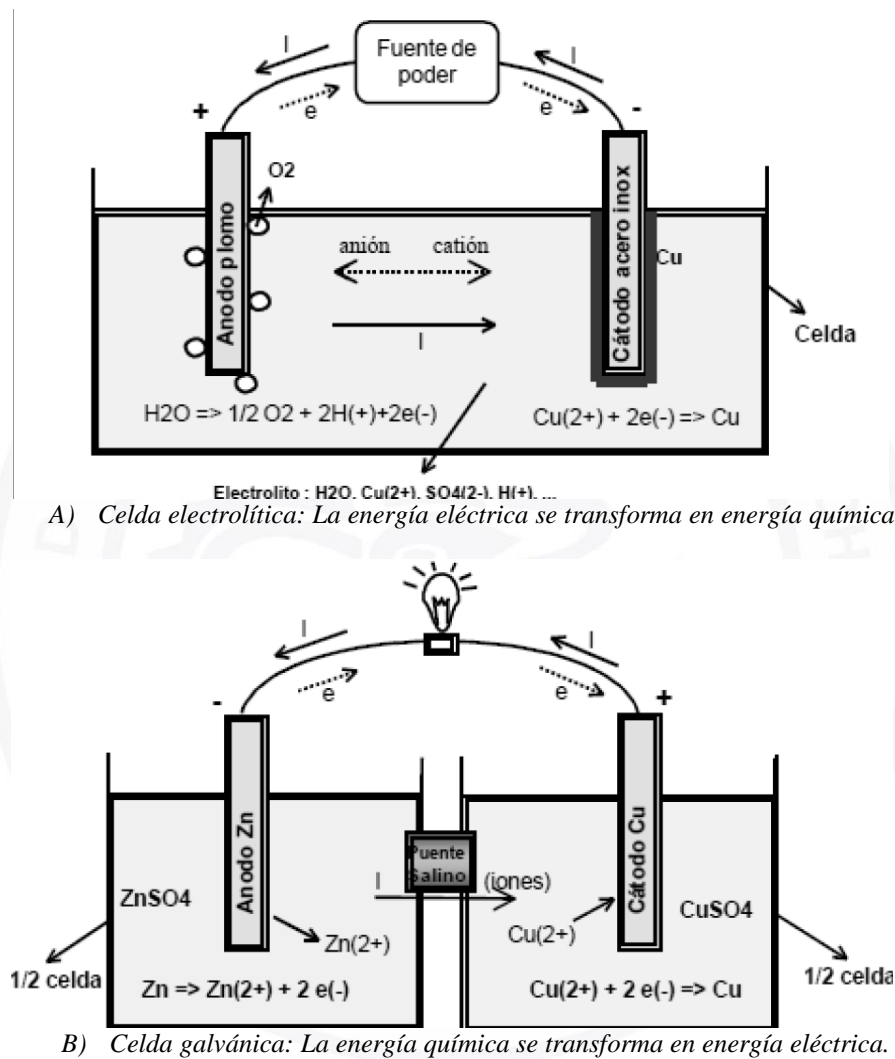
Nota: Fuente (Soto Barinotto & Solís Solís, 2012). Caracterización y optimización de parámetros de SX/EW para la obtención de cobre electrolítico a nivel laboratorio. Pág. 22

2.3.4. Proceso Electroquímico.

Un proceso de naturaleza electro-química se caracteriza por presentar la realización simultánea de dos reacciones denominadas anódicas y catódicas. En la primera sucede una transformación química de oxidación y se liberan Electrones. La reacción catódica involucra un proceso químico de reducción con participación de los electrones liberados en el ánodo y que viajan por conductores electrónicos (cables) que unen el cátodo con el ánodo. En la solución, no hay desplazamiento de electrones, sino que los iones se desplazan en la solución. Los aniones (-) van hacia el electrodo de carga positiva y los cationes (+) hacia el electrodo de carga negativa. El electrolito es un conductor iónico.

Los procesos electroquímicos pueden ser clasificados en dos tipos según sean ó no espontáneos. Los primeros suceden en forma natural y la celda se denomina Galvánica ó Pila. Los no espontáneos se realizan por medio de la aplicación de corriente externa y se realizan en una celda llamada electrolítica. En la figura 18; se ilustran ejemplos de procesos electrolíticos y galvánicos. Los procesos de electro deposición de metales no son espontáneos y necesitan un aporte de energía eléctrica para ser forzados a ocurrir, por lo cual se estudian las celdas electrolíticas en estos apuntes. La fuente de energía eléctrica debe proporcionar corriente continua o directa (DC) a la celda, permitiendo el flujo forzado de electrones entre el ánodo y el cátodo dónde son consumidos. En forma simple, la fuente de energía actúa como bomba impulsora de electrones que fluyen por los conductores y los electrodos. (Soto Barinotto & Solís Solís, 2012)

Fig. 4: A) Celdas electrolítica y B) Celda galvánica: electro obtención de cobre y pila de Daniel (1830).



A) Celda electrolítica: La energía eléctrica se transforma en energía química.

B) Celda galvánica: La energía química se transforma en energía eléctrica.

Nota: Fuente (Cáceres Arenas, 2007, pág. 117); "Hidrometalurgia y Electrometalurgia".

2.3.5. La Medición de Potenciales de Electrodo

Reacciones electroquímicas que caracterizan la interface metal-disolución que ocurre en la superficie del metal, cuando un metal está sumergido en una solución dada. Esto conduce a la corrosión del metal. Las reacciones crean un potencial electroquímico o equilibrio llamado

potencial de potencial de electrodo, o potencial de circuito abierto, E_{oc} potencial (corrosión).

El potencial de un metal es el medio por el cual las reacciones anódica y catódica pueden mantenerse en equilibrio. Dado que el potencial del circuito abierto finaliza cuando el potencial de las corrientes catódica y anódica son iguales, sino que también se puede denominar como un potencial mixto. La corriente de cada semi-reacción depende del potencial electroquímico del metal. Si la reacción anódica libera demasiados electrones en el metal, el potencial del metal se hace más negativo como resultado del exceso de electrones. Por consiguiente, disminuye la reacción anódica y acelera la reacción catódica de tal modo que contrarresta la perturbación inicial del sistema.

Esto sigue el principio de Le Chatelier, que establece que: *"Un sistema siempre va a reaccionar si se oponen a un cambio que se impone"*.

Cualquier valor de corriente anódica o catódica en E_{oc} se llama la corriente de corrosión, I_{corr} . El potencial que existe entre un metal y la solución en contacto, es inconmensurable en términos absolutos y sólo la diferencia de potencial entre el metal puede ser medida con otro electrodo. Además, los cambios en la diferencia de potencial pueden estar relacionados con el electrodo de metal bajo investigación, si el otro electrodo es un electrodo de referencia.

Con el arreglo de un electrodo se permite medir directamente la diferencia de potencial utilizando un potencióstato o un voltímetro digital de alta impedancia. Los experimentos basados en la medición del potencial de circuito abierto tienen importantes aplicaciones en las medidas de corrosión. La corriente de corrosión no se puede medir directamente, pero se puede estimar con técnicas electroquímicas. La corriente de corrosión es un parámetro importante en

la determinación de la velocidad de corrosión de una muestra de metálica en la solución.

En cualquier sistema real, la corriente de corrosión I_{corr} y velocidad de corrosión son funciones de muchas variables del sistema, como el tipo de metal, composición de la solución, la temperatura, el movimiento de la solución y la historia del metal.

2.3.6. El Equivalente Electroquímico (EEQ)

Se define como la cantidad de sustancia que es afectada por el paso de una corriente de 1 Amperios en 1 hora. El equivalente electroquímico de un metal queda determinado por las siguientes constantes: (Soto Barinotto & Solís Solís, 2012)

$$EEQ = \frac{M}{nF} \times 3600 \quad 4$$

Para el caso del cobre ($EEQ = 1.18 \text{ kg/kA.h}$), la expresión anterior queda:

$$mF = 1.18 \times I \times t \quad 5$$

mF : masa de cobre depositada (Kg)

I : Corriente que circula (kA)

t : Tiempo de operación de la electrolisis (h)

2.3.7. Cinética y Mecanismo de Electrodeposición.

2.3.7.1. Relación entre Corriente y Potencial.

Cuando un electrodo forma parte de una celda electroquímica en donde está pasando corriente, su potencial diferirá del potencial de equilibrio. Si el potencial de equilibrio (potencial

en ausencia de corriente) es E y el potencial del mismo electrodo como resultado del paso de un flujo de corriente es $E(I)$, entonces la diferencia η entre estos dos potenciales se denomina sobrepotencial (η). (Dip Segovia, 2007)

$$\eta = E(I) - E \quad 6$$

Para valores de sobrepotenciales grandes, $\eta \geq 100mV$, la densidad de corriente i ($i = I/A$), donde A es el área superficial del electrodo) varía exponencialmente con los sobrepotenciales η según la ecc. 2.2:

$$i = -i_0 e^{-\alpha z f \eta} \quad 7$$

Para valores positivos más grandes de sobrepotencial (procesos anódicos) según la ecuación:

$$i = -i_0 e^{(1-\alpha)z f \eta} \quad 8$$

Donde i_0 es la densidad de corriente de intercambio, α el coeficiente de transferencia, F la constante de Faraday, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta con:

$$f = \frac{F}{RT} \quad 9$$

De las eccs. 7 y 8 podemos obtener que para $\eta = 0$, $i = i_0$. Por lo tanto, cuando un electrodo está en equilibrio, hay un intercambio constante de portadores de carga (electrones o iones), a través de la interfaz metal-solución a 25°C:

$$f = (96487Cmol^{-1}) / (8,3144JK^{-1}mol^{-1} \times 298K) = 38,9V \quad 10$$

Cambios pequeños en el sobrepotencial producen cambios grandes en la densidad de corriente, debido al tipo de relación exponencial entre sus exponentes. Otra forma de ver las expresiones anteriores, es aplicando logaritmo a las eccs. 7 y 8, y con un simple manejo matemático obtenemos la ecuación de Tafel:

$$\eta = a \pm b \log |i| \quad 11$$

Donde a y b son constantes e $|i|$ es el valor absoluto de la densidad de corriente. Los signos \pm se asocian a los procesos anódico y catódico, respectivamente. El valor teórico de la constante a , para el proceso catódico (ac), es:

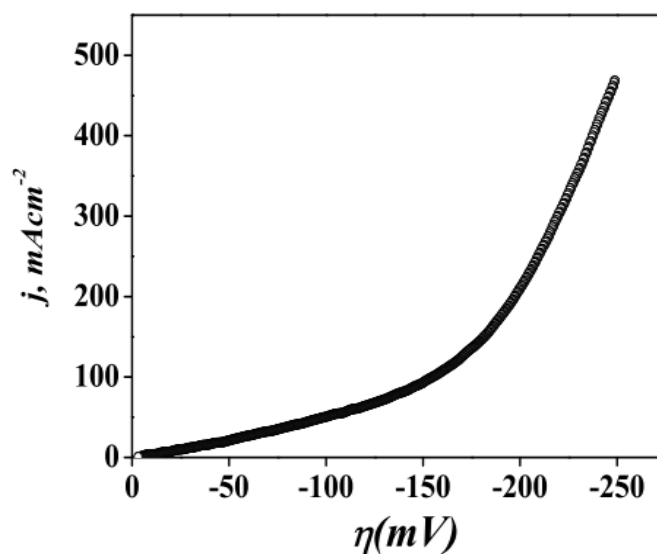
$$a_c = \frac{2.303RT}{\alpha z F} \log |i_0| \quad 12$$

y para b_c es:

$$b_c = \frac{2.303RT}{\alpha z F} \quad 13$$

Fig. 5: Relación exponencial entre la densidad de corriente y el sobrepotencial para la electrodeposición de cobre a partir de una solución

acuosa de 0,15 N CuSO_4 y 1,0 N H_2SO_4



Nota: Fuente (Dip Segovia, 2007) "Electrodeposición de cobre sobre películas orgánicas: aplicaciones en micro/nanotecnología". Pág. 31

La densidad de corriente es proporcional a la velocidad de la reacción que se produce sobre el electrodo (ver ley de Faraday).

$$i = \frac{I}{S} \quad 13$$

Donde:

i : densidad de corriente (A/m^2)

I : corriente que pasa por el electrodo (A)

S : superficie del electrodo (m^2)

$$V_{\text{reacción}} = \frac{i}{nF} \quad 14$$

En electrometalurgia, la densidad de corriente (i) es equivalente a la velocidad de la reacción.

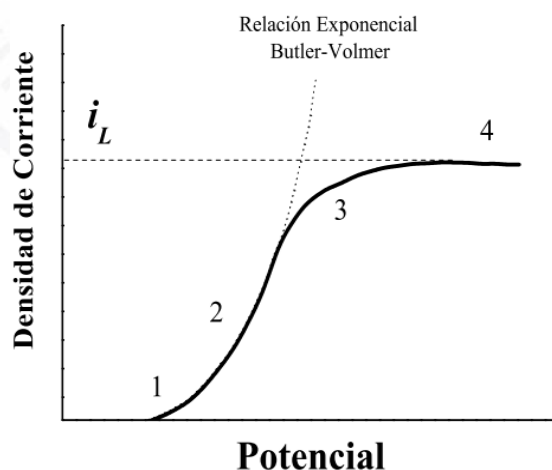
2.3.7.2. Influencia del transporte de masa sobre la cinética en los electrodos.

La relación corriente-potencial definida por las ec. 7, 8 y 10 es válida para el caso en que la transferencia de carga, es un proceso lento. Esta relación tiene un límite donde la velocidad de la reacción de deposición está limitada por el transporte de iones M^{z+} . Una relación general de $I - V$ se muestra en la Figura 6 (Dip Segovia, 2007) La densidad de corriente límite o máxima, está dada por:

$$i_L = \frac{nFD}{\delta} C_b \quad 15$$

Donde, D , es el coeficiente de difusión de las especies M^{z+} en la electrodeposición, C_b es la concentración de los iones M^{z+} en el volumen de la solución, δ es el espesor de la capa límite, n el número de electrones involucrados en la reacción, y F es la constante de Faraday.

Fig. 6: Representación para las 4 regiones corriente-potencial 1) Lineal, 2) Exponencial, 3) Control Mixto, 4) Región de densidad de corriente límite.



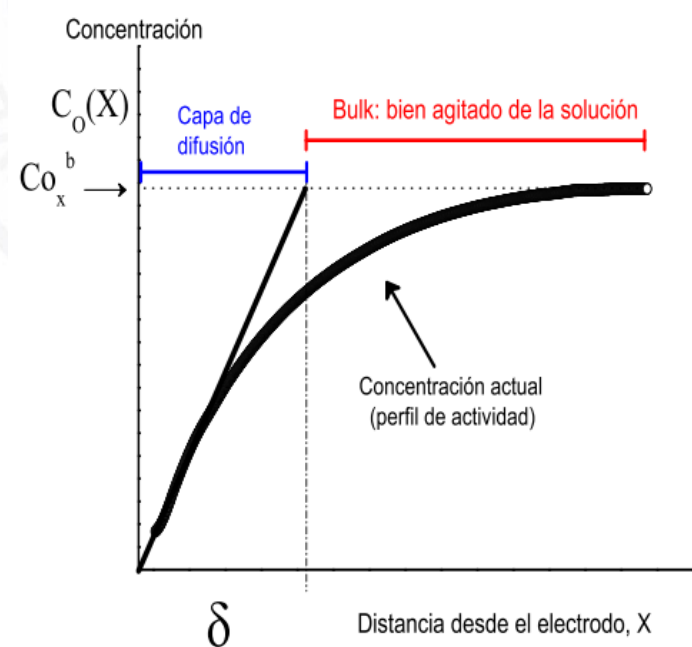
Nota: Fuente (Dip Segovia, 2007, pág. 32) "Electrodeposición de cobre sobre películas orgánicas: aplicaciones en micro/nanotecnología".

El espesor de la capa difusional δ está definido por el modelo de capa-difusional de

Nernst: ilustrado en la Figura 6. Este modelo supone que la concentración de iones M^{z+} tiene una concentración en el bulk c_b hasta una distancia δ desde la superficie del electrodo, y luego cae linealmente a $c_x=0$ en la superficie del electrodo.

En este modelo se supone que la capa líquida de espesor δ es prácticamente estacionaria (cuasi-estática). A una distancia mayor que δ desde la superficie, la concentración del reactante M^{z+} se supone que es igual a la existente en el volumen de la solución. Para distancias, $x > \delta$, la agitación se torna eficiente. Los iones M^{z+} deben difundir a través de la capa difusional hasta alcanzar la superficie del electrodo. (Dip Segovia, 2007)

Fig. 7: Variación de la concentración del reactante durante la electrolisis en estado no estacionario; C_b es la concentración en el bulk; $C_o(x)$ es la concentración en la superficie.



Nota: Fuente (Dip Segovia, 2007, pág. 33) “Electrodeposición de cobre sobre películas orgánicas: aplicaciones en micro/nanotecnología”.

Para densidades de corriente límite, las especies Mz^+ son reducidas tan pronto como ellas alcanzan la superficie del electrodo. En estas condiciones, la concentración del reactante Mz^+ en el electrodo es nula, y la velocidad de la reacción de deposición es controlada por la velocidad de transporte de los reactantes, Mz^+ , al electrodo.

Si una corriente externa más grande que el corriente límite, i_L , se fuerza a través del electrodo, la doble capa se carga a un más y el potencial en el electrodo cambiara hasta otro proceso, otro en donde la reducción de Mz^+ pueda ocurrir. La i_L tiene gran importancia práctica en los procesos de deposición, debido a que ella influye en la calidad del depósito metálico de manera directa. (Dip Segovia, 2007)

2.3.7.3. Ley de Faraday.

La ley de Faraday establece que la cantidad de reacción electroquímica que ocurre en el electrodo, es proporcional a la cantidad de carga eléctrica Q que pasa, a través de una celda electroquímica. Por lo tanto, si el peso de un producto de la electrolisis es w , entonces por Ley de Faraday tenemos que: (Cáceres Arenas, 2007)

$$w = ZQ \quad 16$$

Donde, Z es el equivalente electroquímico (la constante de proporcionalidad). Además, Q es el producto de la corriente I en amperes, t tiempo que se emplea, en segundos

$$Q = It \quad 17$$

$$w = Zit \quad 18$$

Según la Ley de Faraday la producción de un equivalente-gramo de un producto en un electrodo, W_{eq} , en una celda requiere 96 487 coulombs. La constante 96487, es el término

acuñado como constante de Faraday. El coulomb es la cantidad de electricidad transportada por el flujo de un ampere, en un segundo. La constante de Faraday representa un mol de electrones y su valor puede ser evaluado de:

$$F = N_A e \quad 19$$

Donde, N_A es el número de Avogadro ($6,0225 \times 10^{23}$ moléculas por mol) y e es la carga de un electrón ($1,6021 \times 10^{-19}$ coulombs, C)

$$F = (6,0225 \times 10^{23})(1,6021 \times 10^{-19}) = 96487 \text{Cmol}^{-1} \quad 20$$

Un equivalente, w_{eq} , es aquella fracción de un mol de reacción que corresponde a la transferencia de un electrón. Por ejemplo, w_{eq} para la Ag es el peso atómico en gramos de plata, además en la reducción de Ag^+ se requiere solo un electrón. La deposición del Cu^{2+} a partir de sales, involucra dos electrones, y el w_{eq} para el cobre es (peso atómico del Cu)/2. En general,

$$w_{eq} = \frac{A_{At}}{n} \quad 21$$

Donde, A_{At} es el peso atómico del metal depositado sobre el cátodo y, n el número de electrones involucrados en la reacción de deposición. De las ecs. 2.10 y 2.14 cuando el valor de $Q = I$ coulomb, o $Q = I$ ampere por segundo, entonces

$$w_{Q=I} = Z \quad 22$$

Por lo tanto, el equivalente electroquímico de un metal M , $Z(M)$ es el peso en gramos producido, o consumido, por un coulomb. La combinación de las ecuaciones 2.22 y 2.28 entrega

$$w = w_{Q=I} Q \quad 23$$

El valor de Z , o $w_{Q=1}$, puede ser evaluado de la siguiente manera. Se requieren 96487 coulombs para la deposición de un equivalente de un metal, w_{eq} de la ecc. 14 queda

$$w = w_{Q=1} Q \quad w_{eq} = 96487Z \quad 24$$

y:

$$Z = w_{Q=1} = \frac{W_{eq}}{96487} = \frac{W_{eq}}{F} \quad 25$$

Sabemos que $w_{eq} = A_{At}/n$, ecc. 19,

$$Z = \frac{A_{At}}{nF} \quad 26$$

Finalmente, de las ecs. 24 y 25:

$$w = ZQ = \frac{A_{At}Q}{nF} \quad 27$$

2.3.7.4. Eficiencia de Corriente

Cuando dos o más reacciones ocurren simultáneamente en un electrodo, el número de coulombs de electricidad que pasa corresponde a la suma del número de equivalentes de cada reacción. Por ejemplo, durante la deposición de Cu desde una solución de nitrato cúprico en un ácido nítrico diluido, ocurren tres reacciones catódicas: la deposición de Cu (la reducción de los iones cúpricos), y la reducción tanto de nitratos como de iones hidrogeno. La eficiencia de corriente (EC) del j -ésimo proceso, nominalmente de cualquiera de las reacciones simultaneas, se define como el número de coulombs requeridos para la reacción, Q_j , dividido por el número total de coulombs que pasan, Q_{tot}

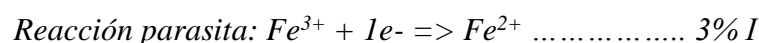
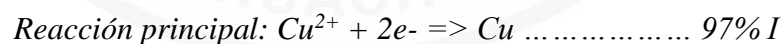
$$EC = \frac{Q_j}{Q_{tot}} \quad 28$$

Una ecuación alternativa para la definición de eficiencia de corriente es:

$$EC = \frac{w_j}{w_{tot}} \quad 29$$

Donde, w_j es el peso del metal j efectivamente depositado, y w_{tot} correspondería aquella cantidad depositada si todas las corrientes hubiesen sido utilizadas para depositar el metal j . Por lo tanto, en general, en una EC bajo el 100 %, el remanente de la corriente es utilizada en procesos laterales, tales como la reducción del hidrogeno y los iones nitrato como en el ejemplo anterior. (Dip Segovia, 2007)

Como concepto, indica la fracción de corriente que es efectivamente utilizada en la reacción de deposición de cobre. Así, por ejemplo, si la EC es de 0.8 (80%), significa que solamente el 80% de la corriente está siendo útilmente utilizado y el 20% restante está siendo empleado en reacciones paralelas o parasitarias, fugas, etc. Por ejemplo, en EW de Cu , (Soto Barinotto & Solís Solís, 2012)



2.3.7.5. Espesor del Depósito.

El espesor del depósito puede ser evaluado considerando el volumen del mismo. El volumen del depósito es V , igual al producto del área superficial (superficie recubierta) a , y la

altura h (espesor), luego $V = a \cdot h$.

Por medio de la densidad del material depositado, podemos relacionar las variables peso del depósito (w) y V del depósito, la definición de densidad, $d = w/V$. Por lo tanto,

$$h = \frac{V}{a} = \frac{w}{ad} \quad 30$$

Con el valor de la densidad de corriente, y el tiempo utilizado en formar el depósito (t) (en segundos, s) se puede saber el espesor de este último. Introduciendo la ecuación de Faraday y se obtiene:

$$h = \frac{w}{ad} = \frac{ZQ}{ad} = \frac{ZIt}{ad} \text{ cm} \quad 31$$

$$t = \frac{had}{ZI} \text{ s} \quad 32$$

2.3.7.6. Medición del Voltaje de Celda.

La magnitud del voltaje de la celda en el equilibrio se calcula a partir de (Pletcher, 1991):

$$\Delta G = nF\Delta E_{th} \quad 33$$

Donde:

ΔE_{th} es el voltaje de celda en equilibrio

ΔG es la energía libre de Gibbs estandar en Joules

F es constante de Faraday (96500 Coulombs)

n es el número de electrones que participa en la reacción.

Para una reacción para proceso espontáneamente, ΔG es por convención negativo y ΔE_{th} positivo: El voltaje de celda en equilibrio también puede ser calculado desde: (Cáceres Arenas, 2007).

$$\Delta E_{th} = E_C - E_A \quad 34$$

Donde E_C y E_A son los potenciales catódico y anódico en el equilibrio respectivamente.

$$\Delta E_{th} = E_{th \text{ anódico}} - E_{th \text{ catódico}} \quad 35$$

$$V_{celda} = \Delta E_{th} + n_A + |n_c| + RI + \text{pérdidas} \quad 36$$

$$= +/- (0.89 + 0.6 + 0.1 + 0.4 + 0.1) \text{ V}$$

$$= +/- 2.1 \text{ V}$$

Donde:

$E_{th \text{ anódico}}$: Potencial termodinámico ánodo (Nernst)

$E_{th \text{ catódico}}$: Potencial termodinámico cátodo

R : Resistencia electrolito (Ωm^2)

2.4. DEFINICIONES CONCEPTUALES.

- a. **Agua de mar:** El agua de mar, es una solución acuosa en la que se encuentran disueltos una amplia variedad de sólidos (sales principalmente) y gases atmosféricos, sumándose materiales sólidos suspendidos del tipo orgánico e inorgánico.
- b. **Corriente eléctrica (I):** es la rapidez del flujo de carga que pasa por un punto dado en un conductor eléctrico, que se origina por el movimiento de los electrones y es una

medida de la cantidad de carga que pasa por un punto dado en la unidad de tiempo. Se mide en amperes(A).

- c. **Densidad de corriente:** Intensidad de corriente que fluye o pasa por unidad de superficie de electrodo.
- d. **Electrodeposición:** es el método de cubrir objetos con una película fina de otro metal. El principio que rige este fenómeno es la electrólisis, cuyo nombre procede de dos radicales, electro que hace referencia a electricidad y lisis que significa ruptura. La electrodeposición implica la reducción (disminución del estado de oxidación; ganancia de electrones) de un compuesto metálico disuelto en agua y una deposición del metal resultante sobre una superficie conductora.
- e. **Electrodepósito:** es el depósito catódico obtenido por el paso de una corriente eléctrica en una célula electrolítica.
- f. **Electrodo positivo:** llamado ánodo y el electrodo negativo es llamado cátodo.
- g. **Electrodo:** es el componente de un circuito eléctrico que conecta el cableado del circuito a un medio conductor como un electrolito.
- h. **Electrólisis:** proceso mediante el cual la energía eléctrica se emplea para producir cambios químicos; mediante una reacción redox no espontánea, donde se hace pasar una corriente eléctrica. Se lleva a cabo en un contenedor llamado cuba electrolítica.
- i. **Electrolito:** es la sustancia iónica que en solución se descompone al pasar la corriente eléctrica.
- j. **Electro-obtención de cobre (EW):** Transformación electroquímica del cobre disuelto en un electrolito en cobre metálico depositado en un cátodo, mediante la utilización de energía eléctrica proveniente de una fuente externa.
- k. **Lixiviación:** Llamada disolución selectiva, es un proceso donde interviene un material sólido de origen, un agente lixivante (disolvente) que normalmente está disuelto en la

solución acuosa y ocasionalmente un agente externo que actúa como oxidante o reductor y participa en la disolución del metal de interés mediante un cambio en los potenciales de óxido-reducción (potencial redox) de la solución lixivante.

- l. **Optimización.** Es el proceso de modificación de un sistema para mejorar su eficiencia o también el uso de los recursos disponibles.
- m. **pH.** Manera de expresar la concentración de ión hidrógeno con términos de potencias, el logaritmo negativo de la concentración de ión hidrógeno.
- n. **Proceso electrolítico:** consiste en hacer pasar una corriente eléctrica a través de un electrolito, entre dos electrodos conductores denominados ánodo y cátodo. Donde los cambios ocurren en los electrodos.
- o. **Recuperación:** Se refiere al porcentaje de metal total contenido en la mena que se recupera en el concentrado.

2.5. FORMULACIÓN DE LA HIPÓTESIS.

2.5.1. Hipótesis General.

Con un adecuado tratamiento de soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar, nos permitirá optimizar la electrodeposición de cobre a nivel laboratorio – 2017.

2.5.2. Hipótesis Específicas.

- La densidad de corriente en función de su eficiencia de corriente, nos permitirá mejorar la electrodeposición de cobre de las soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar a nivel laboratorio.

- La intervención del control del voltaje de celda, nos permitirá maximizar la electrodeposición de cobre de las soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar a nivel laboratorio.
- El tiempo en la electrodeposición de tratamiento de soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar, nos permitirá recuperar cobre por a nivel laboratorio.



CAPITULO III

METODOLOGÍA

3.1. DISEÑO METODOLÓGICO

3.1.1. Tipo Investigación.

De acuerdo a su naturaleza: Documentada y de campo

De acuerdo al propósito o utilización: Investigación aplicada.

Se realiza investigación documentada - campo y aplicada, en este trabajo ya que se realiza búsqueda de información, aplicación de fórmulas con diferentes variables de acuerdo a los objetivos de la investigación, para posteriormente aplicar en el proceso de dimensionamiento (Naghi, 2005).

3.1.2. Enfoque de Investigación.

Es una investigación cuantitativa por que se cuantificara las informaciones y como resultado resultan las dimensiones de los equipos que están involucrado en el proceso.

De acuerdo su característica: Análisis de causa – efecto.

De acuerdo su proceso: Probatorio.

De acuerdo a sus bondades: Generalización de resultados

3.2. POBLACIÓN Y MUESTRA.

3.2.1. Población.

La población está representada por minerales que se encuentra en proceso de explotación de la mina, con mineral que contienen de plomo, cobre, plata, zinc.

3.2.2. Muestra.

La muestra para el trabajo de investigación se extraerá de la cancha de acopio, por el método de muestreo estratificada aproximadamente 200 kg.

3.3. OPERACIONALIZACIÓN DE VARIABLES E INDICADORES.

Tabla 1. Operación de variables

Variable Independiente	Indicador
Tratamiento de las soluciones	- voltaje.
proveniente de la lixiviación con agua de mar.	- Tiempo. - Densidad de corriente.
Variable Dependiente	
Electrodeposición de cobre a nivel laboratorio.	- Mejora. - Maximiza. - Recuperación.

3.4. TÉCNICAS E INSTRUMENTOS DE RECOLECCIÓN DE DATOS.

3.4.1. Técnicas a Emplear.

a. Observación sistemática Directa.

Se empleará esta técnica para observar el proceso de investigación en el momento que se está desarrollando (Cegarra, 2011).

b. Observación Sistemática Indirecta.

Mediante esta técnica se podrá analizar y estudiar los diversos documentos que contiene información sobre el tema de investigación.

c. Observación experimental.

Con esta técnica será posible conocer la forma como se desarrollan las actividades en el desarrollo para extraer datos con el fin de procesar posteriormente.

d. Otras Técnicas.

Técnica de cuestionario.

3.4.2. Descripción de los Instrumentos.

- a. Ficha de observación.
- b. Lista de cotejo.
- c. Escalas libreta de notas.
- d. Filmadora, cámara fotográfica y grabadora.

3.5. TÉCNICAS PARA EL PROCESAMIENTO DE LA INFORMACIÓN.

Se usará el análisis estadístico, usando programas de cálculo como Excel, Minitab 17, SPSS, simuladores, etc., para luego mostrar la información, mediante tablas, registros, figuras, promedios, medianas, desviación estándar y otros (Hernández, 2014).

CAPITULO IV

RESULTADOS

4.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la parte experimental del presenta el trabajo se realizaron en la celda de electro obtención de cobre con 2 cátodo y 1 ánodo para una solución de electrolitos proveniente de la extracción cobre con agua de mar. Para esto, se comienza realizando una descripción de la etapa de diseño de las condiciones de trabajo, en la que se hace un análisis detallado de todas las consideraciones y elementos analizados, finalizando con la descripción de la metodología experimental de las pruebas efectuadas y su análisis factorial.

4.1.1. Equipos, materiales reactivos.

a. Equipos.

1. Rectificador de corriente de 20 amperios.
2. Celda electrolítica (ánodos cátodos).
3. Amperímetro digital.
4. Termómetro digital.

b. Materiales.

1. Vasos precipitados.
2. Probeta.
3. Bureta.
4. Pipeta.

c. Materiales.

1. Ácido sulfúrico.
2. Tiosulfato de sodio.

3. Fluoruro de amonio.
4. Yoduro de potasio.
5. Ácido acético.
6. Almidón.

4.1.2. Diseño condiciones para el experimento.

a. Diseño de ánodos y cátodos.

Las dimensiones para el ánodos y cátodo tienen las siguientes dimensiones:

$$A = 8.2 \text{ cm}$$

$$L = 7 \text{ cm}$$

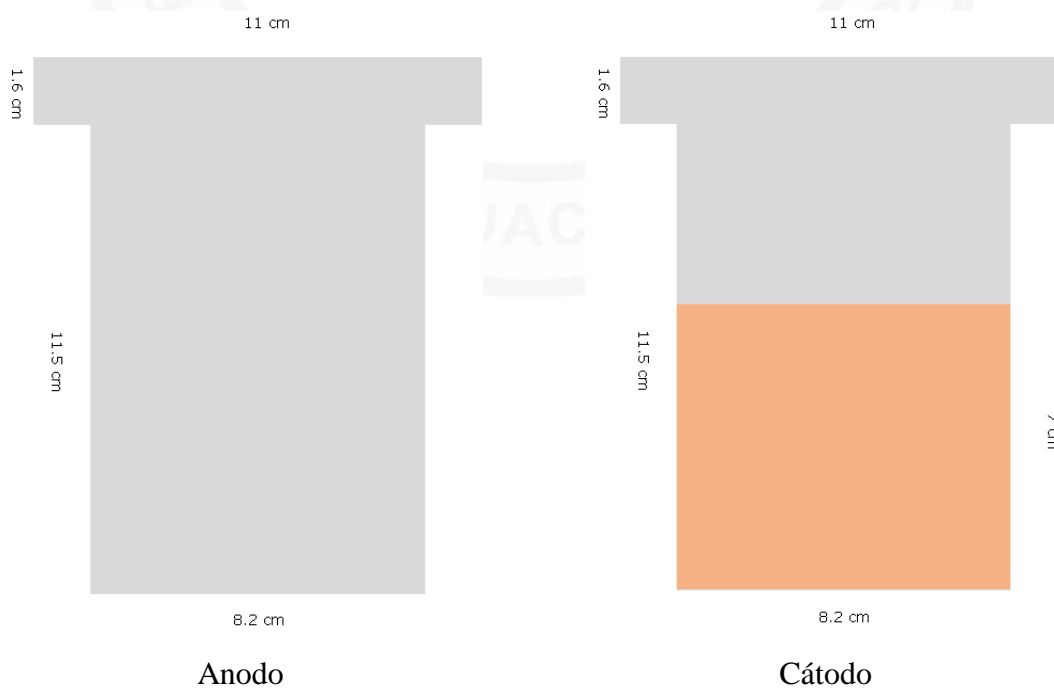
$$\text{Área} = 0.00574 \text{ m}^2$$

$$\text{Lados} = 2$$

$$\text{Área total} = 0.01148 \text{ m}^2$$

Se tendrá 1 cátodo y dos ánodos como se aprecia en la siguiente figura.

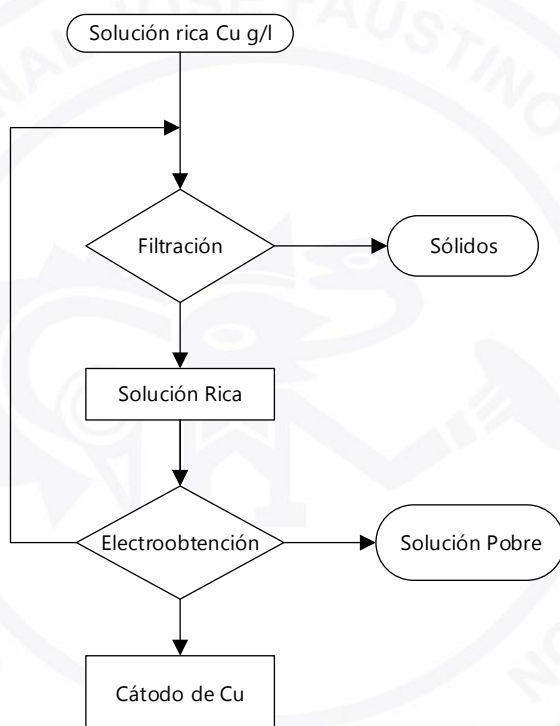
Figura 1. Dimensiones de ánodo y cátodo



b. Condiciones de trabajo.

Concentración de Cu (gpl)	=	3.34	g/l
Temperatura electrolito (°C)	=	25	°C
Densidad de corriente (A/m ²)	=	160 - 180	A/m ²
Volumen (L)	=	2	L
voltios	=	1.5 – 1.8	V
Tiempo	=	90 -150	minutos

Figura 2. Diagrama de proceso



4.1.3. Resultados obtenidos de la parte experimental.

Tabla 2 . Recuperación del cobre en función de las condiciones experimentales

N	Voltios	Tiempo (min)	Densidad de corriente (A/m ²)	Recuperación Y
1	1.50	90	160	48.96
2	1.80	90	160	50.63
3	1.50	150	160	51.26
4	1.80	150	160	51.63
5	1.50	90	180	48.50
6	1.80	90	180	49.09
7	1.50	150	180	49.87
8	1.80	150	180	49.66
9	1.65	120	170	53.70
9	1.65	120	170	53.39
9	1.65	120	170	53.42

Los resultados obtenidos de la parte experimental con las condiciones de diseño de las 8 pruebas variados y 3 medidas de control se describe en la tabla 2.

4.2. DISEÑO FACTORIAL SIMPLE PARA LA ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE.

4.2.1. Diseño de las variables intervinientes en el proceso de electrodeposición de cobre.

Los niveles para las variables consideradas en escala codificada se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3. Variables intervinientes en electrodeposición de cobre

Variable	Nivel (-)	Nivel (+)	ΔV
Z ₁ Voltio(V)	1.5	1.8	1.65
Z ₂ Minuto(min)	90	150	120

Z_3	A/m^2	160	180	170
-------	---------	-----	-----	-----

Donde:

$Z_1 \rightarrow$ Voltio (V).

$Z_2 \rightarrow$ Tiempo (min).

$Z_3 \rightarrow$ Densidad de corriente (A/m^2).

A base de los datos anteriores se construye la matriz de diseño a escala codificada y a escala natural para el diseño factorial simple:

Tabla 4. Matriz del diseño factorial a escala codificada y natural

N	ESCALA CODIFICADA			ESCALA NATURAL		
	X_1	X_2	X_3	Z_1	Z_2	Z_3
1	-1	-1	-1	1.50	90	160
2	1	-1	-1	1.80	90	160
3	-1	1	-1	1.50	150	160
4	1	1	-1	1.80	150	160
5	-1	-1	1	1.50	90	180
6	1	-1	1	1.80	90	180
7	-1	1	1	1.50	150	180
8	1	1	1	1.80	150	180
9	0	0	0	1.65	120	170
9	0	0	0	1.65	120	170
9	0	0	0	1.65	120	170

4.2.2. Preparación de la electrodeposición de cobre para realizar el diseño factorial simple.

Para realizar el proceso de diseño factorial se debe procesar los datos después de la electrodeposición de cobre realizado en el laboratorio, en este caso hallar el porcentaje de degradación del cianuro de sodio en estudio como a continuación se especifica:

Tabla 5. Resumen de las degradaciones del cianuro a nivel laboratorio

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	9	9
Degradación	48.96	50.63	51.26	51.63	48.50	49.09	49.87	49.66	48.96	50.63	51.26

Tabla 6. Matriz de resultado del diseño factorial a escala codificada

N°	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	Y
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	48.96
2	1	-1	-1	-1	1	1	1	50.63
3	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	51.26
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	51.63
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	48.50
6	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	49.09
7	-1	1	1	-1	1	1	-1	49.87
8	1	1	1	1	1	1	1	49.66
9	0	0	0	0	0	0	0	53.70
9	0	0	0	0	0	0	0	53.39
9	0	0	0	0	0	0	0	53.42

Tabla donde se muestra la las variables codificado en función a los resultados obtenidos de las pruebas realizadas.

Tabla 7. Matriz del diseño factorial con réplicas en el centro y respuesta.

Nº	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	Y	
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	48.96	
2	1	-1	-1	-1	1	1	1	50.63	
3	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	51.26	
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	51.63	
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	48.50	
6	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	49.09	
7	-1	1	1	-1	1	1	-1	49.87	
8	1	1	1	1	1	1	1	49.66	49.95
9	0	0	0	0	0	0	0	53.70	
9	0	0	0	0	0	0	0	53.39	
9	0	0	0	0	0	0	0	53.42	53.50

Promedio de los datos obtenidos del proceso experimental tanto con datos variables teniendo de 49.95% y datos centradas de réplica de 53.50%.

PROME.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃
(-)	49.6475	49.30	50.62	50.2125	50.1575	50.12	49.8875
(+)	50.2525	50.605	49.28	49.6875	49.7425	49.78	50.0125
EFEECTO Δ	0.605	1.31	-1.34	-0.525	-0.415	-0.34	0.125
Δ/2	0.3025	0.655	-0.67	-0.2625	-0.2075	-0.17	0.0625

El resultado del proceso del diseño factorial se tendrá una ecuación codificada para el proceso como de aprecia a continuación.

$$Y=49.95+0.303+X_1+0.655X_2-0.670X_3-0.2625X_1X_2-0.2075X_1X_3-0.170X_2X_3+0.0625X_1X_2X_3.$$

4.2.3. Cálculo de la varianza y su análisis.

Es el procedimiento apropiado para probar la significancia de los efectos. La siguiente tabla muestra el análisis de varianza para los datos.

Tabla 8. Análisis de la varianza electrodeposición de cobre.

Fuente	SS	g.l	MS	Fo	Significancia	
SSX ₁ =	0.7321	1	0.7321	25.04	Si	V
SSX ₂ =	3.4322	1	3.4322	117.41	Si	min
SSX ₃ =	3.5912	1	3.5912	122.85	Si	A/m ²
SSX ₁ X ₂ =	0.5513	1	0.5513	18.86	Si	V-min
SSX ₁ X ₃ =	0.3444	1	0.3444	11.78	No	V- A/m ²
SSX ₂ X ₃ =	0.2312	1	0.2312	7.91	No	min- A/m ²
SSX ₁ X ₂ X ₃ =	0.0312	1	0.0312	1.07	No	V- min-A/m ²
Curvatura=	27.5480	1	27.548	942.35		
Error=	0.0585	2	0.0292			
Total=	36.5201	10				

Las variables que tiene significancia en el proceso son voltios(V), tiempo(min), densidad de corriente(A/m²), y la relación voltios-tiempo(min). Mientras que la relación voltios(V)-densidad de corriente (A/m²), tiempo(min)-densidad de corriente (A/m²), y voltios(V)-tiempo(min)-densidad de corriente(A/m²) no cumple las condiciones.

4.2.4. Cálculo del modelo matemático a escala codificada

Para estimar los coeficientes de la ecuación matemática se hace uso de la interpretación de variable o de la curvatura de significancia si se cumple lo siguiente:

Factor Fo debe ser mayor que F de tabla con las condiciones porcentaje de error, grado de libertad total y grado de libertad de erro: $F_0 > F(\alpha; g_{LT}; g_{LE})$.

Ecuación general:

X_0	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$
49.95	0.3025	0.655	-0.67	-0.2625	-0.2075	-0.17	0.0625

Los que cumple: $F_0 > F(\alpha; gl_T; gl_E)$ $F(\alpha; gl_T; gl_E) = F(0.05; 1; 2) = 18.51$

Cuando las cuando las condiciones de $F_0 > F$ de tabla que 18.51 las variables de aceptan la hipótesis de fiabilidad son los siguientes como se aprecia.

La ecuación codificada:

X_0	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$
49.95	0.3025	0.655	-0.67	-0.2625	-	-	-

$$Y = 49.95 + 0.3025X_1 + 0.655X_2 - 0.670X_3 - 0.2625X_1X_2$$

4.2.5. Análisis de residuos.

Para ello multiplicamos la matriz de variables independientes menos las columnas X_1X_3 , X_2X_3 , $X_1X_2X_3$ que resulto no significativa, y el porcentaje de degradación observado Y_{obs} son los datos observado de las pruebas realizadas y se calcula con el modelo matemático para producir el porcentaje de la degradación corregido Y_{corr} calculamos los valores predichos por el modelo.

Tabla 9. Análisis de residuos

N	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$	Y	Y_r	$(Y-Y_r)$	$(Y-Y_r)^2$
1	-1	-1	-1	1				48.96	49.40	-0.44	0.1936
2	1	-1	-1	-1				50.63	50.53	0.10	0.0100
3	-1	1	-1	-1				51.26	51.24	0.02	0.0006
4	1	1	-1	1				51.63	51.32	0.32	0.0992
5	-1	-1	1	1				48.50	48.06	0.44	0.1936
6	1	-1	1	-1				49.09	49.19	-0.10	0.0100
7	-1	1	1	-1				49.87	49.90	-0.02	0.0006
8	1	1	1	1				49.66	49.98	-0.31	0.0992
											0.6069

SSMR= 0.152

Fo= 5.19

$F_0 < F(\alpha; gl_R; gl_E)$ $F(0.05;4;2)= 19.25$ Si

De acuerdo la condición para 95% de confiabilidad con 4 grados de libertad de residuos y 2 grados de error entonces si $5.19 < 19.25$ por lo tanto la ecuación es válida para su predicción que puede influir en la investigación de la recuperación de cobre por electrodeposición.

4.2.6. Descodificación del modelo matemático a escala natural y su análisis.

Como se ha estado trabajando las variables de X_1, X_2, X_3, X_1X_2 , representada por los valores de (-1) y (+1), para que en el modelo se deba remplazar los valores reales se debe descodificar.

Tabla 10. Descodificación de la ecuación

	X_1	X_2	X_3	X_1X_2
Nivel Inferior (-)	1.5	90	160	135
Nivel Superior (+)	1.8	150	180	270
Centro de diseño Z^o	1.65	120	170	202.5
Radio del diseño ΔZ	0.15	30	10	67.5
Relación E	11	4	17.000	3.000

Remplazando los valores en la ecuación obtenida se tendrá las constantes para la ecuación:

- $a_0 = 58.093$
- $a_1 = 0.028$
- $a_2 = 0.164$
- $a_3 = -0.039$
- $a_4 = -0.088$

El modelo matemático a escala natural es:

Z_0	Z_1	Z_2	Z_3	Z_1Z_2	Z_1Z_3	Z_2Z_3	$Z_1Z_2Z_3$
58.093	0.028	0.164	-0.039	-0.088	-	-	-

$$Y = 58.093 + 0.028Z_1 + 0.164Z_2 - 0.039Z_3 - 0.088Z_1Z_2$$

$$Y = 84.3722 + 0.028(\text{Voltios}) + 0.164(\text{Minutos}) - 0.039(\text{A/m}^2) - 0.088(\text{Voltios})(\text{Minutos})$$

De la ecuación podemos observar que el voltaje y tiempo tiene una influencia positiva en la recuperación de cobre por electrodeposición, mientras que la densidad de corriente y la

relación voltaje tiempo tiene una influencia negativa en la recuperación de cobre por electrodeposición.

El que tiene mayor influencia es el proceso de electrodeposición de cobre es el componente de tiempo y seguido de voltaje.

4.2.7. Optimización de la respuesta y su análisis.

Tabla 11. Proyección de la recuperación de cobre

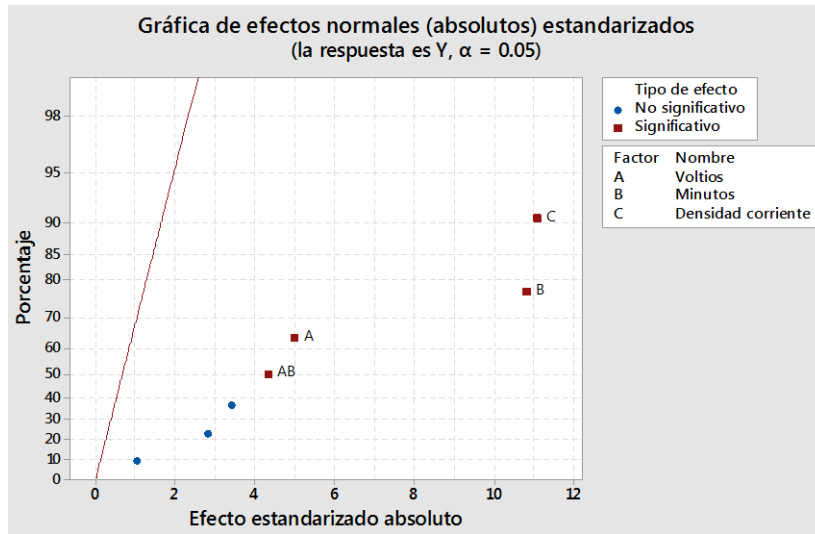
N	Voltios	Minutos	A/m ²	(Voltios) (Minutos)	Rec.
1	1.5	90	160	135	54.75
2	1.8	90	160	162	52.40
3	1.5	150	160	225	56.70
4	1.8	150	160	270	52.77
5	1.5	90	180	135	53.96
6	1.8	90	180	162	51.61
7	1.5	150	180	225	55.91
8	1.8	150	180	270	51.99

Tabla 12. Valor promedio pronosticado recuperación de cobre

	Mínimo	Máximo
Recuperación (%)	51.61	56.70
Voltios	1.8	1.5
Tiempo(minutos)	90	150
Densidad de corriente(A/m ²)	180	160

4.2.8. Gráficos del diseño factorial simple.

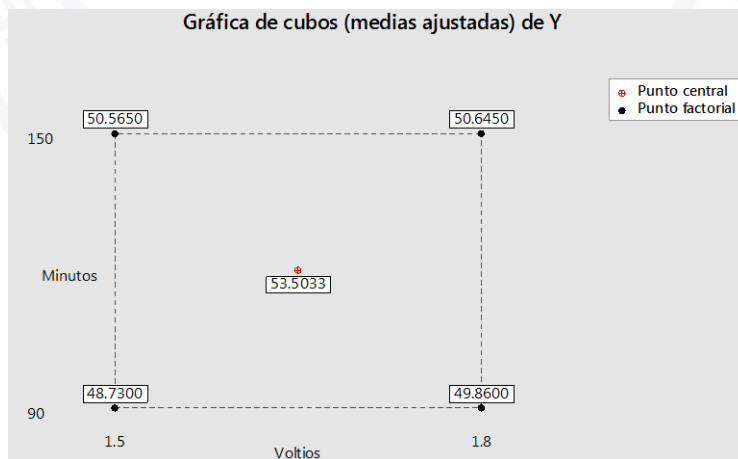
Figura 3. Efecto de significancia



Nota: graficado con los datos de las pruebas realizados mediante el programa minitab 17.

De acuerdo el grafico los variables que tiene significancia en el proceso de electrodeposición A(voltios), B (tiempo, minutos), C (densidad de corriente), y AB(voltios-tiempo(minutos)).

Figura 4. Medidas ajustadas en la recuperación de cobre



Nota: graficado con los datos de las pruebas realizados mediante el programa minitab 17

De la gráfica la recuperación de cobre con un voltaje de 1.5v y en 90 minutos es de 48.73%, voltaje de 1.8 v y en 90 minutos es de 49.86%, voltaje de 1.5v y en 150 minutos es de 50.565%, voltaje de 1.8 v y en 150 minutos es de 50.645%, y un punto central de 53.5033% de recuperación de cobre por electrodeposición.

4.2.9. Análisis de las regresiones.

Tabla 13. Evaluación de la significancia general

Fo								
Voltios	Minutos	A/m ²	(Voltios) (Minutos)	(Voltios) (A/m ²)	(Minutos) (A/m ²)	(Voltios) (Minutos)(A/m ²)	% Conf.	F Tabla
25.042	117.407	122.846	18.857	11.783	7.909	1.069	95	18.51

En el estudio para su validación se realiza con un porcentaje de error de 5% y una confiabilidad de 95% de lo cual F de tabla es de 18.51, mientras que para cada variable en estudio se tendrá los siguientes: Fo calculado mediante el programa Excel, para el voltios es de 25.042, tiempo(minutos) 117.407, densidad de corriente(A/m²) 122.846, Voltios(V)-tiempo(Minutos) 18.857, Voltios(V)-densidad de corriente(A/m²) 11.783, tiempo(minutos)-densidad de corriente(A/m²) 7.909 y Voltios(V)-tiempo(minutos)-densidad de corriente(A/m²) 1.069.

Tabla 14. Variable significativas General

Fo								
Voltios	Minutos	A/m ²	(Voltios) (Minutos)	(Voltios) (A/m ²)	(Minutos) (A/m ²)	(Voltios) (Minutos)(A/m ²)	% Conf.	F Tabla
25.042	117.407	122.846	18.857	-	-	-	95	18.51

Como F de tabla es de 18.51, es menor que lo hallado Fo entonces predetermina los siguientes: Voltios es de 25.042, tiempo(minutos) 117.407, densidad de corriente(A/m²) 122.846, Voltios(V)-tiempo(Minutos) 18.857.

Tabla 15. Efecto de la varianza significativo General.

Voltios	Minutos	A/m ²	(Voltios) (Minutos)	(Voltios) (A/m ²)	(Minutos) (A/m ²)	(Voltios) (Minutos)(A/m ²)
0.35254	-0.04348	0.00261	0.12792	-	-	-

Para los casos de estudio la varianza de significancia por t-student o estadístico de t se tendrá los siguientes: Voltios es de +0.35254, tiempo(minutos) -0.04348, densidad de corriente(A/m²) 0.00261, Voltios(V)-tiempo(Minutos) 0.12792.

4.2.10. Análisis de resultados.

a. Voltios (V).

El uso del voltaje es muy importante en la recuperación de cobre por electrodeposición (+0.35254), teniendo mayor influencia en el proceso del electro obtención de cobre a partir de soluciones.

b. Tiempo (Minutos).

El tiempo en el proceso de electrodeposición no se está controlando por lo tanto está afectando en la recuperación del cobre, teniendo un valor negativo (-0.04348).

c. Densidad de corriente (A/m²).

La densidad de corriente tiene un valor positivo pero pequeño que permite la adhesión del cobre en los cátodos en la recuperación por electrodeposición (+0.00261), esto se debe al área y amperaje administrado.

d. Voltios-Tiempo ((Voltios) (Minutos)).

La relación voltios/tiempo en el proceso de electrodeposición de cobre con respecto que está actuando en forma positiva de un orden (+0.12792) permitiendo su adhesión del cobre en los cátodos esto se debe a que voltaje administrando en el tiempo habrá mayor flujo de cobre al cátodo.

CAPITULO V

RESULTADOS DISCUSIÓN, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Resultados y discusiones.

Los resultados obtenidos en la parte experimental variando el las variables es de 49.09% cuando se trabaja 1.5 de voltaje, 150 minutos y 180 de densidad de corriente(A/m²) y en la medida de control el mejor es de 53.7% 1.65 voltios, 120 minutos, 170 de densidad de corriente.

Como resultado del proceso de diseño factorial que cumplan condiciones se tiene se obtiene una ecuación que donde interviene el voltaje, tiempo, densidad de corriente y la relación de voltaje tiempo que queda la siguiente relación matemática.

$$Y=84.3722+0.028(\text{Voltios}+0.164(\text{Minutos})-0.039(\text{A/m}^2)-0.088(\text{Voltios})(\text{Minutos}))$$

De acuerdo la ecuación la recuperación mínima es de 51.61% con las condiciones cuando el voltaje es de 1.8 v, en 90 minutos y 180 A/m², y la máxima recuperación de 56.70% cuando voltaje es de 1.5 v, en 150 minutos y 160 A/m².

Las variables que tiene significancia en el proceso de electrodeposición mediante la gráfica usando programa estadístico minitab 17 las variables son A(voltios), B (tiempo, minutos), C (densidad de corriente), y AB(voltios-tiempo(minutos)).

Mediante grafica de los cubos usando el programa minitab 17 se tiene las siguientes recuperaciones de cobre con un voltaje de 1.5v y en 90 minutos es de 48.73%, voltaje de 1.8 v y en 90 minutos es de 49.86%, voltaje de 1.5v y en 150 minutos es de 50.565%, voltaje de 1.8 v y en 150 minutos es de 50.645%, y un punto central de 53.5033% de recuperación de cobre por electrodeposición para una interacción de voltios tiempo.

En el proceso de electrodeposición de cobre procesada con diseño factorial para 95% de confiabilidad, la significancia que tiene los variables en el proceso de recuperación por electrodeposición de cobre el voltio es la más importante por tener mayor valor (+0.35254), el tiempo es un valor que se esta controlando por ello tiene un valor de (-0.04348), la densidad de

corriente(A/m²) tiene un valor positivo y pequeño (+0.00261), y la relación voltio-tiempo actúa en forma positiva (+0.12992) en el proceso de electrodeposición.

Investigación para la obtención de cobre electrolítico a partir de calcinas de cobre”, (Velasquez & Leonid, 2016) En las pruebas de electro-deposición realizadas a nivel laboratorio, se ha producción de un cobre electro-obtenido de 99.97% de pureza a partir de un PLS de una calcina de cobre con alto contenido de Zn y Fe. Sin embargo, su calidad no llega a alcanzar no cumple el cobre según la norma ASTM B115-91.

Mientras que para (Arriagada, 2012) en su investigación sobre “Diseño, construcción y optimización de una celda de electro obtención de cobre con cátodo particulado móvil basada en electro diálisis reactiva”; Determino que frente a un proceso tradicional hubo una reducción de 33.3% en la densidad de corriente generó un descenso de casi 17% en la tensión de celda. Con esto, el consumo específico de energía se redujo en más de 18%. Al realizar el proceso con soluciones a 56 °C se obtuvieron los mejores resultados energéticos y de eficiencia de corriente de entre todos los experimentos realizados, lográndose un consumo específico de energía de 1.5 kWh/kg de Cu y una eficiencia de corriente de 97.1%

Por otra parte, para (Cifuentes, Vargas, & Simpson, 2009, pág. 235) en su trabajo sobre Análisis de las principales variables de proceso que influyen en el rechazo de los cátodos durante el electrorrefino del cobre” medida que aumentó la densidad de corriente desde 260 a 310 A/m², los rechazos disminuyeron, y mientras mayor resultó el tamaño de partícula de los baros, menor fue el rechazo de los cátodos.

5.2. Conclusiones.

En el trabajo de investigación sobre tratamiento de soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar, para la electrodeposición de cobre a nivel laboratorio – 2017, Para cumplir los objetivos planteados se realizaron ensayos con soluciones lixiviada con agua de mar, para ello se realizaron 8 pruebas variados y 3 pruebas centrales de electrodeposición correspondientes a la solución lixiviados para obtener cobre, después del proceso de ensayo y procesamiento de datos se llegaron a la siguiente conclusiones:

Para una solución que tiene una ley de 3.34 g/L de cobre, los resultados obtenidos en la parte experimental de mejor recuperación variando las variables es de 49.09% cuando se trabaja 1.5 de voltaje, 150 minutos y 180 de densidad de corriente(A/m²) y mientras con una medida de control el mejor es de 53.7% 1.65 voltios, 120 minutos, 170 de densidad de corriente.

Procesada los resultados mediante diseño factorial se tiene una significancia para una 95% de confianza tanto procesando datos con programa Excel cual F de tabla es de 18.51, es menor que lo hallado Fo entonces predetermina los siguientes: Voltios es de 25.042, tiempo(minutos) 117.407, densidad de corriente(A/m²) 122.846, Voltios(V)-tiempo(Minutos) 18.857 y mediante grafica usando programa estadístico minitab 17, variables son A(voltios), B (tiempo, minutos), C (densidad de corriente), y AB(voltios-tiempo(minutos)).

La ecuación hallada por las condiciones de significancia se tiene $Y=84.3722+0.028(\text{Voltios})+0.164(\text{Minutos})-0.039(\text{A/m}^2)-0.088(\text{Voltios})(\text{Minutos})$. En función a ello recuperación proyectada será, mínima es de 51.61% con las condiciones cuando el voltaje es de 1.8 v, en 90 minuto y 180 A/m², y la máxima recuperación de 56.70% cuando voltaje es de 1.5 v, en 150 minuto y 160 A/m².

La recuperación mediante gráfico de cubos la mejor recuperación será con las siguientes condiciones, voltaje de 1.8V, 150 minutos es de 50.645%, y un punto central de 53.5033% de recuperación de cobre por electrodeposición para una interacción de voltios tiempo que indica el proceso de significación.

En el proceso d electrodeposición de cobre procesada con diseño factorial para 95% de confiabilidad, la significancia que tiene los variables en el proceso de recuperación por

electrodeposición de cobre el voltio es la más importante por tener mayor valor (+0.35254), el tiempo es un valor que se está controlando por ello tiene un valor de (-0.04348), la densidad de corriente (A/m^2) tiene un valor positivo y pequeño (+0.00261), y la relación voltio-tiempo actúa en forma positiva (+0.12992) en el proceso de electrodeposición.

5.3. Recomendaciones.

A continuación, se enumeran algunas recomendaciones que, a juicio del autor, podrían ser de utilidad en futuras investigaciones.

Para elevar la recuperación del cobre sería necesario buscar otros parámetros que nos conlleva a mejora.

Tener en cuenta que otros elementos que constituye los electrolitos pueden estar interfiriendo en el proceso de electrodeposición.

Realizar trabajo futuro con diferentes pH y concentración de ácidos sulfúrico y purificación de la solución para un mejor control y recuperación de cobre.

CAPITULO VI

FUENTES DE INFORMACIÓN

6.1. FUENTES BIBLIOGRÁFICAS

- Almiron Velasquez, M. L. (2016). Investigación para la obtención de cobre electrolítico a partir de calcinas de cobre. (F. d. Procesos, Ed.) Arequipa, Lima: Universidad Nacional de San Agustín. Recuperado el 15 de Agosto de 2017, de <http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/UNSA/1900/IMalveml.pdf?sequence=1>
- Cáceres Arenas, G. (2007). Hidrometalurgia y Electrometalurgia. Atacama, Chile: Universidad de Atacama. Recuperado el 20 de Agosto de 2017, de <https://es.slideshare.net/JoseMiguelAliaga/hidrometalurgia-14225553>
- Castellón Gutiérrez, C. I. (2016). Lixiviación de minerales de cobre con agua de mar. *Geomimet*, 43(324), 21-25. Recuperado el 28 de Agosto de 2017, de <https://biblat.unam.mx/pt/buscar/lixivacion-de-minerales-de-cobre-con-agua-de-mar>
- Cegarra, J. (2011). *Metodología de la investigación científica y tecnológica*. Madrid: Ediciones Diaz Santos S.A.
- Dip Segovia, P. (2007). "Electrodeposición de cobre sobre películas orgánicas: aplicaciones en micro/nanotecnología". *Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería*. (U. d. Chile, Ed.) Chile: Escuela de Posgrado . Recuperado el 22 de Agosto de 2017, de http://repositorio.uchile.cl/tesis/uchile/2007/dip_ps/sources/dip_ps.pdf
- Fernández Salinas, S. I. (2007). Optimización del proceso de lixiviación clorurante en medio ácido oxidante de concentrados sulfurados de cobre. *Tesis para optar el grado académico de Magíster en Ingeniería Metalúrgica*. (M. M. Facultad de Ingeniería Geologica, Ed.) Lima, Perú: Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Recuperado

el 28 de Agosto de 2017, de
http://cybertesis.unmsm.edu.pe/bitstream/cybertesis/801/1/Fernandez_ss.pdf

Hernández Avendaño, P. C. (2013). Estudio del equilibrio sólido-líquido de sistemas acuosos de minerales de cobre con agua de mar, aplicado a procesos de lixiviación. *Tesis para optar al grado de Doctor*. Antofagasta, Chile: Programa de doctorado en Ingeniería de Procesos de Minerales . Recuperado el 29 de Agosto de 2017, de https://intranetua.uantof.cl/docs/carreras/tesis_pia_hernandez.pdf

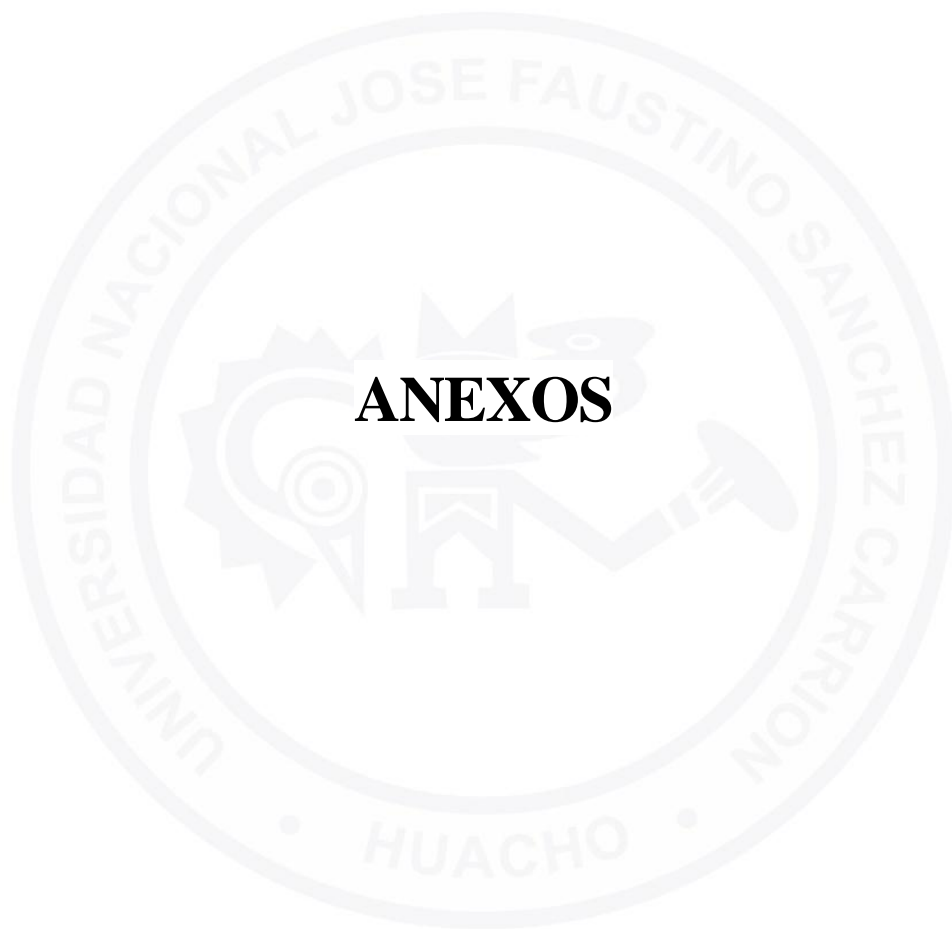
Hernández, R. (2014). *Metodología de la Investigación*. Mexico: MC Graw Hill.

Marcos Álvarez, S. (2012). Optimización del proceso de aglomeración y lixiviación en una planta de lixiviación de cobre. *Tesis para optar el título profesional Ingeniería Química*. Lima, Peru: Facultad de Ingeniería Química y Textil. Recuperado el 28 de Agosto de 2017, de http://cybertesis.uni.edu.pe/bitstream/uni/1355/1/surco_am.pdf

Naghi, M. (2005). *Metodología de la investigación*. Mexico: LIMUSA.

Soto Barinotto, J. R., & Solís Solís, A. (2012). Caracterización y optimización de parametros de Sx/ew para la obtención de cobre electrolítico a nivel laboratorio. (M. M. Facultad de Ingeniería Geológica, Ed.) Lima, Perú: Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Recuperado el 18 de Agosto de 2017, de http://cybertesis.unmsm.edu.pe/bitstream/cybertesis/2636/1/Soto_bj.pdf

Velásquez Yévenes, L. (Junio de 2015). “Lixiviación de minerales sulfurados de cobre en medios clorurados”,. *Proyecto de investigación*. (U. C. Norte, Ed.) Chile: Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Mina. Recuperado el 30 de Agosto de 2017, de <http://www.noticias.ucn.cl/destacado/agua-de-mar-clave-para-la-explotacion-mas-eficiente-de-sulfuros-de-cobre/>



ANEXOS

Anexo 1: Matriz Consistencia General

Titulo	Problema	Objetivos	Hipótesis	Variable	Indicadores
<p style="text-align: center;">TRATAMIENTO DE SOLUCIONES PROVENIENTES DE LA LIXIVIACIÓN CON AGUA DE MAR, PARA LA ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE A NIVEL LABORATORIO - 2017</p>	<p style="text-align: center;">P. Generales</p>	<p style="text-align: center;">O. General</p>	<p style="text-align: center;">H. General</p>	<p style="text-align: center;">V. Independiente</p>	
	<p>¿Cuál será el efecto del tratamiento de soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar en la recuperación por electrodeposición de cobre a nivel laboratorio – 2017?</p>	<p>Evaluar la electrodeposición de cobre a partir del tratamiento de soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar a nivel laboratorio – 2017.</p>	<p>Con un adecuado tratamiento de soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar, nos permitirá optimizar la electrodeposición de cobre a nivel laboratorio – 2017.</p>	<p>Tratamiento de las soluciones proveniente de la lixiviación con agua de mar.</p>	<p>- voltaje. - Tiempo. Densidad de corriente.</p>

Anexo 2: Matriz Consistencia Específico

Titulo	Problema	Objetivos	Hipótesis	Variable	Indicadores
<p>TRATAMIENTO DE SOLUCIONES PROVENIENTES DE LA LIXIVIACIÓN CON AGUA DE MAR, PARA LA ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE A NIVEL LABORATORIO - 2017.</p>	Específicos	Específicos	Específicos	Dependiente	
	<ul style="list-style-type: none"> - ¿En qué medida la densidad de corriente en función de su eficiencia de corriente, nos permitirá mejorar la electrodeposición de cobre de las soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar a nivel laboratorio? - ¿En qué medida el control del voltaje de celda, nos permitirá maximizar la electrodeposición de cobre de las soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar a nivel laboratorio? - ¿En qué medida el tiempo influirá en la electrodeposición en el tratamiento de soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar, para mejorar recuperar cobre a nivel laboratorio? 	<ul style="list-style-type: none"> - Evaluar la densidad de corriente en función de su eficiencia de corriente, para mejorar la electrodeposición de cobre de las soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar a nivel laboratorio. - Evaluar la intervención del control del voltaje de celda, para maximizar la electrodeposición de cobre de las soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar a nivel laboratorio. - Evaluar el tiempo en la electrodeposición de tratamiento de soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar, para mejorar recuperar cobre a nivel laboratorio. 	<ul style="list-style-type: none"> - La densidad de corriente en función de su eficiencia de corriente, nos permitirá mejorar la electrodeposición de cobre de las soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar a nivel laboratorio. - La intervención del control del voltaje de celda, nos permitirá maximizar la electrodeposición de cobre de las soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar a nivel laboratorio. - El tiempo en la electrodeposición de tratamiento de soluciones provenientes de la lixiviación con agua de mar, nos permitirá recuperar cobre por a nivel laboratorio. 	<ul style="list-style-type: none"> - Electrodeposición de cobre a nivel laboratorio. 	<ul style="list-style-type: none"> - Mejora. - Maximiza. - Recuperación.

Anexo 3. Ley de solución rica

N°	g/L Cu
1	3.332
2	3.339
3	3.341
Promedio	3.337

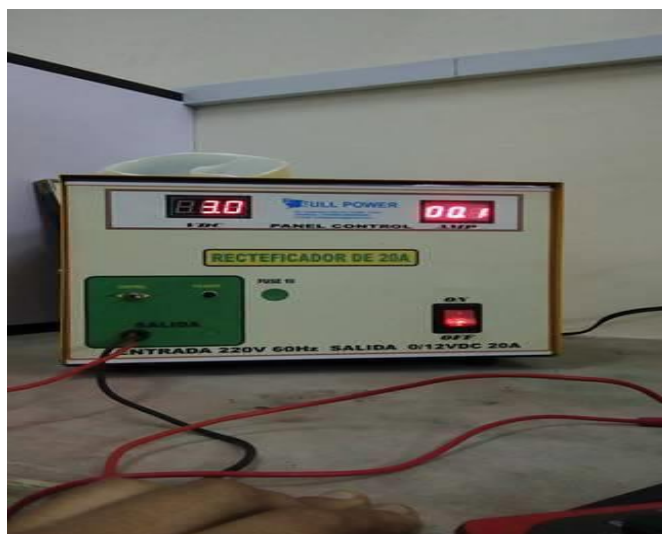
Anexo 4. Ley de solución pobre

N°	Muestra cm ³			Cu g/L			Promedio
	1	2	3	1	2	3	
1	5	5	5	1.703	1.643	1.763	1.703
2	5	5	5	1.648	1.588	1.708	1.648
3	5	5	5	1.627	1.567	1.687	1.627
4	5	5	5	1.614	1.554	1.674	1.614
5	5	5	5	1.719	1.659	1.779	1.719
6	5	5	5	1.699	1.639	1.759	1.699
7	5	5	5	1.673	1.613	1.733	1.673
8	5	5	5	1.680	1.620	1.740	1.680
9	5	5	5	1.545	1.485	1.605	1.545
10	5	5	5	1.556	1.496	1.616	1.556
11	5	5	5	1.555	1.495	1.615	1.555

Anexo 5. Recuperación de cobre en el cátodo

N°	Cobre en solución Poble		Cu Cátodo		%R
	g/L	g Cu	g Cu		
1	1.703	3.41	3.268		48.96
2	1.648	3.30	3.379		50.63
3	1.627	3.25	3.421		51.26
4	1.614	3.23	3.446		51.63
5	1.719	3.44	3.237		48.50
6	1.699	3.40	3.277		49.09
7	1.673	3.35	3.329		49.87
8	1.680	3.36	3.315		49.66
9	1.545	3.09	3.584		53.70
10	1.556	3.11	3.564		53.39
11	1.555	3.11	3.566		53.42

Anexo 6. Rectificador de corriente



Anexo 7. Cátodo de acero



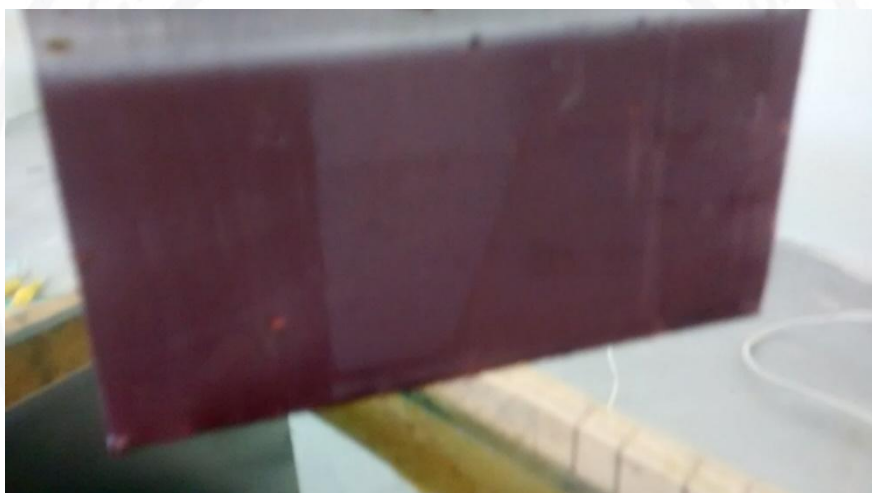
Anexo 8. Celda electrolítica



Anexo 9. Cátodo cargado de cobre



Anexo 10. Cátodo cargado de baja calidad



Anexo 11. pH metro



Anexo 12. Muestra de solución



Anexo 13. Titulación de la solución con tiosulfato de sodio



Anexo 14. Resultado de la titulación



**“TRATAMIENTO DE SOLUCIONES PROVENIENTES DE LA LIXIVIACIÓN
CON AGUA DE MAR, PARA LA ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE A
NIVEL LABORATORIO - 2017”**

.....
Dr. SALCEDO MEZA, Máximo Tomas
Presidente

.....
M(o). IPANAQUE ROÑA, Juan Manuel
Vocal

.....
Mg. RODRIGUEZ ESPINOZA , Ronald
Fernando
Secretario

.....
Ing. ABARCA RODRIGUEZ, Joaquin José
Asesor