

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CENTRO DEL PERÚ



FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“PURIFICACIÓN Y ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE A PARTIR DEL
LIXIVIADO DE LA EMPRESA FERROQUÍMICA S.R.L. PARA OBTENER
COBRE ELECTROLÍTICO A NIVEL LABORATORIO”**

Bachiller: CHAMORRO CAMASCA, GODWIN

Bachiller: JIMENEZ YGNACIO, ROXANA

Para Optar el Título Profesional de:

INGENIERO QUIMICO

HUANCAYO - PERÚ

2011

**“PURIFICACIÓN Y ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE A PARTIR DEL
LIXIVIADO DE LA EMPRESA FERROQUÍMICA S.R.L. PARA OBTENER
COBRE ELECTROLÍTICO A NIVEL LABORATORIO”**

ASESOR

Ms. Luis Fernando, RICCIO YAURI

DEDICATORIA

A mis padres Ángel y Lourdes como un reconocimiento al esfuerzo y apoyo incondicional que me han brindado por su amor y comprensión ya que han sacrificado por mi gran parte de sus vidas. A mis hermanos porque de alguna manera forman parte de lo que ahora soy por su confianza y el tiempo que compartieron junto a mí. A ustedes debo este logro.

Roxana

A mis padres Cayo y Estefanía por su apoyo constante e incondicional, a mis hermanos Deysi, Sadan y Winer. Quienes me brindaron sus conocimientos y experiencias que conforma en el desempeño laboral de mi vida profesional, por su comprensión permanente al tiempo invertido en la presente tesis.

Godwin

AGRADECIMIENTO

La realización de la presente tesis es el producto del esfuerzo personal de los autores, ya que sin el apoyo decidido de la Empresa FERROQUIMICA S.R.L. y la colaboración de varios profesionales, este trabajo no habría alcanzado su concreción con éxito.

En efecto, no queremos dejar pasar la ocasión sin agradecer el decisivo impulso proporcionado por nuestro asesor Ms. RICCIO YAURI, Luis Fernando, quien apoyó con sus oportunos y acertados consejos debido a su experiencia profesional acerca del tema en el trabajo de investigación. Asimismo, expresamos un particular y afectuoso reconocimiento de amistad, gratitud y agradecimiento a los catedráticos de nuestra casa superior de estudios de la Universidad Nacional del Centro del Perú, en especial a nuestra Facultad de Ingeniería Química por acogernos y brindarnos sus conocimientos durante nuestro periodo como estudiante para nuestra formación profesional. Otro agradecimiento especial se merecen los Ingenieros Marco Meza Pérez Palma y Andrés Corcino Rojas Quinto por sus pertinentes y atinados consejos durante el proceso de la realización de la tesis hasta su culminación.

Finalmente un especial agradecimiento a quienes desde nuestra familia nos brindaron su más decidido y continuo apoyo e incentivo para efectuar y concretar esta tarea. Su colaboración y comprensión por las largas horas de trabajo, dedicación y ausencia que demanda esta tesis, que se ven premiadas con el termino de este logro conjunto en que todos participaron y contribuyeron desde el inicio de nuestra formación hasta la culminación de la tesis .

RESUMEN

La Empresa FERROQUIMICA S.R.L. desarrolla la lixiviación del mineral oxidado en medio ácido por bateas inundadas que genera una solución de sulfato cúprico, con un ciclo de lixiviación normalmente de doce días, alcanzando así una recuperación del 80 % de cobre. A partir de esta solución se realiza la precipitación con metales por un intercambio iónico utilizando chatarra de hierro, obteniendo así cemento de cobre a 82 % y 16% de hierro. El cemento de cobre muestra problemas en la calidad del producto porque en la composición química presenta exceso de hierro debido a esto son comercializados a \$ 8 200 ton y en algunos casos los lotes de cemento de cobre son rechazados por las empresas que compran del producto.

Por ello se propone una alternativa que remplace la cementación por el cual el objetivo del trabajo de investigación es la purificación y electrodeposición de cobre a partir del lixiviado de la empresa FERROQUIMICA S.R.L. para obtener cobre electrolítico, mejorando así la calidad del producto. Para ello se analizó las características de la solución lixivante proveniente de la empresa y se determinó los parámetros óptimos con los que debe operar el proceso de purificación y electrodeposición para disminuir la cantidad de hierro que determina la baja calidad del producto final.

El diseño experimental empleado es el factorial de 2^2 (dos factores con dos niveles de variación) con tres repeticiones para los dos procesos. La muestra para la purificación fue tomada de una poza de lixiviación de la empresa con una capacidad de 3 500 litros de solución lixiviada realizando un muestreo sistemático aleatorio. Como la electrodeposición depende del proceso de purificación, la muestra fue tomada de acuerdo al mejor parámetro óptimo encontrado en la purificación.

Encontrándose en su composición química cobre 12,29 g/L, hierro 1,45 g/L, carbonatos 0,077 g/L y silicatos 0,28 g/L, La optimización de 1500 mL solución lixiviada se realizó

mediante pruebas experimentales a nivel laboratorio en el equipo de purificación teniendo como variables independientes a la temperatura (50 y 60) °C y pH (8 y 10), para la purificación del lixiviado se realizó la separación de carbonatos y silicatos por decantación y para la separación de fierro se óxido el ión ferroso a ión férrico utilizado ácido nítrico (HNO_3) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y se precipitó con hidróxido de amonio (NH_3OH) formándose tetraaminocuprato. Esta solución es analizada por espectrofotometría UV – visible, encontrando 11,798 % de cobre y 0,093 % de fierro a un pH de 10 y una temperatura de 60 °C. Esta solución purificada óptima se mantiene constante para realizar la electrodeposición.

La solución purificada óptima es acidificada a un pH de 0,8 para adecuar su conductividad eléctrica en el proceso de electrodeposición, los electrodos son colocados en la celda con una separación de 1 cm entre cátodos y ánodos, tomando en cuenta las variables independientes de densidad catódica (141,34 y 188,45) A/m^2 y tiempo de (1 y 2) horas. Se analizó la composición química a la salida del proceso de electrodeposición por espectrofotometría UV – visible por diferencia de concentraciones se halló la composición del producto catódico depositado obteniendo 10,690 g de cobre y 0,043 g de fierro, a una densidad catódica de 141,34 A/m^2 y un tiempo de 2 horas, con una pureza de cobre al 99,599 %.

Finalmente se propone a la empresa cambiar su proceso de cementación por el proceso de purificación y electrodeposición para obtener cobre de mayor pureza, para su comercialización según el precio del mercado internacional de \$10 000 ton y así logrando mejorar la rentabilidad de la empresa.

INTRODUCCIÓN

Actualmente la demanda de cobre es muy alta debido a la producción industrial de materiales fabricados con cobre. Por ello que la Empresa FERROQUIMICA S.R.L. tiene un área dedicada a la producción de cemento de cobre a partir de la lixiviación de minerales oxidados.

El presente trabajo de investigación se desarrolló en las instalaciones de la Universidad Nacional del Centro del Perú- Huancayo, en el laboratorio de química general, que tiene por objetivo la purificación y electrodeposición de cobre a partir del lixiviado de la empresa para obtener cobre electrolítico, mediante una oxidación y precipitación del hierro utilizando hidróxido de amonio, controlando la temperatura y pH donde se encontró los parámetros óptimos. Esta solución purificada se utilizará en el proceso de electrodeposición, con la determinación de sus parámetros óptimos de tiempo de deposición cuantificado en horas y la densidad catódica medido en A/m^2 para la obtención de cobre electrolítico.

El informe de tesis está organizado por capítulos que a continuación se menciona.

CAPITULO I: Generalidades de la empresa FERROQUIMICA S.R.L.

CAPITULO II: Revisión bibliográfica, conceptos y definiciones que facilitaran el entendimiento del trabajo y el sustento respectivo.

CAPITULO III: Parte experimental: metodología (materiales y métodos)

CAPITULO IV: Tratamiento de datos y discusión de resultados.

Se presenta las conclusiones de los resultados obteniéndose 99,596% de cobre y 0.404% de hierro, siendo satisfactorio con respecto a la cementación de cobre debido a que este se realiza en mayor tiempo de trabajo para producir cemento de cobre que cuenta con 82% de cobre y 16% de hierro por ello se realizo la purificación y electrodeposición como una alternativa de obtener cobre de mejor calidad. Y en las páginas finales se presenta las recomendaciones, bibliografía y anexo respectivo.

OBJETIVOS

- OBJETIVOS GENERALES

Evaluar la purificación y electrodeposición para la obtención de cobre electrolítico a partir del lixiviado de la empresa FERROQUÍMICA S.R.L. a nivel de laboratorio.

- OBJETIVOS ESPECIFICOS

- a. Caracterizar el lixiviado de la empresa FERROQUÍMICA S.R.L.
- b. Implementar un tanque de purificación y una celda de electrodeposición.
- c. Purificar el lixiviado empleando hidróxido de amonio como agente precipitante para la separación de las impurezas presentes.
- d. Determinar los parámetros operativos óptimos para la purificación (temperatura y pH) y electrodeposición (densidad de corriente y tiempo de operación).
- e. Determinar la composición química del electrolito a la salida del proceso de electrodeposición.

SIMBOLOGÍA UTILIZADA

a_{Cu} :	Actividad de la sustancia Cu
$a_{Cu^{2+}}$:	Actividad de la sustancia Cu^{2+}
C:	Altura del agitador con respecto a la base del tanque
C:	Coulomb
C_M :	Concentración molar
Da:	Diámetro de la paleta
DC:	Densidad catódica (A/m^2)
DC ₁	Densidad catódica nivel 1 de experimentación (A/m^2)
DC ₂ :	Densidad catódica nivel 2 de experimentación (A/m^2)
Dt:	Diámetro del tanque
E:	Fuerza- Electromotriz aplicada (FEM) expresada en voltios (V)
E° :	Potencial del electrodo estándar
E_{and} :	Potencial en el ánodo
E_{cat} :	Potencial en el cátodo
E_{celda} :	Potencial de la celda
E°_{Cu} :	Potencial estándar del cobre
eq - g:	Equivalente Gramo
eq – eq :	Equivalente Electroquímico
E_r :	Error relativo (%)
ER:	Proceso de Electro- Refinación
EW:	Proceso De Electro-Obtención
F:	Constante de Faraday
ΔG :	Energía libre de Gibbs
ΔG° :	Energía libre de Gibbs estándar

H:	Altura del tanque
I:	Intensidad de corriente aplicada, expresada en A.
J:	Ancho de la placa deflectora
K:	Constante de equilibrio
n :	Estado de valencia de la sustancia que se deposita, adimensional.
η :	Eficiencia de corriente (%)
pH:	Potencial de hidrógeno
PM:	Peso molecular de la sustancia g/mol.
pH ₁ :	Potencial de hidrógeno nivel 1 de experimentación
pH ₂ :	Potencial de hidrógeno nivel 2 de experimentación
Q:	Carga eléctrica
Q:	Composición química (g/L)
R:	Constante universal de los gases (8,31 J/mol K)
R:	Es la resistencia del conductor, expresada en ohm (Ω)
rpm:	Revoluciones por minuto
t :	Tiempo en el cual se aplico la corriente, expresado en segundos
t ₁ :	Tiempo nivel 1 de experimentación (horas)
t ₂ :	Tiempo nivel 2 de experimentación (horas)
T:	Temperatura absoluta, en grados kelvin
T ₁ :	Temperatura nivel 1 de experimentación (°C)
T ₂ :	Temperatura nivel 2 de experimentación (°C)
W _{máximo} :	Trabajo máximo
w :	Peso del metal depositado ,expresado en gramos
x _i :	Depósito en el cátodo analizado por espectrofotometría UV – visible
x _i :	Depósito en el cátodo pesado directamente

INDICE

DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTO	v
RESUMEN	vi
INTRODUCCION	viii
OBJETIVOS	x
SIMBOLOGIA UTILIZADA	xi
INDICE DE CONTENIDO	xiii
CAPITULO I	1
GENERALIDADES DE LA EMPRESA FERROQUIMICA S.R.L	1
CAPITULO II	4
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
2.2. Lixiviación en bateas inundadas	5
2.3. Precipitación con metales	6
2.3.1. Cementación de cobre con chatarra de hierro	6
2.3.2. Efecto de otras reacciones relevantes	7
2.4. Fundamentos de la purificación	8
2.4.1. Precipitación química	8
2.5. Variables que influyen en la purificación	9
2.6. Reacciones que se presentan en el proceso	10

2.7. Formación de complejos	11
2.8. Electroquímica	12
2.9. Leyes de Faraday	15
2.10. Eficiencia de corriente	17
2.11. Conductores metálicos	19
2.12. Ley de ohm	21
2.14. Requerimientos energéticos	25
2.15. Voltaje de descomposición	25
2.16. Depositación del metal	25
2.17. Diseño y materiales de ánodos	29
2.18. Diseño y materiales de cátodos	29
2.19. Aplicación del proceso de electro-obtención desde soluciones acuosas	30
2.20. Medidores eléctricos	31
CAPITULO III	34
PARTE EXPERIMENTAL: METODOLOGIA	34
3.2. Planeamiento del experimento factorial:	35
3.2.1. Factores o variables independientes a estudiar:	35
3.1.2. Niveles de variación de cada factor	36
3.1.3. Tabulación del plan de experimentación	38
3.1.4. Procedimiento experimental	40
3.2. Diseño metodológico	40

3.3. Procedimiento de trabajo	42
3.4. Resultados del diseño experimental	44
Fuente: Elaboración propia	45
CAPITULO IV	47
TRATAMIENTO DE DATOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	47
4.1. Resultados y discusión de la experimentación para evaluar la composición química de la solución lixiviada.	47
4.2.1. Caracterización de la composición química de la solución lixiviada	47
4.2.2. Implementación de un tanque de purificación y una celda para la electrodeposición.	48
4.2.3. Evaluación de la concentración de la solución purificada	49
4.2.4. Parámetros operativos óptimos para la purificación	51
4.2.5. Evaluación de la concentración del electrolito.	52
4.3. Pruebas experimentales para determinar la cantidad de cobre depositado en los cátodos.	53
4.7. Resultados por UV - visible y el pesado de los cátodos.	58
4.8. Cálculo teórico utilizando la Ley de Faraday para el tiempo de operación de una hora.	61
4.9. Cálculo teórico utilizando la Ley de Faraday para tiempo de operación de dos horas	62
Si se sabe que:	62
4.10. Cálculo del requerimiento energético	64
4.11. Evaluación del costo de energía	65

4.12. Evaluación del potencial de descomposición	66
4.13. Error relativo para la purificación	69
4.14. Error relativo para la electrodeposición	70
CONCLUSIONES	72
RECOMENDACIONES	74
BIBLIOGRAFIA	75
ANEXOS	77
ANEXOS A	78
ANEXO B	88
ANEXOS C	92
ANEXO D	98
DISEÑO EXPERIMENTAL	98

CAPITULO I

GENERALIDADES DE LA EMPRESA FERROQUIMICA S.R.L

1.1. Generalidades de FERROQUIMICA S.R.L.

FERROQUÍMICA S.R.L. es una empresa con sede principal en Huancayo - Junín - Perú, cuyo primer rubro es la "Transformación y Procesamiento de Minerales Metálicos y No Metálicos en Productos para la Construcción, bajo la Marca Comercial SHERMAN". Elaborados con estrictos controles de Calidad y Normas Técnicas Peruanas e Internacionales. Teniendo como segundo rubro la explotación y comercialización de minerales metálicos y no metálicos, para usos de materia prima de diversas industrias y también para uso ornamental, decorativo y en acabados de casas, departamentos, parques, centros comerciales y edificios.

Los productos agregados empleados en el acabado de trabajos de albañilería, estos productos son las pinturas, pegamentos, imprimantes, fraguas y temples, que son comercializados en el mercado regional Para la elaboración de estos

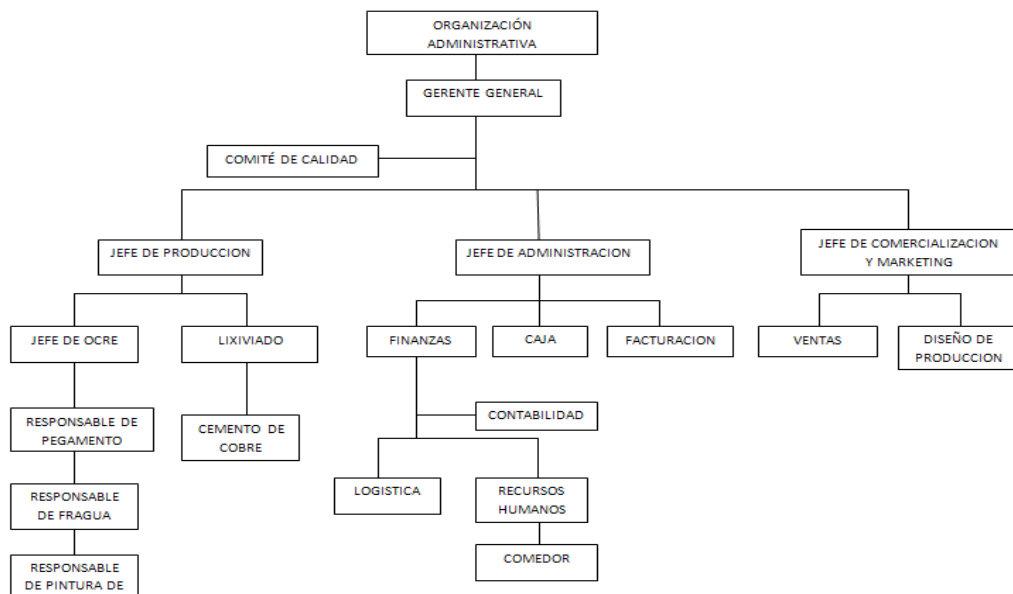
productos se emplea materia prima como por ejemplo la arena de cantera, cemento y otros aditivos.

1.2. Características generales de la empresa

- **Ubicación:** Jr. José Olaya N° 191 (altura de la cuadra 7 de Av. Esperanza)- El Tambo, Huancayo, Perú
- **RUC:** 20401743465
- **Razón Social:** FERROQUIMICA S.R.L
- **Pagina Web:** www.ferroquimicaperu.com
- **Tipo De Empresa:** Sociedad con responsabilidad limitada
- **Condición:** Activo
- **Fecha de Inicio de Actividades:** 14 de Abril de 1998
- **Actividad Comercial:** Fabricación de productos minerales

1.3. Organización administrativa

Diagrama de organización administrativa de FERROQUIMICA S.R.L



Fuente: FERROQUIMICA S.R.L

El proceso de la lixiviación de cobre empieza con la recepción de los minerales que llegan de las mina centauro 4, ubicado en la provincia de Concepción. Este mineral pasa por un proceso de chancado alcanzando una granulometría de ½ pulg, para luego pasar a las pozas de lixiviación donde se alimenta ácido sulfúrico industrial, el lixiviado debe estar a un pH de 1,2 por un periodo de doce días promedio, después es trasladado a la pozas de cementación para realizar el intercambio iónico con chatarra de fierro donde se produce cemento de cobre a un 82% de cobre y 16% de fierro. Este producto es vendido al mercado a un costo promedio de \$ 8 200 ton.

CAPITULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Lixiviación de minerales oxidados

Se considera como mineral oxidado a todos aquellos que integran en su fórmula química el oxígeno como elemento constitutivo principal. Esta particularidad les otorga una especial facilidad para su disociación en soluciones ácidas o alcalinas.

Los más importantes entre los minerales oxidados son la malaquita, la crisocola y la atacamita.

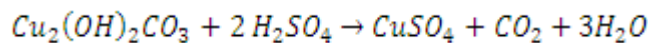
La influencia de la ganga sobre el proceso de lixiviación de minerales de cobre puede manifestarse principalmente a través del grado de consumo de ácido, de la cinética de disolución, y del grado de penetración de las partículas. Otra importante manifestación de la ganga perjudica la eficiencia del proceso de disolución que lo constituye el ocasional fenómeno de reatrapamiento de las especies disueltas que aunque a afectado frecuentemente a algunos minerales de oro, cuando existe especies orgánicas en la ganga, con un mecanismo similar al

del carbón activado, también se ha observado en algunos minerales de cobre. En este otro caso, existe situaciones en que la ganga está muy alterada y extremadamente descompuesta, presentando gran cantidad de arcillas, entre las cuales existen algunas que actúan con propiedades de intercambio iónico, re atrapando el cobre recién disuelto.

2.1.1. Lixiviación primaria de óxidos y de sulfuros por acción química

- Reacciones rápidas, en tiempos cortos, típicamente de 18 a 30 días
- Recuperación objetivo: 40 a 50 % del Cu en sulfuros y 80% del Cu en óxidos.

Las principales reacciones de transformación del mineral oxidado (malaquita) es:



2.2. Lixiviación en bateas inundadas

Conocido también por lixiviación por percolación, este sistema ha sido usado para tratar minerales oxidados de cobre. Consiste en una estructura con forma de paralelepípedo de hormigón, protegido anteriormente con asfalto antiácido o resina epóxica, provisto de un fondo falso de madera y una tela filtrante, se llena hasta arriba con mineral, normalmente bajo 3/4" a 1/2 " y que es inunda con las soluciones de lixiviación.

Dado que las bateas son un sistema de operación muy dinámico, son apropiadas solamente para lixiviar minerales que presenta una cinética de disolución muy rápida. El ciclo de lixiviación es normalmente muy corto de 6 a 12 días.^[9]

2.3. Precipitación con metales

La precipitación de un metal o sus sales, desde soluciones acuosas, por otro metal se conoce como "cementación", debido a que el metal precipitado usualmente se deposita o cementa sobre el metal añadido.

2.3.1. Cementación de cobre con chatarra de hierro

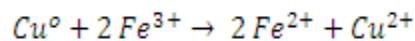
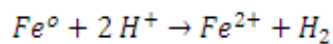
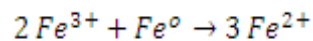
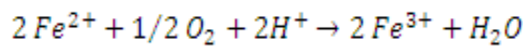
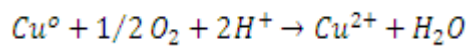
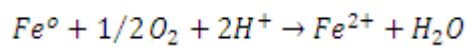
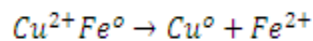
La precipitación o cementación del cobre con chatarra de hierro, fue hasta hace solo un par de décadas, una técnica muy común en la industria del cobre para recuperar el metal desde las soluciones acuosas ricas proveniente de la lixiviación de minerales, especialmente en operaciones de mediano y pequeño tamaño, por la simpleza del procedimiento y bajo costo de las instalaciones requeridas para estos efectos.

El proceso se basa en el potencial de electrodo que tengan los metales involucrados. El metal con potencial de electrodo más alto, tiene mayor tendencia a la oxidación, y pasará a la solución desplazando al metal que tenga un menor potencial positivo. Siempre y cuando las soluciones sean diluidas y el ión del metal no se encuentre formando complejo. Cuando hay complejos involucrados, los datos de potencial de electrodo pueden cambiar drásticamente.

En general, mientras mayor sea el potencial de celda de la reacción de cementación, mayor será la tendencia a precipitar impurezas, ya que éstas se encontrarán comprendidas con mayor probabilidad, en cierto rango de potenciales, por lo que se verán favorecidas para precipitar en conjunto^[9].

2.3.2. Efecto de otras reacciones relevantes

Durante la cementación del cobre con hierro suelen ocurrir también algunas otras reacciones secundarias que afectan la eficiencia del proceso. Esto se relaciona con el medio ácido y oxidante que ocurrió la lixiviación, que precede a la cementación, y se pueden resumir de la siguiente manera:



El efecto global de todas estas reacciones secundarias, o competitivas es un aumento del consumo neto de hierro, lo que afecta los factores de eficiencia económica del proceso. De este modo, si bien el consumo estequiométrico está dado por consumo teórico de hierro = $PM_{\text{hierro}} / PM_{\text{cobre}}$ = $55,85 / 63,54 = 0,879$ [kg hierro / kg cobre]

Se ha observado que el consumo en la realidad industrial varía a partir de 1,0 alcanzando ocasionalmente hasta 3,0 [kg hierro / kg cobre]

Otra de las dificultades durante la precipitación con metales es que existe la tendencia para que el metal precipitado se redissuelva particularmente

cuando este permanece un tiempo largo en contacto con la solución donde se continua produciendo la precipitación.^[9]

2.4. Fundamentos de la purificación

- a) Ciertas soluciones como en este caso la solución impura de sulfato de cobre se descompone totalmente en iones según la teoría de la disociación enunciado por Debye, Hückel, y Onsager en nuestro caso el sulfato de cobre (CuSO_4) se descompone en los iones $(\text{SO}_4)^{-2}$ y en Cu^{+2} y el resto de elementos, que en este caso vienen a ser impurezas, se encuentran también en estado iónico como el Fe^{+2} .
- b) Al encontrarse todas las impurezas en estado iónico, se hace uso del peróxido de hidrógeno y ácido nítrico para la oxidación de los iones y la formación de cloruros con el ácido clorhídrico para precipitar el hierro en Fe^{3+} .

Otro factor importante a considerar en el proceso de purificación es la velocidad de reacción (cinética de la reacción química).

2.4.1. Precipitación química

La precipitación es una etapa sumamente importante en todos los procesos de la hidrometalurgia y es la etapa del proceso en la cual se separa el metal disuelto de la solución lixivante como un producto sólido.

En términos generales la precipitación química se efectúa agregando un reactivo, el cual puede ser un gas, un compuesto químico, o bien calor por medio de vapor de agua, en diferentes circunstancias, para que reaccione y expulse el metal de la solución en forma de un precipitado sólido, la

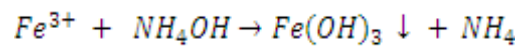
precipitación química se realiza a la presión atmosférica, para que ocurran las reacciones de precipitación.

2.5. Variables que influyen en la purificación

Dentro de las variables que se deben tener presentes en el proceso de purificación tenemos:

2.5.1. Agente precipitante

El agente precipitante como el hidróxido de amonio es uno de los reactivos importante porque gracias a estos se logra la precipitación de los iones Fe^{3+} en hidróxido férrico con exceso de reactivo.



2.5.2. Agitación

De la agitación depende que se haga una buena homogenización en la distribución de las partículas de hierro en la masa líquida. La agitación de los reactores es de tipo mecánica, lo que crea un movimiento turbulento en sentido horizontal.

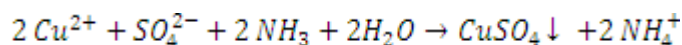
2.5.3. Temperatura

Esta variable puede ser una de las más importantes se trabaja a una temperatura que varía entre los 50 – 60 °C, el aumento de temperatura favorece una mayor actividad de las impurezas permitiendo una mejor disolución del hierro, teniendo en cuenta que la solución es acida, la disolución se consigue por el desplazamiento iónico de impurezas la cual está en relación con las tensiones electromotrices.

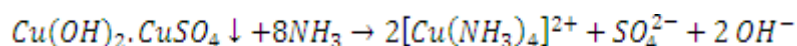
2.6. Reacciones que se presentan en el proceso

2.6.1. Reacciones para el cobre

- **Solución de amoníaco (agregado en efecto):** precipitado azul de una sal básica (sulfato básico de cobre):



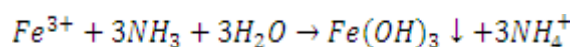
Que es soluble en exceso de reactivo, donde se obtiene una coloración azul profunda debido a la formación de iones complejos tetraaminocuprato:



Si la solución contienen sales de amonio (o era fuertemente acida y se usaron grandes cantidades de amonio para su neutralización), la precipitación no ocurrirá pero el color azul se formara directamente. ^[4]

2.6.2. Reacciones del ion fierro (III)

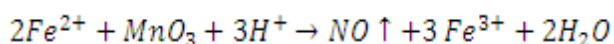
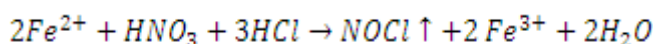
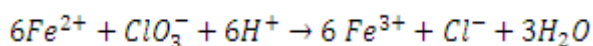
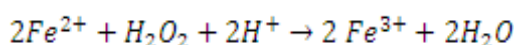
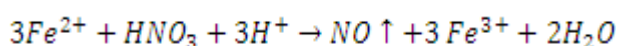
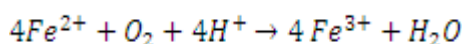
- **Solución de amoníaco:** precipita gelatinoso de hidróxido de fierro (III) marrón rojizo, insoluble en exceso de reactivo, pero soluble en ácidos.



El producto de solubilidad del hidróxido de fierro (III) es tan pequeño ($3,8 \times 10^{-38}$) que ocurre la precipitación completa aun en presencia de sales de amonio (diferencia con fierro (II), níquel, cobalto, manganeso, cinc y magnesio). La precipitación no ocurre en presencia de ciertos ácidos orgánicos.

El hidróxido de hierro (III) es convertido en óxido de hierro (III) por calentamiento fuerte; el óxido calcinado es difícilmente soluble en ácidos diluidos pero se disuelve por ebullición vigorizada con ácido clorhídrico concentrado.^[4]

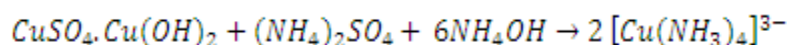
2.6.3. Oxidación de iones hierro (II) a hierro (III): por exposición al aire ocurre lentamente la oxidación. La oxidación rápida se puede efectuar con ácido nítrico concentrado, peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico concentrado con clorato de potasio, agua regia, permanganato de potasio, dicromato de potasio y sulfato de cerio (IV) en solución ácida.^[4]



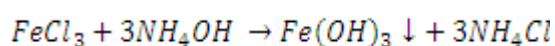
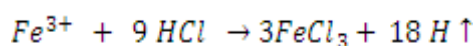
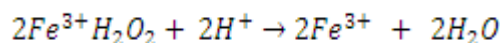
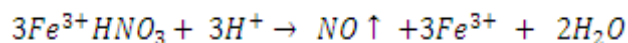
2.7. Formación de complejos

En la práctica del análisis cualitativo inorgánico se hace un amplio uso de reacciones que conducen a la formación de complejos. Un ion complejo comprende un átomo central y a un número de ligandos fuertemente unidos al primero. Las moléculas y los iones inorgánicos simples como NH_3 forman ligandos tetradentados. Los complejos formados por ligandos polidentados son llamados quelatos; la formación de los complejos quelatos es usada extensivamente en el análisis químico cuantitativo.^[4]

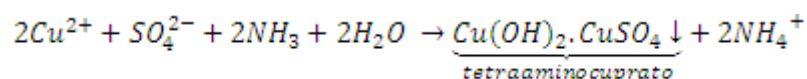
La formación del siguiente complejo:



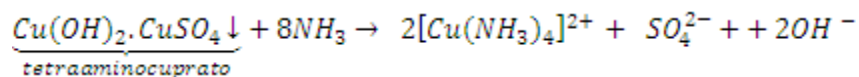
• Para el hierro:



• Para el cobre:



Con exceso de reactivo se diluye el precipitado:



2.8. Electroquímica

Es la rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química. Los procesos electroquímicos son reacciones redox (oxidación-reducción) en donde la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad o la energía eléctrica se aprovecha para inducir una reacción química. En la reacción redox se transfieren electrones de una sustancia a otra. ^[10]

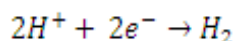
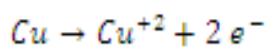
2.8.1. Proceso de electro-obtención (EW)

La precipitación por reducción eléctrica comúnmente conocida como electro-obtención (EW), es actualmente uno de los procedimientos más sencillos para recuperar metales, en forma pura y selectiva, respecto a las impurezas existentes en soluciones. Su característica principal radica en que el metal ya está en la solución y solamente se trata de recuperarlo depositándolo en cátodos, mientras el ánodo es esencialmente insoluble. Una celda de electrodeposición esta constituida por:

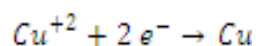
La celda: es un recipiente que contiene el electrolito y los electrodos. En algunos casos la celda puede ser constituida por dos mitades, conectadas entre si por un puente salino.

El electrolito: un medio acuoso, que contiene los iones del metal a depositar y otros iones que migran permitiendo el paso de la corriente entre los electrodos.

El ánodo: material solido conductor en cuya superficie se realiza un proceso de oxidación con liberación de electrones.



El cátodo: electrodo solido conductor en cuya superficie se realiza un proceso de reducción con los electrones provenientes del ánodo



En la actualidad tiene una gran importancia económica, al permitir el beneficio de recursos lixiviables, tanto el oro como de cobre, plata, etc.,

cuyo tratamiento por otras vías resultaría económicamente inviable. En la tabla N°01, se presenta una lista de los metales que se recuperan comercialmente por EW, junto a las características del electrolito y del cátodo usado en cada caso.

Tabla N°01: Metales que se recuperan por precipitación electrolítica reductiva (EW).

Metales	Electrolito	Cátodo	Comentario
Antimonio	Soda y sulfuro de sodio	Acero	*
Cadmio	Solución de sulfato	Aluminio	Sub-producto de la recuperación de zinc
Cromo	Solución de sulfato	Hastelloy	*
Cobalto	Solución de sulfato	Acero inoxidable	Co –producido junto al cobre en el congo
Cobre	Solución de sulfato	Cobre o acero inoxidable	Soluciones de lixiviación de alta ley o bien después de SX
Galio	Solución de soda (NaOH)	Acero inoxidable	*
Manganeso	Solución de sulfato	Acero inoxidable	*
Níquel	Solución de sulfato	Níquel o acero inoxidable	*
Oro	Solución de cianuro	Lana de acero	*
Plata	Solución de nitrato	Plata o grafito	*
Teluro	Solución de soda (NaOH)	Acero inoxidable	*
Zinc	Solución de sulfato	Aluminio	*
	Solución de soda (NaOH)	Acero inoxidable	Producción de zinc en polvo

Fuente: Hidrometalurgia - Domic^[9].

2.8.2. Proceso de electro- refinación (ER)

La refinación electrolítica (ER) constituye un paso obligado de refinación para proceder a la comercialización final de numerosos metales, su

característica principal radica en que el metal lleva como ánodo (soluble) y se disuelve electrolíticamente, mientras en el cátodo se deposita el metal refinado en forma simultánea, las impurezas quedan disueltas en el electrolito y también precipitan en los residuos o barras anódicas, sin duda que el caso que el cobre es el más notable, ya que prácticamente todo el cobre mundial que se utiliza industrialmente en la actualidad requiere del grado de pureza establecido por los estándares del cobre electrolítico.^[9]

2.8.3. Naturaleza del electrolito

Los procesos electrolíticos de la metalurgia extractiva se pueden clasificar en dos categorías principales, de acuerdo a la naturaleza del electrolito utilizado:

- Los que usan electrolitos acuosos, que se lleva a cabo a temperatura que rara vez exceden los 60 °C, como es el caso del proceso de EW y de ER de cobre, zinc, níquel, cobalto, oro y plata.
- Los que se realizan con electrolitos de sales fundidas (en medios no acuosos), que se desarrollan a temperaturas bastante más altas como es el caso de la recuperación de aluminio, magnesio, litio y otros metales similares.^[9]

2.9. Leyes de Faraday

Se trata de leyes que relacionan la corriente eléctrica con la masa que se deposita o libera en cada electrodo como producto de la electrólisis.

2.9.1. Primera ley de Faraday

La masa que se deposita o libera en un electrodo es directamente proporcional a la carga eléctrica que atraviesa la solución. ^[2]

$$w = KQ$$

2.1

w=Masa depositada o liberada

K=Constante de proporcionalidad

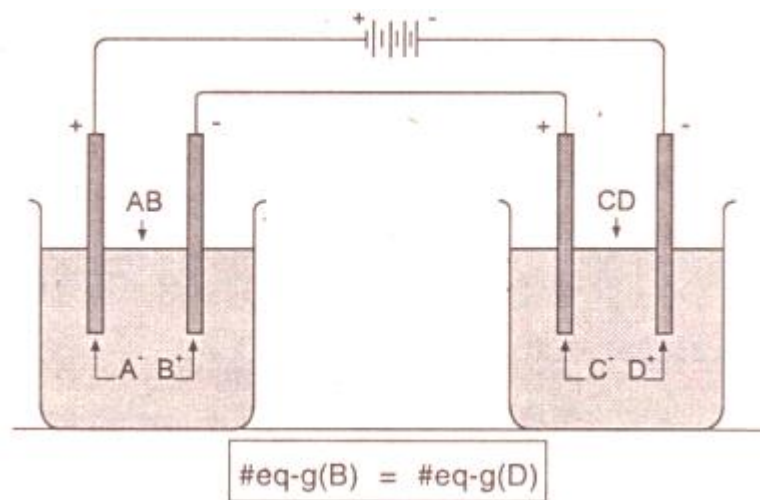
Q=Carga eléctrica

2.9.2. Segunda ley de Faraday

Para una misma cantidad de electricidad, la masa de diferentes sustancias liberadas o depositadas son proporcionales a sus masas equivalentes.

Podemos expresar esta ley indicando que en cada electrodo se deposita o libera el mismo número de equivalentes gramos ^[2]:

Figura N°01: la segunda ley de Faraday



Fuente: Química - Alfredo Salcedo ^[2]

De estas dos leyes de Faraday se indican dos definiciones básicas.

- **Equivalente electroquímico(eq-eq)**

Es la cantidad de sustancia que se deposita en el electrodo al paso de 1 coulomb (1 C).^[2]

$$1eq - eq(x) = \frac{w(x)}{Q} \quad 2.2$$

- **Equivalente gramo (eq-g)**

Es la cantidad de sustancia que se deposita en el electrodo debido al paso de 96500 coulomb (96500 C) o de 1 Faraday (1F).^[2]

$$1eq - g(x) = 96500 eq - eq$$

Si se quiere determinar la masa que se deposita o libera en el electrodo utilizaremos la ecuación:

$$W = \frac{IxtxPM}{Fxn} \quad 2.3$$

Donde:

w: Peso del metal depositado, expresado en g.

I: Intensidad de corriente aplicada, expresada en A.

t: Tiempo en el cual se aplico la corriente, expresado en s.

PM: Peso molecular de la sustancia que se está depositando g/mol.

n: Estado de valencia de la sustancia que se deposita, a dimensional.

2.10. Eficiencia de corriente

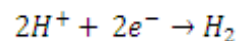
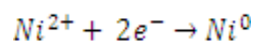
Las relaciones suponen la totalidad de la eficiencia en el uso de la corriente. Sin embargo, de la práctica se sabe que esta situación es ideal, y que es normal que un porcentaje de electrones se derive ya sea a la depositación de algunas otras sustancias o a la descomposición de agua y consecuente desprendimiento de gas hidrógeno, o bien que una fracción del metal depositado se re disuelva químicamente o se pierda de alguna otra, manera.

La eficiencia de corriente, es el peso de material efectivamente depositado versus el que teóricamente debía haberse precipitado.^[9]

$$Eficiencia\ de\ Corriente(\%) = \frac{masa\ real\ depositada}{masa\ teorica\ depositada} \times 100 \quad 2.4$$

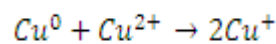
Las causas que provocan este rendimiento son:

- **Reacción de electrodo simultaneo:** por ejemplo, en la deposición eléctrica del níquel que es un metal mas electronegativo que el hidrógeno en la serie electroquímica de los metales, se produce la reacción simultanea de desprendimiento de gas hidrógeno, que también consumen corriente y que no se usa en níquel eléctrico.^[9]

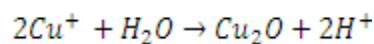


- **Interacción de productos anódicos y catódicos:** Desde el momento que se realiza una electrolisis, en el ánodo se han producido reacciones del tipo reductor y en cátodo otro del tipo oxidante .Si por alguna razón existe interacción entre los productos de electrodo, obviamente que entre ellos reaccionara químicamente, disminuyendo la eficiencia del proceso.^[9]

- **Reversibilidad eléctrica del proceso de electrodo:** Si el producto de un electrodo en una celda difunde hacia el otro electrodo, puede ser parcial o total retornado a su condición original .Es decir un producto anódico oxidado, si alcanza a llegar al cátodo, será inmediatamente reducido y viceversa.^[9]
- **Interacción del producto con el electrolito:** por ejemplo en la deposición del cobre desde un electrolito acidulado de CuSO₄ se ha visto que el ion cúprico lentamente disuelve químicamente el cobre metálico depositado :



A su vez si la solución fuese neutra, el ion cuproso formado se hidrolizaría:



A su vez el óxido cuproso contamina el cobre catódico depositado y se produce una aparente pérdida de eficiencia.^[9]

- **Interacción de componentes del ánodo con el electrolito:** los ánodos de cobre usados para refinación (ER) suelen contener pequeñas porciones de Cu₂O. Este óxido se disuelve químicamente en el electrolito, y luego se deposita eléctricamente en el cátodo, llevando la eficiencia de corriente por encima de 100 %.^[9]

2.11. Conductores metálicos

El movimiento de la energía eléctrica a través de un conductor metálico se realiza sin transferencia de masa en el material del conductor .La conducción eléctrica por los metales se debe al movimiento de los electrones .Todo los metales y sus aleaciones metálicas poseen este tipo de conductancia y también unas pocas sustancias químicas ,como son el peróxido de plomo ,PbO₂ y el dióxido de

magnesio MnO_2 . El paso de corrientes por conductores metálicos se manifiesta por generación de calor y por efectos magnéticos, pero no ocurren cambios de composición observables.^[8]

2.11.1. Electrolitos y no electrolitos

Un electrolito es una sustancia que, cuando se disuelve en agua, forma una disociación que conduce la electricidad. Un no electrolito no conduce la corriente eléctrica cuando se disuelve en agua.^[14]

Tabla N° 02: electrolito fuerte, débil y no electrolito

Electrolito fuerte	Electrolito débil	No electrolito
HCl	CH_3COOH	$(NH_2)_2CO$ (urea)
HNO_3	HF	CH_3OH (metanol)
$HClO_4$	HNO_2	C_2H_5OH (etanol)
$H_2SO_4^*$	NH_3	$C_6H_{12}O_6$ (glucosa)
NaOH	H_2O^{**}	$C_{12}H_{22}O_{11}$ (sacarosa)

*El H_2SO_4 tiene iones H^+ insolubles.

**El agua pura es un electrolito extremadamente débil.

Fuente: Química General - Raymond Chan^[14]

Cuando sube la temperatura de una solución, a la energía cinética promedio del ion también aumenta, los iones migran más rápido y la solución se hace mejor conductora de la electricidad.

Un electrolito fuerte es aquel que, al estar en solución acuosa, se encuentra altamente disociado en iones, mientras que uno débil es el que presenta una disociación incompleta.^[14]

2.12. Ley de ohm

La intensidad de corriente a través de una resistencia es directamente proporcional a la diferencia de potencial entre sus extremos e inversamente proporcional a su resistencia.

Recuerde que la corriente convencional es del polo de mayor potencial (A) hacia el polo de menor potencial (B).^[15]

$$I = \frac{V_A - V_B}{R} \quad 2.5$$

Luego:

$$V = V_A - V_B \quad 2.6$$

Observaciones:

Las soluciones al igual que los conductores metálicos, obedecen la ley de Ohm.^[9]

$$E = I \times R \quad 2.7$$

En donde:

I: Es la intensidad de corriente que se expresa en amperes (A)

E: Es la fuerza- electromotriz aplicada (FEM) expresada en voltios (V)

R: Es la resistencia del conductor, expresada en ohm (Ω)

V: Diferencia de potenciales (v)

2.13. Potencial de electrodo y cambio de energía libre

Representa el máximo trabajo que puede realizar una determinada celda electroquímica. La cantidad de energía suministrada por cada equivalente de sustancia reaccionada es un Faraday (96500 coulomb), y para "n" equivalentes reaccionando la cantidad de electricidad es "nF": [9]

$$\text{Trabajo máximo} = W_{\text{máximo}} = -\Delta G = -nFE \quad 2.8$$

Donde:

ΔG : energía libre de Gibbs. En condiciones estándar

$$-\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad 2.9$$

Dado que el cambio de energía libre estándar se relaciona con la constante de equilibrio, "K", a través de la relación:

$$\Delta G^\circ = RT \ln K \quad 2.10$$

$$\text{Log} K = \frac{nFE^\circ}{2,303 RT} \quad 2.11$$

2.13.1. Medición del potencial del electrodo estándar

El potencial varía con la concentración .El estado estándar se establece para soluciones de 1 Molar en condiciones ambientales, en cuyo caso el potencial medido se conoce como potencial de electrodo estándar y se

denota como E° . El potencial medido a cualquier otra concentración, se relaciona con el potencial estándar mediante la ecuación de Nernst:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\text{oxidante}}{\text{reductor}} \right] \quad 2.12$$

En la tabla se encuentra los potenciales de electrodo estándar medido para la mayoría de los metales, constituyendo la denominada serie electroquímica de los metales, también conocida como escala de nobleza. En ella los metales se encuentran clasificados en tres grupos según su grado de reactividad:

- Metales altamente reactivos , o “menos nobles”
- Metales semi-reactivos, y
- Metales menos reactivos, o “más nobles”.

Tabla N° 03: Serie electroquímica de los metales; también conocida como serie de nobleza de los metales

Grupo	Metal	Reacción	E° [V]
Metales menos reactivos o “más nobles”	Oro	$\text{Au}^{\circ} = \text{Au}^{+} + 2 e^{-}$	-1,68
	Metales grupo del platino		-0,8 a 1,2
	Plata	$\text{Ag}^{\circ} = \text{Ag}^{+} + 2 e^{-}$	-0,799
	Mercurio	$\text{Hg}^{\circ} = \text{Hg}^{2+} + 2 e^{-}$	-0,789
	Cobre	$\text{Cu}^{\circ} = \text{Cu}^{2+} + 2 e^{-}$	-0,337

Estándar de referencia	hidrógeno	$H_2 = 2H^+ + 2 e^-$	0,000
Metales semi-reactivos	Plomo	$Pb^0 = Pb^{2+} + 2 e^-$	0,126
	Estaño	$Sn^0 = Sn^{2+} + 2 e^-$	0,136
	Níquel	$Ni^0 = Ni^{2+} + 2 e^-$	0,250
	Cobalto	$Co^0 = Co^{2+} + 2 e^-$	0,277
	Cadmio	$Cd^0 = Cd^{2+} + 2 e^-$	0,403
	Hierro	$Fe^0 = Fe^{2+} + 2 e^-$	0,440
Metales altamente reactivos o "menos nobles"	Cromo	$Cr^0 = Cr^{2+} + 2 e^-$	0,86
	Magnesio	$Mn^0 = Mn^{2+} + 2 e^-$	1,19
	Aluminio	$Al^0 = Al^{3+} + 2 e^-$	1,66
	Berilio	$Be^0 = Be^{2+} + 2 e^-$	1,85
	Magnesio	$Mg^0 = Mg^{2+} + 2 e^-$	2,37
	Sodio	$Na^0 = Na^+ + 1 e^-$	2,714
	Calcio	$Ca^0 = Ca^{2+} + 2 e^-$	2,870
	Potasio	$K^0 = K^+ + 1 e^-$	2,925
	Litio	$Li^0 = Li^+ + 1 e^-$	3,045

Fuente: Hidrometalurgia – Domic ^[9]

2.14. Requerimientos energéticos

Los requerimientos de energía para una operación de EW son importantes.^[9]

$$\text{Energía} = \frac{1}{\eta} \times \frac{(\text{amperes} \times \text{segundo}) \times \text{volts}}{3600 \text{ segundos}} = [\text{Wh}] \quad 2.11$$

2.15. Voltaje de descomposición

Para que una reacción electroquímica proceda bastaría con aplicar una fuerza electromotriz, FEM, equivalente a la suma de los voltajes requeridos por los ánodos y cátodos, respectivamente.

Este voltaje está relacionado con el voltaje de la celda o voltaje teórico mínimo necesario para electrolizar un electrolito dado.

En principio, tan pronto se alcanza este voltaje entre un ánodo y un cátodo tiene lugar la electrolisis.^[9]

2.16. Deposición del metal

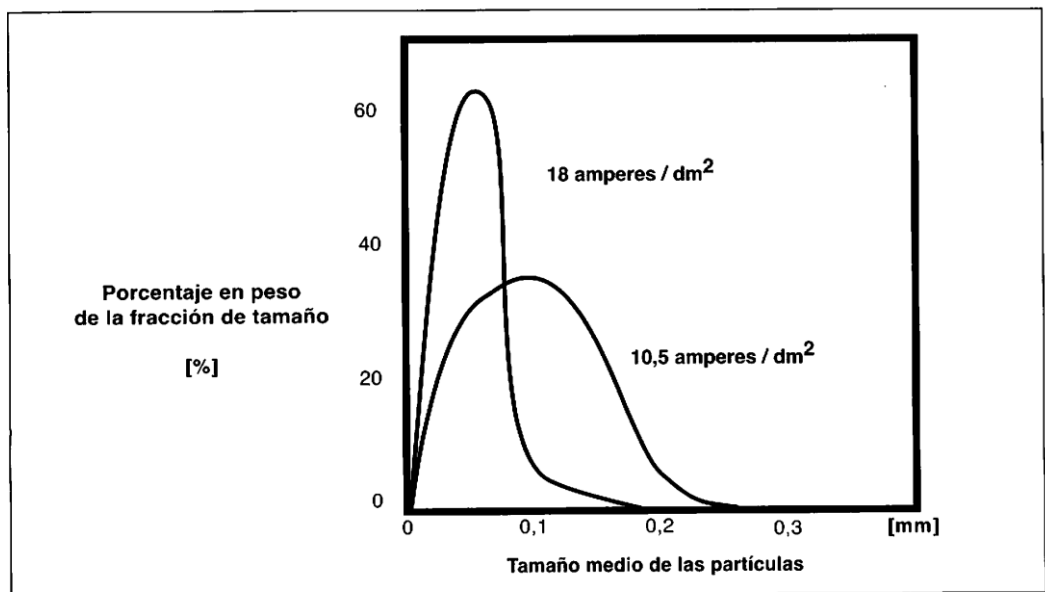
La cinética de deposición de metales, de acuerdo a las leyes de Faraday, depende solamente de la corriente aplicada y no de otros factores tales como temperatura, concentración, u otros. Sin embargo, la calidad del depósito del metal está relacionada directamente con estos factores. Los depósitos eléctricos de metales son siempre cristalinos, pero pueden variar desde un depósito adherente, grueso, de granos grandes, hasta un depósito pulvulento, de granos finos y poco adherido. La forma del depósito depende de muchos factores.^[9]

- **Densidad de corriente:** a bajas densidades de corriente la descarga del ion es lenta. Es decir el proceso será controlado por la velocidad de reacción

química. De esta manera, el producto será un depósito grueso, a densidades de corriente muy alta ocurrirá lo contrario.

- **Concentraciones del electrolito:** a bajas concentraciones del electrolito la velocidad de difusión es lenta y, normalmente, es la que controla la totalidad del proceso. El proceso completo es controlado por difusión y se favorece la producción de polvo. Lo opuesto ocurre a concentraciones altas del electrolito.
- **Temperatura:** aumenta la temperatura aumenta la velocidad de difusión y la tasa de crecimiento de los cristales. Ambos factores favorecen a la formación de un depósito más grueso. De esa manera al aumentar la temperatura permite formar un depósito más coherente y grueso.

Figura N° 02: Efecto de la densidad de corriente sobre el tamaño medio de partícula de polvo de cobre electrodepositado.



Fuente: Hidrometalurgia -Domic^[9]

2.16.1. Diseño y materiales para celdas electrolíticas

Industrialmente existe una gran variedad de celdas electrolíticas. Los diversos diseños dependen de numerosos factores:

- Tipo de electrolito, si es acuoso o de sales fundidas
- Tipo de cátodos, si es líquido o sólido, o bien si es compacto, esponjoso o particulado.
- Tipo de proceso, si se trata de EW o de ER.
- Mientras que en soluciones acuosas se pueden hacer ciertas generalizaciones, debido a que las celdas de EW y de ER convencionales varían muy poco, en los restantes casos la situación es muy diversa.^[9]

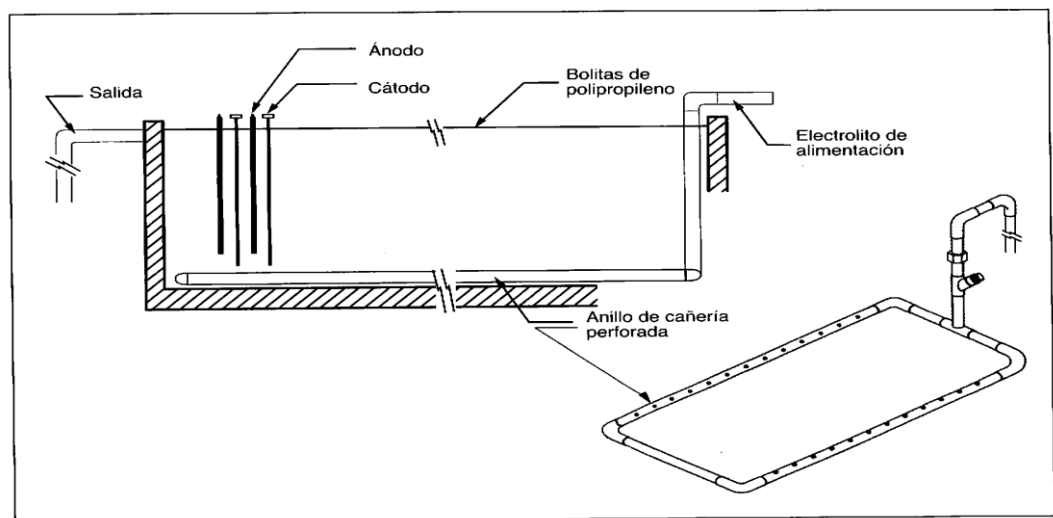
2.16.2. Celdas convencionales para electrolisis en medios acuosos

El diseño de celdas eléctricas para medios acuosos varían muy poco, ya que en general se trata de ánodos y cátodos suspendidos verticalmente, frente a frente uno de otro. Las mayores diferencias se producen en relación a su objeto de uso final; según se trate del proceso de electro-obtención o de electro-refinación, puesto que en el primero es más crítica necesaria la permanente renovación y agitación del electrolito frente a las placas, ya que con la nueva solución se renueva el metal para la deposición.

En ambos casos, debe cuidarse de reservar un cierto espacio en el fondo de la celda para la acumulación y evaluación de los residuos de ánodos, en el caso del EW, y de los barros anódicos, en el caso de la ER. Sin

embargo, también deben existir precauciones especiales en el ingreso y distribución del electrolito para evitar la contaminación de los cátodos con la remoción accidental de las impurezas acumuladas en el fondo de la celda. ^[9]

Figura Nº 03: Corte esquemático de una celda convencional de electro-obtención provisto de una anillo de cañería perforado, distribuidor de soluciones desde el fondo y frente a cada espacio inter-electrodos.



2.16.3. Materiales de construcción de las celdas convencionales:

En los materiales de construcción de las celdas convencionales ha habido un progreso significativo en los años recientes. En efecto a inicios del siglo XX se usaban celdas de concreto revestidas de una protección estancada consistente en una lámina de plomo soldado. Mucho después en la década de los '70 se introdujeron los revestimientos de membranas de materiales plásticos resistentes al calor y a los productos químicos del electrolito. Sin embargo, desde fines de los años '80 se consolidó el uso de un nuevo producto, el hormigón polimérico, consiste en un hormigón fabricado de resinas de poliéster que actúa como ligante, y arena de cuarzo como

carga. Lo que ha permitido eliminar los revestimientos de membranas y hacer celdas monolíticas prefabricadas de una sola pieza.

2.17. Diseño y materiales de ánodos

En el proceso de electro-obtención, los ánodos son por definición insolubles y teóricamente inertes frente al proceso. Cuando la electrolisis se desarrolla en medios acuosos, predomina el uso de ánodos de plomo, en alguna de sus diversas aleaciones: plomo/antimonio, plomo/antimonio/plata, plomo/calcio, plomo//calcio/estaño y plomo/calcio/estroncio. En todas ellas predomina el plomo; las cantidades de los demás constituyentes son casi insignificantes, pero permiten dar al ánodo mejores características físicas y químicas que las de plomo puro. En especial en relación a la estabilidad mecánica, rigidez, dureza y resistencia química a la corrosión.^[9]

2.18. Diseño y materiales de cátodos

En términos de cátodos se presentan diversas alternativas. Por un lado están las llamadas "placas madre", que corresponden en general a un sustrato de un metal diferente sobre el cual se deposita el metal de interés, en el caso del proceso EW desde soluciones acuosas de zinc sobre una placa de aluminio y de cobalto sobre una placa de acero inoxidable. De igual modo, en la EW de cobre es ya estándar el uso de placas madre de acero inoxidable, después de depositar durante unas 24 horas, el metal se desprende de la placa madre, las laminas se retiran y planchan, se les agrega dos trozos previamente recortados de la misma lamina para formar un soporte, denominado "orejas", y se cuelga mediante una barra de cobre para continuar la depositación en lo que se llama "celdas comerciales".^[9]

2.19. Aplicación del proceso de electro-obtención desde soluciones acuosas

El proceso de electro-obtención EW, desde soluciones acuosas se aplica a una gran cantidad de metales y metaloides, según se aprecia en la tabla N°4. Esta tecnología presenta algunas características que favorecen su aplicación:

Es la posibilidad de una producción de metal de alta pureza, eliminando la necesidad de otras etapas de refinación.

Cuando se usa un electrolito de ácido sulfúrico y sulfato, se usaran ánodos de aleaciones de plomo, lo que permite que en el ánodo se forme protones, que regeneran el ácido estequiométrico lo que a su vez representa un crédito al costo del proceso. Paralelamente, se desprende y evoluciona el oxígeno.

En el caso del cobre, la mayor concentración en el electrolito, junto a una alta temperatura del mismo, constituyen las variables fundamentales para mantener una calidad catódica aun operando a altas densidad de corriente. La temperatura mejora sustancialmente la conductividad del electrolito, siendo preferible acercarse lo más posible a los 50 °C. En cambio en el caso del zinc la temperatura debe controlarse enfriando las soluciones para evitar la generación de hidrógeno en el cátodo.

El comportamiento de las impurezas es de diversos tipos. Los metales más nobles pueden co-precipitarse. Hay otros metales que pueden reducir el sobre voltaje de hidrógeno causando la perdida de la posibilidad de depositación. Por ejemplo, el zinc. En el mismo caso del zinc se debe retirar las sales magnesio por ejemplo, para que su acumulación no cause precipitación en sitios inconvenientes. En el caso del cobre el hierro es deseable hasta unos 1,5-2,0 g/L, ya que ayuda a asegurar una mejor calidad del depósito.^[9]

Tabla N° 04: Aplicaciones del proceso de electro-obtenciones, a metales y metaloides

Metal	electrolito	tempe- ratura [°C]	pH	ánodo	cátodo	voltaje de celda [volts]	requerimiento energético [kWh/kg]	eficiencia de corriente [%]	comentarios
Antimonio	NaOH+Na ₂ S	50			acero	2.5-3.0			estibnita lixiviada c/Na ₂ S
Cadmio	sulfato	25		Pb-Ag	aluminio	2.5-2.7	1.3	93	sub-producto del zinc
Cobalto	sulfato	50	7	Pb-Sb-Ag	ac. inox.	5.0	6.5	85	co-producido c/Cu (Zaire)
Cobalto	sulfato	65	1,5		acero			75	
Cobre	sulfato	50	0,8	Pb-Ca-Sn	ac. inox.	2.0	2.0	90	después de LX-SX
Cromo	sulfato	50		Pb-Ag	ac. inox.	4.2	18.9	45	
Galio	NaOH				ac. inox.				sub-producto del aluminio
Manganeso	sulfato		7,2	Pb-Ag	ac. inox.	5.1	8.5	60	se usa un diafragma
Niquel	sulfato	65	3,5	Pb-Sb	niquel	3.4	3.7	94	de LX de mata de Co-Ni
Oro	cianuro	75	11	acero	lana ac.	3.0			después de elución de CA
Plata	nitrate				plata				
Teluro	NaOH	45		acero	ac. inox.				
Zinc	sulfato	35	6	Pb-Ag	aluminio	3,4	3,3	90	después de LX c/ácido
Zinc	NaOH				ac. inox.				producto zinc en polvo

Fuente: Hidrometalurgia-Domic ^[9]

2.20. Medidores eléctricos

2.20.1. Amperímetro (A)

Se emplea para medir la intensidad de corriente que pasa a través de un conductor o una resistencia. El amperímetro es conectado en serie y por ello se diseña con la menor resistencia posible. Cuando se dice que el amperímetro es ideal se considera que la resistencia interna es cero. La lectura del amperímetro es la intensidad (I). ^[15]

2.20.2. Voltímetro (V)

Se emplea para medir la diferencia de potenciales entre dos bordes del circuito y de una resistencia. Se conecta en paralelo y por ello se diseña con la mayor resistencia posible.

Voltímetros ideales: es aquella cuya resistencia interna es considerada infinita tal que por el voltímetro no pasa corriente.

Voltímetro real: es aquel cuya resistencia interna no es infinita, pero si es grande tal que por el voltímetro la corriente circulante es muy pequeña. ^[15]

2.21. Reacción química

Una reacción química es un proceso mediante el cual una o más sustancias (elementos o compuestos) denominadas reactivos, sufren una transformación para dar lugar a sustancias diferentes denominadas productos.

Las reacciones químicas conllevan generalmente la ruptura de los enlaces químicos de los reactivos y la formación de nuevos enlaces para obtener los productos. La ruptura de enlaces precisa generalmente la aportación de una cierta cantidad de energía, mientras que la formación de enlaces la libera; el resultado neto de dichos intercambios de energía puede ser positivo en cuyo caso la reacción es exotérmica (desprende calor) o negativo cuando la reacción es endotérmica (precisa la aportación de calor para producirse).

En algunos casos, para que la reacción comience, es necesaria la aportación de una cierta energía inicial que se denomina energía de activación, cuando ello no es necesario, y la reacción entre los productos comienza por sí sola a temperatura

y presión ambientales, la reacción se denomina espontánea. Estos intercambios de calor son objeto de estudio de la termoquímica

2.22. Reacción electroquímica

Una reacción electroquímica la podemos definir como una reacción redox en la que el intercambio de electrones tiene lugar en un electrodo. El cambio químico es producido por el intercambio de electrones realizado entre un electrodo y un aceptor o donador de electrones en una disolución.

Se diferencia de una reacción química redox en que el donador o aceptor de electrones, es el electrodo (al que se comunica un potencial eléctrico) donde se realiza la transferencia electrodoica, cambiando de un medio homogéneo (reacción química) a un medio heterogéneo (reacción electroquímica).

2.23. Beneficios purificación y electrodeposición

- Es un proceso mas rápido se realiza en horas
- El producto que se obtiene es de mejor calidad alcanzando el 99,599 % de pureza del cobre en los cátodos.
- En el proceso se requiere menor mano de obra
- Es un proceso mas limpio, ya que la solución acida que se produce después del proceso se puede llegar a recircular.

2.24. Contras de la cementación de cobre

- El proceso de cementación puede demorar de 5 a 6 días
- El cemento de cobre cuenta con 82% de cobre y 16% de fierro la cantidad de fierro que esta presente contamina el producto.
- El en proceso de cementación se requiere mayor mano de obra
- Es un proceso que perjudica el medio ambiente debido a que los efluentes son eliminados directamente ambiente.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL: METODOLOGIA

3.1. Diseño experimental

El diseño experimental empleado en el desarrollo de la tesis es el diseño factorial 2^2 , es decir un experimento factorial con 2 factores y 2 niveles, cuya representación tabulada es:

Tabla N°05: Variables independientes

Variable independiente a	Variable independiente b	
	b1	b2
a1	a1 b1	a1 b2
a2	a2 b1	a2 b2

Fuente: Elaboración propia

3.2. Planeamiento del experimento factorial:

3.2.1. Factores o variables independientes a estudiar:

3.2.1.1. Las variables independientes para la purificación son:

- pH medido en el proceso
- temperatura medida en °C

3.2.1.2. Las variables intervinientes para la purificación

Para el desarrollo de este experimento se mantuvo constante las siguientes variables porque son parámetros operativos:

- Cantidad de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) 10 ml para oxidar al hierro Fe^{2+} a hierro Fe^{3+} .
- Cantidad de ácido nítrico (HNO_3) 10 m para ayudar a la oxidación del hierro Fe^{2+} a hierro Fe^{3+} .
- Volumen de la solución lixiviada a trabajar 1500 ml que es el volumen de muestra de trabaja.

La variable dependiente del proceso de purificación es la composición química de la solución purificada, cuyos indicadores son los contenidos de hierro y cobre en g/L.

3.2.1.3. Las variables independientes para la electrodeposición son:

- Densidad catódica medida en A/m^2
- Tiempo de deposición de cobre cuantificado en horas.

3.1.1.1. Las variables intervinientes para la electrodeposición

Para el desarrollo del experimento se mantuvo constante las siguientes variables porque son parámetros operativos:

- Volumen del electrolito 1L, debido a la capacidad de la celda de electrodeposición.
- Intensidad de corriente 5 A, según los trabajos realizados.

La variable dependiente del proceso de electrodeposición es la composición química del electrolito a la salida, cuyos indicadores son los contenidos de hierro y cobre en g/L.

3.1.2. Niveles de variación de cada factor

Las pruebas experimentales de purificación y electrodeposición están basadas en dos niveles de variación de cada una de las variables independientes que se detallan en las tablas siguientes:

Tabla N° 06: Niveles de variación de los factores en la purificación

FACTORES	NIVEL 1			NIVEL 2		
	Símbolo	Indicador	Justificación	Símbolo	Indicador	Justificación
1.pH	pH ₁	8	pH mínimo donde precipita parcialmente las impurezas	pH ₂	10	pH adecuado donde precipita la mayor cantidad de impurezas
2.Temperatura (°C)	T ₁	50	Temperatura mínima la cual precipita 1,329g de hierro.	T ₂	60	Temperatura a la cual precipita 1,357 g de hierro y evitar la precipitación de cobre.

Fuente: Elaboración propia

Tabla N° 07: Niveles de variación de los factores en la electrodeposición

FACTORES	NIVEL 1			NIVEL 2		
	Símbolo	Indicador	Justificación	Símbolo	Indicador	Justificación
1.Tiempo (h)	t ₁	1	Tiempo mínimo para obtener 4,81 g de cobre	t ₂	2	Tiempo adecuado del deposito
2.Densidad catódica(A/m ²)	DC ₁	141,34	Número máximo de cátodos para cosechar 10,28 g de Cu.	DC ₂	188,45	Número mínimo de cátodos para producir 4,52 g de Cu.

Fuente: Elaboración propia

3.1.3. Tabulación del plan de experimentación

A continuación se representa la tabla organizada con las combinaciones y repeticiones del experimento de purificación y electrodeposición cuyas variables están representadas por su simbología y codificado.

Tabla N°08: plan de experimentación de la purificación

N° experimentos	Variables independientes				Variables dependientes	
	Simbología				Simbología	
	Original		codificado		Original	codificado
	pH	T(°C)	X ₁	X ₂	Q(g/L)	Y
1	8	50	-1	-1	*	*
2	10	50	+1	-1	*	*
3	8	60	-1	+1	*	*
4	10	60	+1	+1	*	*
5	8	50	-1	-1	*	*
6	10	50	+1	-1	*	*
7	8	60	-1	+1	*	*
8	10	60	+1	+1	*	*
9	8	50	-1	-1	*	*
10	10	50	+1	-1	*	*
11	8	60	-1	+1	*	*
12	10	60	+1	+1	*	*

Fuente: Elaboración propia

Tabla N° 09: plan de experimentación de la electrodeposición

N° experimentos	Variables independientes				Variables dependientes	
	Simbología				Simbología	
	Original		codificado		Original	codificado
	t (h)	DC (A/m ²)	X ₁	X ₂	Q(g/L)	Y
1	1	141,34	-1	-1	*	*
2	2	141,34	+1	-1	*	*
3	1	188,45	-1	+1	*	*
4	2	188,45	+1	+1	*	*
5	1	141,34	-1	-1	*	*
6	2	141,34	+1	-1	*	*
7	1	188,45	-1	+1	*	*
8	2	188,45	+1	+1	*	*
9	1	141,34	-1	-1	*	*
10	2	141,34	+1	-1	*	*
11	1	188,45	-1	+1	*	*
12	2	188,45	+1	+1	*	*

Fuente: Elaboración propia

3.1.4. Procedimiento experimental

Para empezar a realizar las corridas experimentales a nivel laboratorio se tuvo que trabajar con las siguientes variables independientes.

3.1.4.1. Para el proceso de purificación:

- Temperatura: para el empleo de esta variable se ha trabajado con un controlador de temperatura, que permite graduar y mantener constante durante el proceso.
- Potencial de hidrógeno: para controlar esta variable se trabajó con la ayuda de un pH- metro digital.

3.1.4.2. Para el proceso de electrodeposición:

- Tiempo de deposición: esta variable se manipuló por el periodo de una a dos horas para la cosecha de cobre en los cátodos.
- Densidad catódica: para la manipulación de esta variable se ha mantenido constante la intensidad de corriente, se tuvo que variar el área para ello se vario la cantidad de cátodos, más no el área individual de los cátodos.

3.2. Diseño metodológico

3.2.1. Población y muestra para la purificación.

3.2.1.1. Población:

1 poza de lixiviación con capacidad de 3 500 litros de solución lixiviada

3.3.1.2. Muestra:

1.5 litros de solución lixiviada para realizar la purificación.

3.2.2. Población y muestra para la electrodeposición.

3.2.2.1. Población:

12litros de solución purificada de acuerdo a los mejores parámetros óptimos encontrados en la purificación.

3.2.2.2. Muestra:

1 litro de solución purificada para realizar la electrodeposición de cobre en los cátodos.

3.2.3. Materiales, equipos y reactivos

3.2.3.1. Materiales

- Una probeta de 500 ml
- 4 vasos de precipitación de 1500 ml.
- 4 pipetas de 5 ml.
- Una pro pipeta.
- Una cocinilla eléctrica.
- 4 lunas de reloj.
- 4 embudos.
- 4 matraces de 250 ml.

- 4 fioles de 100 ml.
- Papel filtro cuantitativo

3.2.3.2. Equipos

- Equipo de purificación
- pH-metro digital
- Celda de electrodeposición
- Fuente de poder

3.2.3.3. Reactivos

- Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)
- Ácido Clorhídrico (HCl)
- Ácido Nítrico (HNO_3)
- Hidróxido de amonio (NH_4OH)
- Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2)
- Agua destilada (H_2O)

3.3. Procedimiento de trabajo

- Para el inicio del proceso de purificación del lixiviado se instala el equipo bajo las condiciones de seguridad.

- Posteriormente se alimenta al reactor 1,5 litros de la solución lixiviada, para realizar la oxidación del ion ferroso Fe^{+2} al ion férrico Fe^{+3} , con la adición de 10 ml de ácido nítrico (HNO_3) y 10 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), para la oxidación completa de los iones.
- Se añade ácido clorhídrico para la formación de cloruro férrico (FeCl_3), en ebullición, por un periodo de cinco minutos.
- Esta solución ya oxidada se enfría a la temperatura de 60°C para realizar la precipitación con hidróxido de amonio (NH_4OH) hasta un pH 10 por un periodo de 10 min donde se obtiene una coloración azul profunda debido a la formación de iones complejos de tetraaminocuprato.
- Para la filtración se descarga la solución precipitada, separando el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de la solución y este precipitado será lavado para su mayor recuperación.
- Se lleva a ebullición la solución purificada, para eliminar el hidróxido de amonio (NH_4OH) que aun se encuentra presente. Enfriando y acidificando ligeramente la solución con ácido sulfúrico H_2SO_4
- Se toma una muestra de 100 ml de la solución purificada para realizar su análisis químico donde encontramos la cantidad de cobre y fierro presente, por espectrofotometría UV-Visible.
- Se acidifica la solución purificada con ácido sulfúrico H_2SO_4 a un pH de 0,8 lo cual le brinda la conductividad necesaria para el proceso de electrodeposición.
- Para dar inicio a la electrodeposición primero los cátodos son pesados
- Se instala la celda de electrodeposición con 4 cátodos y 5 ánodos.

- Se alimenta 1 litro del electrolito a la celda de electrodeposición. Se enciende el rectificador para suministrar la corriente necesaria de 2,5 V.
- Durante el desarrollo de la prueba se tiene estricto control de las condiciones de operación para evitar problemas en el proceso como cortocircuito.
- Después de un tiempo de dos horas los cátodos adquieren un espesor y se procede con la cosecha respectiva, para lo cual antes se debe interrumpir con el suministro de corriente eléctrica.
- Los cátodos son secados para ser pesados y conocer la cantidad depositada por una diferencia del peso inicial.
- Se evalúa 100 ml del electrolito presente en la celda para determinar la cantidad de cobre y hierro presente, por espectrofotometría UV-Visible. Una vez conocida la composición del electrolito se determina la cantidad de masa depositada por diferencia de composición final e inicial.

3.4. Resultados del diseño experimental

Tabla N°10: Resultados del diseño experimental de la purificación.

N° Experimentos	Variable independiente		Variable dependiente	
	Simbología original		Simbología original	
	pH	T(°C)	Cu (g/L)	Fe (g/L)
1	8	50	10,425	0,191

2	10	50	11,253	0,121
3	8	60	10,536	0,178
4	10	60	11,798	0,093
5	8	50	10,398	0,187
6	10	50	11,301	0,132
7	8	60	10,525	0,164
8	10	60	11,675	0,096
9	8	50	10,410	0,189
10	10	50	11,320	0,130
11	8	60	10,520	0,166
12	10	60	11,692	0,097

Fuente: Elaboración propia

Tabla N° 11: Resultados del diseño experimental de electrodeposición

N° Experimentos	Variable independiente		Variable dependiente	
	Simbología original		Simbología original	
	t(horas)	DC(A/m ²)	Cu (g/L)	Fe (g/L)
1	1	141,34	4,961	0,065

2	2	141,34	10,874	0,044
3	1	188,45	4,626	0,070
4	2	188,45	10,555	0,074
5	1	141,34	4,890	0,064
6	2	141,34	10,690	0,043
7	1	188,45	4,535	0,069
8	2	188,45	10,351	0,073
9	1	141,34	4,788	0,063
10	2	141,34	10,833	0,044
11	1	188,45	4,586	0,070
12	2	188,45	10,647	0,075

Fuente: Elaboración propia

CAPITULO IV

TRATAMIENTO DE DATOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El presente capítulo contiene el tratamiento y la discusión de resultados de las pruebas experimentales a nivel laboratorio que fueron descritos en el Capítulo III.

4.1. Resultados y discusión de la experimentación para el proceso de purificación

4.1.1. Caracterización de la composición química de la solución lixiviada

Para obtener cobre electrolítico por purificación y electrodeposición a partir del lixiviado de la empresa FERROQUÍMICA S.R.L. a nivel laboratorio, se llevó a cabo primero la caracterización del lixiviado de la empresa, para el cual se realizó el análisis cuantitativo del lixiviado con el espectrofotómetro UV-visible de la FIQ-UNCP encontrando los resultados de la composición de contenidos metálicos y no metálicos que se muestran en la tabla N° 12.

Tabla N° 12: Composición química de la solución lixiviada

Muestra	Contenido (g/L)			
	Cu	Fe	Carbonatos(CO ₃)	Silicatos (SiO ₃)
Solución lixiviada	12,29	1,45	0,077	0,28

Fuente: Elaboración propia

Se tomó una muestra aleatoria de 1500 mL en base a la capacidad de la celda de electrodeposición. Para tal efecto se hizo un escalamiento de una celda mayor de electrodeposición y se tomó 50 mL de la muestra para su caracterización, los resultados indican un 12,29 g/L de cobre; 1,45 g/L de hierro; 0,077 g/L de carbonatos; 0,28 g/L de silicatos en su composición química del lixiviado. Este resultado nos indica que se encuentra un 10,28 % de hierro la cual hace impuro al lixiviado y los carbonatos y silicatos se separa por decantación.

4.1.2 Implementación de un tanque de purificación y una celda para la electrodeposición.

Para la realización del trabajo se implementó un tanque de acero inoxidable para evitar su corrosión se construyó en función al volumen de trabajo de 1,5 L; para realizar la agitación y la precipitación del hierro, además cuenta con una termocupla para el control de la temperatura del sistema, lo cual es agitado con motor de potencia 175 watts, con una

resistencia eléctrica de 1500 watts para mantener la temperatura adecuada.

Para la electrodeposición se implementó una celda de material acrílico para evitar cortocircuitos que afecta el proceso con capacidad de 1 L de electrolito es incorporando a ello 4 cátodos de cobre y 5 ánodos de plomo y es controlado con un cronometro en un tiempo de una a dos horas de trabajo. Se acopló un voltímetro y un amperímetro para el control del voltaje y amperaje. Toda esta labor fue realizada en el laboratorio de la facultad de Ingeniería Química de la UNCP.

4.1.3 Evaluación de la concentración de la solución purificada

Tabla N°13: Variación de la concentración de la solución purificada

N° experimentos	Variable independiente		Concentración a la entrada		Concentración a la salida		Variación	
	pH	T(°C)	Cu (g/L)	Fe (g/L)	Cu (g/L)	Fe (g/L)	Cu (g/L)	Fe (g/L)
1	8	50	12,29	1,45	10,425	0,191	1,865	1,259
2	10	50	12,29	1,45	11,253	0,121	1,037	1,329
3	8	60	12,29	1,45	10,536	0,178	1,754	1,272
4	10	60	12,29	1,45	11,798	0,093	0,492	1,357
5	8	50	12,29	1,45	10,398	0,187	1,892	1,263
6	10	50	12,29	1,45	11,301	0,132	0,989	1,318
7	8	60	12,29	1,45	10,525	0,164	1,765	1,286

8	10	60	12,29	1,45	11,675	0,096	0,615	1,354
9	8	50	12,29	1,45	10,410	0,189	1,880	1,261
10	10	50	12,29	1,45	11,320	0,130	0,970	1,320
11	8	60	12,29	1,45	10,520	0,166	1,770	1,284
12	10	60	12,29	1,45	11,692	0,097	0,598	1,353

Fuente: Elaboración propia

En la purificación del lixiviado se trabajó con 1,5 L de muestra para la separación de los elementos: fierro, carbonatos y silicatos que son impurezas, se realizó la sedimentación donde se separó los compuestos no metálicos (carbonatos y silicatos), por otro lado para eliminar el fierro que se encuentra presente en mayor cantidad se realizó la precipitación química previa oxidación del ion ferroso a ion férrico utilizando ácido nítrico y peróxido de hidrógeno. Para precipitar el ion férrico se trabajó con hidróxido de amonio al 25 %, controlando el pH (8-10) y la temperatura (50-60) °C, observando una coloración azul ultramar característico del complejo tetraaminocuprato, se filtra para separa el precipitado de la solución dejando parcialmente libre del contenido de fierro. Para el análisis cuantitativo de esta solución purificada se trabajó con el espectrofotómetro UV-visible de la FIQ-UNCP en el laboratorio de análisis de agua encontrando los resultados que se muestran en la tabla anterior.

4.1.4 Parámetros operativos óptimos para la purificación

Tabla Nº 14: Porcentaje de hierro eliminado en la purificación

Nº Experimentos	pH	T(°C)	Fe (g/L) a la entrada	Fe (g/L) a la salida	% de hierro separado
1	8	50	1,45	1,259	86,827
2	10	50	1,45	1,329	91,655
3	8	60	1,45	1,272	87,724
4	10	60	1,45	1,357	93,586
5	8	50	1,45	1,263	87,103
6	10	50	1,45	1,318	90,896
7	8	60	1,45	1,286	88,689
8	10	60	1,45	1,354	93,379
9	8	50	1,45	1,261	86,965
10	10	50	1,45	1,320	91,034
11	8	60	1,45	1,284	88,551
12	10	60	1,45	1,353	93,310

Fuente: Elaboración propia

En la tabla N°14 se muestra el porcentaje de fierro eliminado según los datos obtenidos en el proceso de purificación se encontró un mejor resultado a 93,586 % de fierro con 11,798 g/L de Cu y 0,093 g/L de Fe a la temperatura de 60°C y un pH de 10 siendo este los parámetros óptimos para la purificación.

4.2. Resultados y discusión de la experimentación para el proceso de electrodeposición

4.2.1. Evaluación de la concentración del electrolito.

Tabla N° 15: Variación de la concentración del electrolito utilizando la solución purificada óptima por espectrofotometría – UV visible.

N° Experimentos	Variable independiente		Concentración a la entrada		Concentración a la salida		Depósito en el cátodo	
	t(h)	DC(A/m ²)	Cu (g/L)	Fe (g/L)	Cu (g/L)	Fe (g/L)	Cu (g/L)	Fe (g/L)
1	1	141,34	11,798	0,093	6,837	0,028	4,961	0,065
2	2	141,34	11,798	0,093	0,924	0,049	10,874	0,044
3	1	188,45	11,798	0,093	7,172	0,023	4,626	0,070
4	2	188,45	11,699	0,097	1,144	0,023	10,555	0,074
5	1	141,34	11,699	0,097	6,809	0,033	4,890	0,064
6	2	141,34	11,699	0,097	1,009	0,054	10,690	0,043
7	1	188,45	11,689	0,112	7,154	0,043	4,535	0,069
8	2	188,45	11,689	0,112	1,338	0,039	10,351	0,073
9	1	141,34	11,689	0,112	6,901	0,049	4,788	0,063
10	2	141,34	11,710	0,095	0,877	0,051	10,833	0,044

11	1	188,45	11,710	0,095	7,124	0,025	4,586	0,070
12	2	188,45	11,710	0,095	1,063	0,020	10,647	0,075

Fuente: Elaboración propia

En la electrodeposición se mantuvo constante la solución purificada óptima (temperatura de 60°C y un pH de 10) para realizar las respectivas pruebas en la celda, para ello se acidificó la muestra de 1 litro a un pH de 0,8 con ácido sulfúrico para alcanzar una mejor conductividad eléctrica de la solución. Para la electrodeposición de cobre se manejó las variables independientes de tiempo (1 - 2) h y densidad catódica (141,34-188,45)A/m², La densidad catódica varía de acuerdo a la cantidad de cátodos utilizados, para una mayor densidad catódica se trabajó con 3 cátodos y para una menor densidad catódica se trabajó con 4 cátodos. Con un área en cada cátodo de 88,44 cm², considerando la intensidad de corriente 5 A y con 2,5 V que son constantes para el proceso, con la separación de 1 cm entre ánodo y cátodo.

4.2.2. Pruebas experimentales para determinar la cantidad de cobre depositado en los cátodos.

4.2.2.1. Cobre depositado utilizando 4 cátodos de cobre donde la densidad catódica es 141,34 A/m² en 1 hora

Tabla Nº 16: Promedio de masa depositada en el cátodo

Nº Experimentos	Cátodos	Ingreso (g)	salida (g)	Cu (g)	Depósito en el cátodo
1	1	41,9	43,12	1,22	
	2	64,3	65,52	1,22	
	3	75,7	76,92	1,22	
	4	63,5	64,72	1,22	4,88
2	1	42,8	44,00	1,20	
	2	65,2	66,40	1,20	
	3	76,6	77,80	1,20	
	4	64,5	65,71	1,21	4,81
3	1	43,3	44,48	1,18	
	2	66,4	67,58	1,18	
	3	77,2	78,39	1,19	
	4	65,7	66,89	1,19	4,74
PROMEDIO DE MASA DEPOSITADA					4,81

Fuente: Elaboración propia

En la tabla N° 16 se muestra tres pruebas experimentales que se trabajó utilizando 4 cátodos de cobre con una densidad catódica de $141,34 \text{ A/m}^2$. Los cátodos se pesaron antes del ingreso a la celda de electrodeposición. Después de una hora de trabajo se retira los cátodos de la celda y posteriormente se

realizó el secado y pesado, encontrando así el promedio de masa depositada de 4,81 g.

4.2.2.2. Cobre depositado utilizando 4 cátodos de cobre donde la densidad catódica es 141,34 A/m² en 2 horas

Tabla N° 17: Promedio de masa depositada en el cátodo

N° Experimentos	Cátodos	Ingreso (g)	salida (g)	Cu g/L	
1	1	44,4	47,05	2,65	
	2	66,7	69,35	2,65	
	3	78,0	80,65	2,65	
	4	66,1	68,75	2,65	10,60
2	1	45,1	47,7	2,6	
	2	66,3	68,9	2,6	
	3	78,7	81,3	2,6	
	4	66,9	69,52	2,62	10,42
3	1	46,5	49,14	2,64	
	2	66,9	69,54	2,64	
	3	79,1	81,74	2,64	

	4	70,3	72,94	2,64	10,56
PROMEDIO DE MASA DEPOSITADA					10,53

Fuente: Elaboración propia

En la tabla N° 17 se muestra tres pruebas experimentales que se trabajó utilizando 4 cátodos de cobre con una densidad catódica de 141,34 A/m². Los cátodos utilizados en las pruebas anteriores se lijan y lavan para pesarlos antes del ingreso a la celda de electrodeposición. Después de dos horas de trabajo se retira los cátodos de la celda y posteriormente se realiza el secado y pesado, encontrando así el promedio de masa depositada de 10,53 g.

4.2.2.3. Cobre depositado utilizando 3 cátodos de cobre donde la densidad catódica es 188,45 A/m² para 1 hora

Tabla N° 18: Promedio de masa depositada en él cátodo

N° Experimentos	Cátodos	Ingreso (g)	salida (g)	Cu (g/L)	
1	1	46,6	48,12	1,52	
	2	67,0	68,52	1,52	
	3	67,2	68,72	1,52	4,56
2	1	46,8	48,29	1,49	
	2	79,1	80,59	1,49	
	3	67,1	68,59	1,49	4,47

3	1	46,9	48,40	1,50	
	2	67,2	68,70	1,50	
	3	80,6	82,12	1,52	4,52
PROMEDIO DE MASA DEPOSITADA					4,52

Fuente: Elaboración propia

En la tabla N° 18 se muestra tres pruebas experimentales que se trabajó utilizando 3 cátodos de cobre debido a la variación de la densidad catódica de 188,45 A/m². Los cátodos utilizados en las pruebas anteriores se lijan y lavan para pesarlos antes del ingreso a la celda de electrodeposición. Después de una hora de trabajo se retira los cátodos de la celda y posteriormente se realiza el secado y pesado encontrando así el promedio de masa depositada de 4,52g.

4.2.2.4. Cobre depositado utilizando 3 cátodos de cobre donde la densidad catódica es 188,45 A/m² para 2 horas

Tabla N° 19: Promedio de masa depositada en el cátodo

N° experimentos	Cátodos	Ingreso (g)	salida (g)	Cu (g/L)	Suma de cada experimento
1	1	46,9	50,34	3,44	
	2	67,3	70,74	3,44	
	3	67,8	71,24	3,44	10,32
2	1	47,0	50,40	3,40	

	2	67,4	70,72	3,32	
	3	68,2	71,60	3,40	10,12
3	1	47,2	50,67	3,47	
	2	67,6	71,07	3,47	
	3	81,1	84,57	3,47	10,41
PROMEDIO DE MASA DEPOSITADA					10,28

Fuente: Elaboración propia

En la tabla N° 19 se muestra tres pruebas experimentales que se trabajó utilizando 3 cátodos de cobre debido a la variación de la densidad catódica de 188,45 A/m². Los cátodos utilizados en las pruebas anteriores se lijan y lavan para pesarlos antes del ingreso a la celda de electrodeposición. Después de dos horas de trabajo se retira los cátodos de la celda y posteriormente se realiza el secado y pesado, encontrando así el promedio de masa depositada de 10,28 g. Todas las pruebas experimentales anteriores se trabajó con un espaciamiento de 1 cm entre electrodos y con un voltaje constante de 2,5 V.

4.2.3. Resultados por espectrofotometría UV - visible y el pesado de los cátodos.

Tabla N° 20: Resultados por espectrofotometría UV - visible y el pesado de los cátodos.

N° Experiment	Variable independiente	Depósito en el cátodo analizado por	Depósito en el cátodo pesado
----------------------	-------------------------------	--	-------------------------------------

	t(h)	DC (A/m ²)	espectrofotometría UV - visible	
1	1	141,34	4,961	4,88
2	2	141,34	10,874	10,6
3	1	188,45	4,626	4,56
4	2	188,45	10,555	10,32
5	1	141,34	4,890	4,81
6	2	141,34	10,690	10,42
7	1	188,45	4,535	4,47
8	2	188,45	10,351	10,12
9	1	141,34	4,788	4,74
10	2	141,34	10,833	10,56
11	1	188,45	4,586	4,52
12	2	188,45	10,647	10,41

Fuente: Elaboración propia

En la tabla N° 20 se muestra la cantidad de cobre por el análisis de espectrofotometría UV- visible y el peso del cobre en los cátodos depositados.

4.2.4. Parámetros operativos óptimos para la electrodeposición

Tabla N° 21: Porcentaje de cobre depositado.

Nº Experimentos	t(h)	DC (A/m ²)	Cu (g/L)	Fe (g/L)	% de Cobre Depositado
1	1	141,34	4,961	0,065	98,706
2	2	141,34	10,874	0,044	99,596
3	1	188,45	4,626	0,070	98,509
4	2	188,45	10,555	0,074	99,303
5	1	141,34	4,890	0,064	98,708
6	2	141,34	10,690	0,043	99,599
7	1	188,45	4,535	0,069	98,501
8	2	188,45	10,351	0,073	99,299
9	1	141,34	4,788	0,063	98,701
10	2	141,34	10,833	0,044	99,595
11	1	188,45	4,586	0,070	98,496
12	2	188,45	10,647	0,075	99,300

Fuente: Elaboración propia

Se calculó el porcentaje de cobre depositado según los datos obtenidos en el proceso de electrodeposición, que se muestra en la tabla N° 21, Para el resultado óptimo de la purificación de 11,798 g/L de Cu y 0,093 g/L de Fe donde se alcanzó un 99.596 % de cobre, a una densidad catódica de 141,34 A/m² con dos horas de trabajo siendo este el valor óptimo con un

resultado del depósito en el cátodo de 10,690 g/L de cobre y 0,043g/L de fierro .

4.2.5. Cálculo teórico del cobre depositado utilizando la ley de Faraday

4.2.5.1. Cálculo teórico del cobre depositado utilizando la Ley de Faraday para el tiempo de operación de una hora.

Si se sabe que:

Tiempo de operación (horas)	1
Amperaje (A)	5
Peso molecular	63,5
Estado de valencia de la sustancia depositada	2
Constante de Faraday (A.seg/peso equiv)	96500

$$W = \frac{I \times t \times PM}{F \times n} \quad 4.2$$

$$w = \frac{5A \times 1h \times \left(\frac{3600 s}{1h}\right) \times 63,5}{96500 \left(\frac{A \cdot s}{\text{peso equiv}}\right) \times 2}$$

$$w = 5,922 \text{ g}$$

Tabla N° 22: Eficiencia de corriente para una hora

Producción	Peso (g)	Eficiencia (%)
Producción teórica Cu	5,922	100,00
Producción práctica promedio DC = 188,45 A/m ²	4,58	77,37
Producción práctica DC = 141,34 A/m ²	4,87	82,39

Fuente: Elaboración propia

Según la ley de Faraday para el tiempo de operación de una hora se calculó la producción teórica de 5,922 g cobre con la eficiencia del 100 %, en las pruebas realizadas para la producción práctica donde la densidad catódica empleada fue de 188,45 A/m² se ha depositado 4,58 g de cobre con una eficiencia del 77,37 % por otro lado se ha depositado 4,87 g de cobre con una densidad catódica de 141,34 A/m² alcanzando una eficiencia de 82,39 %.

4.2.5.2. Cálculo teórico del cobre depositado utilizando la ley de Faraday para tiempo de operación de dos horas

Si se sabe que:

Tiempo de operación (horas)	1
Amperaje (A)	5
Peso molecular	63,5

Estado de valencia de la sustancia depositada

2

Constante de Faraday (A.seg/peso equiv)

96500

$$w = \frac{I \times t \times PM}{F \times n}$$

$$w = \frac{5A \times 2h \times \left(\frac{3600s}{1h}\right) \times 63,5}{96500 \left(\frac{A, s}{\text{peso equiv}}\right) \times 2}$$

$$w = 11,8445 \text{ g}$$

Tabla N° 23: Eficiencia de corriente para dos horas

Producción	Peso (g)	Eficiencia (%)
Producción Teórica	11,8445	100,00
Producción Práctica promedio DC = 188,45 A/m ²	10,51	88,79
Producción Práctica DC = 141,34 A/m ²	10,79	91,17

Fuente: Elaboración propia

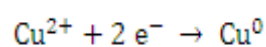
Según la ecuación de Faraday para el tiempo de operación de dos hora se calculó la producción teórica de 11,8445 g cobre con la eficiencia del 100 %, en las pruebas realizadas para la producción práctica donde la densidad catódica empleada fue de 188,45 A/m² se ha depositado 10,51 g de cobre con una eficiencia del 88,79% por otro lado se ha

depositado 10,79 g de cobre con una densidad catódica de 141,34 A/m² alcanzando una eficiencia de 91,17 %.

En las tablas N° 22 y N° 23 se muestran la cantidad depositada teórica que se halló mediante la ecuación de Faraday para distintos tiempos y la cantidad de depósito práctico que se determinó del promedio aritmético de los resultados de las tres repeticiones, donde se ve los valores a una y dos horas de trabajo, encontrando así la eficiencia de corriente óptima de 91,17 % trabajando con los parámetros de tiempo de 2 horas y densidad catódica de 141,34 A/m².

Esta disminución de eficiencia se debe a diversos factores como es el desprendimiento de hidrógeno simultáneamente a la deposición del metal este fenómeno es común en la electrolisis acuosa ya que la disolución es muy ácida a pH de 0,8; también esta eficiencia disminuye por la presencia de iones fierro que se deposita conjuntamente con el cobre pero en mínimas proporciones de 0,044 g de fierro; también se ha visto que el electrolito acidulado de CuSO₄ disuelve lentamente el cobre metálico depositado formándose el óxido cuproso que contamina el cobre catódico depositado y se produce una pérdida de eficiencia.

4.2.6. Cálculo del requerimiento energético



2 F para 63,5 g

$$\text{Energía} = \frac{1}{\eta} \times \frac{(\text{amperes} \times \text{segundo}) \times \text{volts}}{3600 \text{ segundos}} = [\text{Wh}]$$

4.3

$$\text{Energía/g} = \frac{1}{0,9117} \times \frac{(2 \times 96500) \times 2,5 \text{ volts}}{3600 \text{ segundos} \times 63,5 \text{ g}} = 2,31 \text{ Wh/g}$$

Tabla N° 24: Cálculo del requerimiento energético

Producción	Eficiencia (%)	Requerimiento Energético (Wh/g)
Producción teórica	100	2,11
Producción práctica DC = 188,45 A/m ² , 2h	88,79	2,37
Producción práctica DC = 141,34 A/m ² , 2h	91,17	2,31
Producción práctica DC = 188,45 A/m ² , 1h	77,37	2,72
Producción práctica DC = 141,34 A/m ² , 1h	82,39	2,56

Fuente: Elaboración propia

En el proceso de electrodeposición ocurre el intercambio del ion cuproso a ion metálico para ello se necesita de energía eléctrica para depositar este metal; en la tabla N° 24 se muestra la energía requerida teórico de 2,11 Wh/g que se halló mediante fórmula 4.3. Para la eficiencia de corriente de 91,17 % se requiere de 2,31 Wh/g, siendo menor la de energía con respecto a las demás pruebas porque la eficiencia de corriente es alta, reduciendo el costo de energía.

4.2.7. Evaluación del costo de energía

Tabla N° 25: Costo de energía eléctrica

Producción	Requerimiento energético (Wh/g)	Requerimiento energético (kWh/ton)	Costo de energía eléctrica (S/ton)
Teórica	2,11	$2,11 \times 10^3$	877,76
Práctica DC = 188,45 A/m ² , 2h	2,37	$2,37 \times 10^3$	985,92
Práctica DC = 141,34 A/m ² , 2h	2,31	$2,31 \times 10^3$	960,96
Práctica DC = 188,45 A/m ² , 1h	2,72	$2,72 \times 10^3$	1131,52
Práctica DC = 141,34 A/m ² , 1h	2,56	$2,56 \times 10^3$	1064,96

Fuente: Elaboración propia

En la tabla N° 25 se muestra el costo de energía eléctrica en (S/.) por tonelada de cobre depositado en el cátodo con respecto a la de densidad de corriente empleada en el proceso; sabiendo que el costo de energía eléctrica en Huancayo de la empresa Electrocentro es de S/. 0,4160 por cada kWh, se halló que el costo de energía requerida para el proceso de electrodeposición en dos horas de trabajo y con una densidad catódica de 141,34 A/m² es de \$ 960,96 ton.

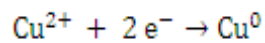
4.2.8. Evaluación del potencial de descomposición

Para realizar esta evaluación se registraron datos del potencial de la celda y por la ecuación de Nerst se halló el potencial del cátodo como se muestra a continuación:

Si se sabe que:

$$E_{celda} = E_{cat} - E_{and} \quad 2.3$$

La reacción que se producen en el cátodo



Entonces la ecuación de Nerst será:

$$E_{cat} = E^{\circ}_{Cu} + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{a_{Cu}}{a_{Cu^{2+}}} \right] \quad 2.4$$

Donde:

$$E^{\circ}_{Cu} = +0,34 \text{ v}$$

$$a_{Cu} = 1$$

$$a_{Cu^{2+}} = \gamma C_M$$

Se tienes la ecuación de Debye-Hücke lo cual nos permite analizar las expresiones generales que dependen de la fuerza iónica que fueron planteados en sus postulados, en disoluciones iónicas

$$\ln \gamma = - (A \cdot z^2 \cdot I^{1/2}) / (1 + B \cdot a \cdot I^{1/2})$$

$$\gamma = 0,2$$

$$C_M = 11,798 \frac{\text{g}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{63,5 \text{ g}} = 0,186 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Entonces:

$$a_{Cu^{2+}} = 0,2 \times 0,186 = 0,037$$

Considerando que la temperatura del electrolito es de 23 °C

Los datos obtenidos remplazamos en la ecuación de Nerst:

$$E_{cat} = 0,34 + \frac{\left(8,31 \frac{J}{mol, K}\right) (296,15 K)}{2 \left(96500 \frac{C}{mol}\right)} \ln \left[\frac{1}{0,037} \right]$$

$$E_{cat} = 0,38 V$$

El potencial del cátodo es 0,38 V por diferencia se halló el potencial de ánodo como se muestra en la tabla N°26.

Tabla N° 26: potencial eléctrico en la celda, cátodo y ánodo

Nº Experimentos	E _{celda}	E _{cátodo}	E _{ánodo}
1	2,5	0,38203	2,11797
2	2,5	0,38203	2,11797
3	2,5	0,38203	2,11797
4	2,5	0,38209	2,11791
5	2,5	0,38209	2,11791
6	2,5	0,38209	2,11791
7	2,5	0,38187	2,11813
8	2,5	0,38187	2,11813
9	2,5	0,38187	2,11813
10	2,5	0,38207	2,11793
11	2,5	0,38207	2,11793
12	2,5	0,38207	2,11793

Fuente: Elaboración propia

En la tabla N° 26 se muestra el voltaje trabajado en la celda con 2,5 V y según la ecuación de Nerst se encontró el potencial en el cátodo y por diferencia el potencial en el ánodo. La fuerza de este campo eléctrico fluye del ánodo al cátodo por que existe una diferencia de energía potencial eléctrica entre los electrodos. Esta promueve los fenómenos de transferencia de carga en las fases sólido – líquido.

4.2.9. Error relativo para la purificación

Aplicando las formulas de decodificación del ANEXO D, el modelo matemático en escala natural, es la siguiente

$$Y = -357,5067 + 16,5961 X_1 - 22,8159 X_2 - 0,2X_1^2 - 0,4X_2^2 + 0,55X_1 X_2$$

Donde:

X1 = T (°C)

X2 = pH

Y = Fe (g/L) precipitado teórico

Tabla N° 27: Error relativo para el precipitado de fierro

Experimentos	pH	T(°C)	Fe (g/L) precipitado práctico	Fe (g/L) precipitado teórico	E _r (%)
1	8	50	1.259	1.4302	14
2	10	50	1.329	1.5621	18
3	8	60	1.272	1.6121	27
4	10	60	1.357	1.4812	9
5	8	50	1.263	1.6232	29
6	10	50	1.318	1.5461	17

7	8	60	1.286	1.4945	16
8	10	60	1.354	1.4666	8
9	8	50	1.261	1.5698	24
10	10	50	1.320	1.6214	23
11	8	60	1.284	1.5655	22
12	10	60	1.353	1.4741	9

Fuente: Elaboración propia

Según el modelo matemático se determinó el Fe (g/L) precipitado teórico, encontrando un porcentaje de error para el valor óptimo de 9 %, que se muestra en la tabla N° 27.

4.2.10. Error relativo para la electrodeposición

Aplicando las formulas de decodificación del ANEXO D, el modelo matemático en escala natural, es la siguiente:

$$Y = 81,089 - 0,743 X_1 - 18,268 X_2 + 2,17 * 10^{-3} X_1^2 + 4,864 X_2^2 + 0,022 X_1 X_2$$

Donde:

$X_1 = DC \text{ (A/m}^2\text{)}$

$X_2 = t \text{ (h)}$

$Y = Cu \text{ (g/L) depositado teórico}$

Tabla N° 28: Error relativo para el cobre depositado en los cátodos

Nº Experimentos	t(h)	DC (A/m ²)	Cu (g/L) depositado práctico	Cu (g/L) depositado teórico	E _r (%)
1	1	141.34	4.961	6.2654	26
2	2	141.34	10.874	11.8659	9
3	1	188,45	4.626	6.1987	34
4	2	188,45	10.555	11.6323	10
5	1	141,34	4.890	6.5487	34
6	2	141,34	10.690	11.5569	8
7	1	188,45	4.535	6.0522	33
8	2	188,45	10.351	12.6895	23
9	1	141,34	4.788	7.0025	46
10	2	141,34	10.833	11.7968	9
11	1	188,45	4.586	6.4578	41
12	2	188,45	10.647	13.1974	24

Fuente: Elaboración propia

Según el modelo matemático se determino el Cu (g/L) depositado teórico, encontrando un porcentaje de error para el valor óptimo de 8 %, que se muestra en la tabla N° 28.

CONCLUSIONES

- Al realizar la caracterización del lixiviado de la empresa FERROQUIMICA S.R.L. mediante espectrofotometría UV-visible, se encontró un 12,29% de cobre, 1,45% de hierro, 0,077% de carbonatos y 0,28% de silicatos.
- Se construyó un módulo para la purificación que cuenta con un tanque de acero inoxidable al cual se adecuó un motor de 177 watts, con una paleta de agitación y una termocupla para el control de la temperatura en función a la energía suministrada con una resistencia de 1500 watts. También se construyó una celda de electrodeposición de material acrílico para evitar la corrosión y cortocircuito que pudiera producirse, añadiéndose cuatro cátodos de cobre y cinco ánodos de plomo. Que se implementaron al laboratorio de Química General de la Universidad Nacional del Centro del Perú.
- Se purificó el lixiviado separando los carbonatos y silicatos por sedimentación y el hierro se separó mediante una oxidación química pasando el ion ferroso (Fe^{2+}) a ion férrico (Fe^{3+}) con ácido nítrico y peróxido de hidrógeno. Para precipitar el hierro se utilizó hidróxido de amonio al 25 % como agente precipitante generando así un precipitado de hidróxido férrico y una solución de azul intenso del complejo tetraaminocuprato que se separó por filtración. La composición química de la solución purificada se analizó por espectrofotometría UV-visible encontrándose los resultados que se muestra en la tabla N°13.
- Se determinó los parámetros operativos óptimos por espectrofotometría UV-visible encontrándose 1,357 g/L de Fe, alcanzando así 93,586 % de separación de las impurezas, después de haber realizado pruebas experimentales en el laboratorio de química general de la facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del

Centro del Perú a una temperatura de 60 °C y un pH de 10 para la separación del ion hierro.

- En la electrodeposición se trabajó con 1 litro del electrolito acidificado a 0,8 de pH para mejorar la conductividad eléctrica y a un voltaje constante de 2,5 V, variando el número de cátodos y ánodos para encontrar una mejor densidad catódica. Determinando así los parámetros operativos óptimos para la electrodeposición a una densidad catódica de 141,34 A/m² con un tiempo de 2 horas en donde se ve que la deposición del metal es mayor logrando alcanzar 10,690 g de cobre en comparación a los demás parámetros establecidos.
- Por el método de espectrofotometría UV-visible se determinó la composición química del electrolito a la salida del proceso, encontrándose los resultados de 10,690 g/ L Cu y 0,043 g/L Fe, alcanzando así el 99,599 % de pureza del cobre en los cátodos.
- se obtuvo cobre electrolítico de 99,599 % a nivel de laboratorio a partir del lixiviado de la empresa FERROQUIMICA S.R.L por medio del proceso de electrodeposición mediante los parámetros operativos óptimos de densidad catódica y tiempo, teniendo como constante las variables óptimas de pH y temperatura en la purificación.

RECOMENDACIONES

- En la purificación se realiza la precipitación, para ello se recomienda el uso de un filtro prensa que separar el precipitado de la solución reduciendo el tiempo de trabajo empleado.
- El precipitado que se ha generado en la purificación se recomienda realizar una investigación para su tratamiento, recuperación y utilización.
- En la acidificación del electrolito se recomienda trabajar a un pH superior a 0,8 para evitar el desprendimiento de gas hidrogenó debido a una reacción simultanea.
- Para la optimización de los parámetros en la electrodeposición se recomienda el análisis de los ánodos porque estos influyen en el depósito electrolito debido a su corrosión, generando una contaminación en los cátodos, por ello se sugiere utilizar ánodos de aleación Pb-Ca-Sn cuya principal característica es no contaminar el electrolito.
- Se recomienda realizar otra investigación considerando como variable independiente en la electrodeposición, la temperatura debido a que mejora sustancialmente la conductividad del electrolito, siendo preferible acercarse lo más posible a los 50 °C, debido a que en el trabajo no se controló la temperatura a la que se encontraba la celda.

BIBLIOGRAFIA

1. Rojas Quinto AC. Química analítica cuantitativa. Huancayo. Perú: 2007.
2. Salcedo Lozano A. Química. ed. Perú: San Marcos 1987.
3. Alonso Arenas. Electroobtención de cobre. ed. Antofagasta: Universidad Católica del Norte: 1995.
4. Arthur I. Vogel, Química analítica cualitativa .6 ed. Buenos Aires Argentina: I Kapelusz: 1983.
5. Cáceres Huambo BN .Análisis de datos y diseños experimentales aplicados en investigación. ed. Cusco: UNSAAC: 2009.
6. Castro Rodríguez JB, Requena Arias JL .Influencia de los parámetros electrolíticos en el comportamiento de la planta en el proceso de electro refinación de cobre en La Oroya. trabajo para optar el título de ingeniero químico. 2007. Universidad Nacional del Centro del Perú. Huancayo.
7. Flores De La Cruz R, Ramos Veliz LN. Recuperación de cobre por electrodeposición en cascada del blend off de la refinera de cobre de DOE RUN PERU a nivel laboratorio. trabajo para optar el título de ingeniero químico. 2001. Universidad Nacional del Centro del Perú. Huancayo.
8. Doe Run Perú la oroya división. Manual de operaciones planta fundición de cobre, moldeo de cobre.la oroya. 2007.

9. Domic Mihovilovic EM. Hidrometalurgia fundamentos procesos y aplicaciones. ed. Santiago: Instituto de Ingenieros de Minas de Chile: 2001.
10. Fernando Caiceo A. Diseño experimental con aplicación a la metalurgia extractiva.
11. Jaime Izquierdo L. Electroobtención de cobre (EW).ed. España: 1997.p. 27-29.
12. Ayala MinaJ, Pardo Mercado R. Optimización por diseño experimental con aplicación en ingeniería. ed. Lima: A&B S.A.:1995
13. Manzaneda CabalaJ .Diseño experimental. Escuela de post grado de la Universidad Nacional de Ingeniería: 2008
14. Raymod Chang. Química General. 6 ed.
15. Universidad Nacional de Ingeniería. Física elemental. 8 ed. IMPECUS
16. Warren L. Mc Cabe –Smith JC –Harriott P. Operaciones de procesos unitarios en ingeniería química. ed. Madrid: Mc Gran-Hill: 1998.

ANEXOS

ANEXOS A

DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE PURIFICACIÓN Y ELECTRODEPOSICION

Siendo importante realizar la purificación para separar el contenido de hierro de la solución es necesario contar con un tanque de agitación de acero inoxidable para evitar la corrosión además se requiere de una celda de electrodeposición por ello necesario el diseño y construcción a nivel laboratorio de los equipos, que es donado a la FIQ- UNCP. Que a continuación se detalla las dimensiones y características principales de cada una de los equipos.

1. Construcción de un tanque de agitación para la purificación

Se requiere de un tanque de agitación con un diámetro de 18 cm

$$D_t = 18 \text{ cm}$$

De acuerdo con las ecuaciones de diseño de un tanque de agitación se tiene las siguientes proporciones:

$$\frac{D}{H} = 1 ; \quad \frac{D_a}{D_t} = \frac{1}{3} ; \quad \frac{C}{D_t} = \frac{1}{3} ; \quad \frac{W}{D_a} = \frac{1}{5}$$

$$\frac{L}{D_a} = \frac{1}{4} ; \quad \frac{D_d}{D_a} = \frac{2}{3} ; \quad \frac{J}{D_t} = \frac{1}{12}$$

Hallando H:

$$D_t = 18 \text{ cm}$$

$$\frac{D}{H} = 1$$

$$H = 18 \text{ cm}$$

Hallando Da:

$$\frac{Da}{Dt} = \frac{1}{3}$$

$$Da = \frac{18}{3} = 6 \text{ cm}$$

Hallando C:

$$\frac{C}{Dt} = \frac{1}{3}$$

$$C = \frac{18}{3}$$

Hallando W:

$$\frac{W}{Da} = \frac{1}{5}$$

$$W = \frac{6}{3} = 1,2 \text{ cm}$$

Hallando L:

$$\frac{L}{Da} = \frac{1}{4}$$

$$L = \frac{6}{4} = 1,5 \text{ cm}$$

Hallando Dd:

$$\frac{Dd}{Da} = \frac{2}{3}$$

$$\frac{Dd}{Da} = \frac{2(6)}{3} = 4 \text{ cm}$$

Hallando J:

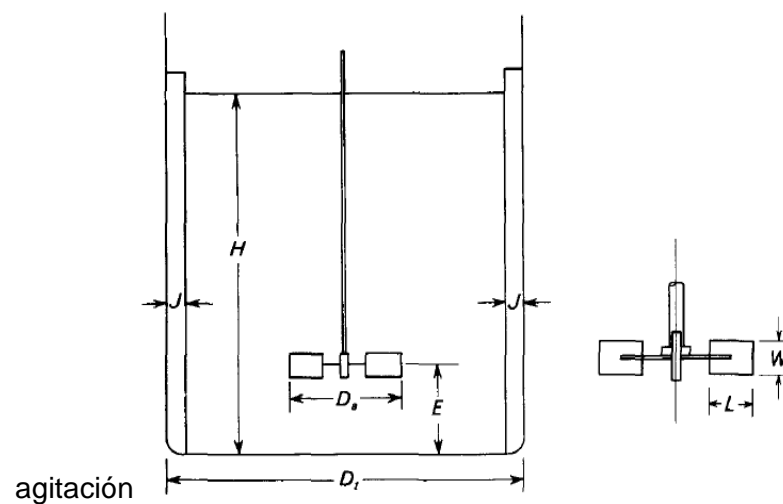
$$\frac{J}{Dt} = \frac{1}{12}$$

$$J = \frac{18}{12} = 1,5 \text{ cm}$$

Descripción:

- H altura del tanque
- Da diámetro de la paleta
- C altura del agitador con la base del tanque
- J ancho de la placa deflectora
- Dt diámetro del tanque

Figura N° 04: Medidas de un tanque de



Fuente: Julián C, Smith - Operaciones de Procesos Unitarios en Ingeniería Química

2. Partes del equipo para la purificación a nivel laboratorio

a. Tanque de agitación:

Se ha construido con un material de acero inoxidable, para evitar corrosión, para un sistema cerrado. Que consta de cuatro placas deflectores y una paleta de agitación para la realización de una agitación homogénea.

Figura N° 05: Tanque de agitación.



Tabla N°29: dimensiones del tanque de agitación.

Dimensiones	Tanque
Altura H (cm)	18,00
Diámetro Dt (cm)	18,00
Espesor (cm)	0,20

Da (cm)	6,00
W (cm)	1,20
C (cm)	6,00
J (cm)	1,50
Dd(cm)	4,00
L (cm)	1,50

Fuente: Elaboración propia

b. Motor:

Sea incorporado un motor para la agitación con una potencia de 175 watts

Figura N° 06: Motor para la agitación en el tanque



c. Controlador de temperatura:

Para manipular mejor la temperatura se ha implementado un controlador con un rango de trabajo de 0 a 500 °C.

Figura Nº 07: Controlador de temperatura



d. Resistencia:

Para la purificación se requiere incrementar la temperatura de la solución para ello se ha incorporado una resistencia de 1500 watts.

Figura N° 08: Resistencia eléctrica de 1500 watts



3. Partes de la celda de electrodeposición a nivel laboratorio

a. Celda:

Esta construida con material acrílico para evitar corrosión y cortocircuito.

Tabla N° 30: Dimensiones de la celda de electrodeposición

Dimensiones	Interior	Exterior
Largo	20,5 cm	20,9 cm
Ancho	8,5 cm	8,9 cm
Altura	11,5 cm	11,9 cm
Espesor de paredes	0,3 cm	*

Fuente: Elaboración propia

Figura Nº 09: Celda de electrodeposición de cobre



b. Electrodos

La celda de electrodeposición cuenta con ánodos y cátodos

b.1. Ánodos: son de aleación Pb – Ca – Sn y en cantidad de 5 unidades

Figura Nº 10: ánodo de plomo



b.2. Cátodos: los cátodos son de cobre en cantidad de 4 unidades

Figura N° 11: cátodo de cobre



b.1. Características físicas de los electrodos

Tabla N°31: Características física de los electrodos

Características físicas	Electrodos	
	Cátodo	Ánodo
Altura	7 cm	10,5 cm
ancho	6,5 cm	6,5 cm
Espesor	3 mm	6 mm
Área sumergida	43,55 cm ²	43,55 cm ²
Conductor eléctrico	Cables de cobre	Orejas de plomo

Fuente: Elaboración propia

El conductor eléctrico para los ánodos de plomo es del mismo material puesto que el molde es completo, en cambio los cátodos de cobre se acondicionaron con varillas de cobre.

c. Fuente de poder

Tiene salida graduable de 0 a 20 V para la separación de cobre es necesario un voltaje de 2,5 V, un amperímetro de 0 a 25 A, el amperaje de trabajo es de 5 A con la alimentación de electricidad de 220 V.

Figura N° 12: Fuente de poder



ANEXO B

DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA OBTENCIÓN DE CEMENTO DE COBRE

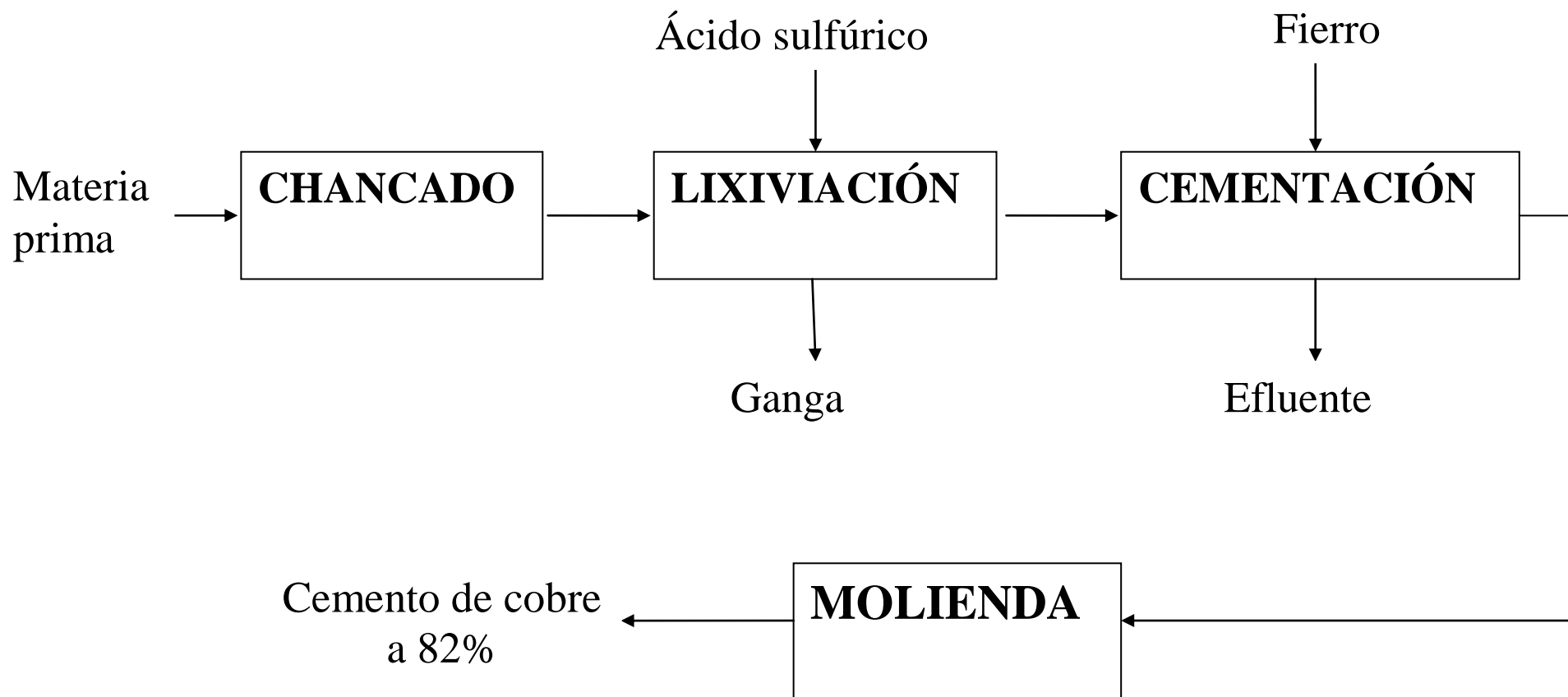


DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA OBTENCIÓN DE COBRE ELECTROLITICO

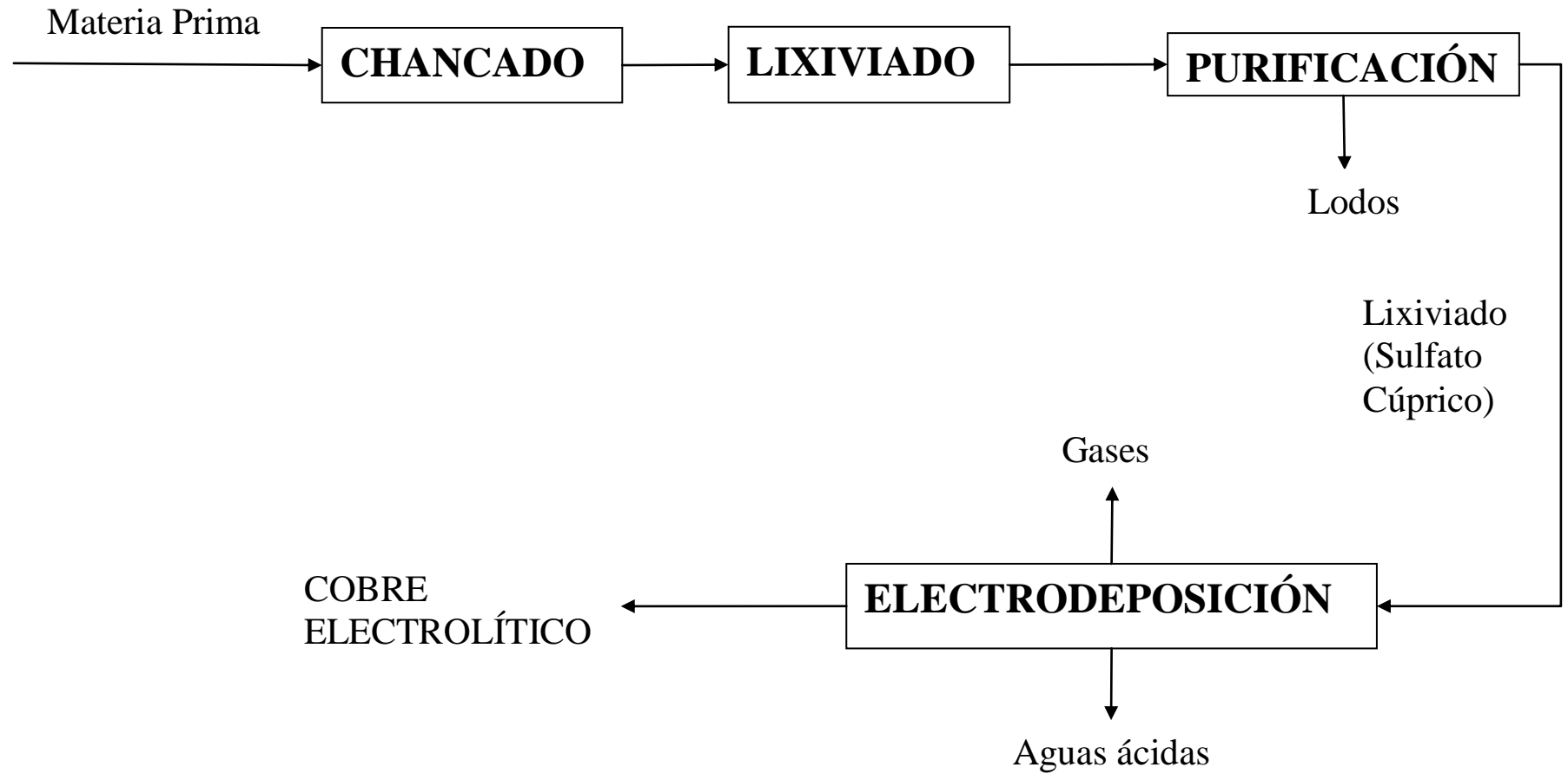
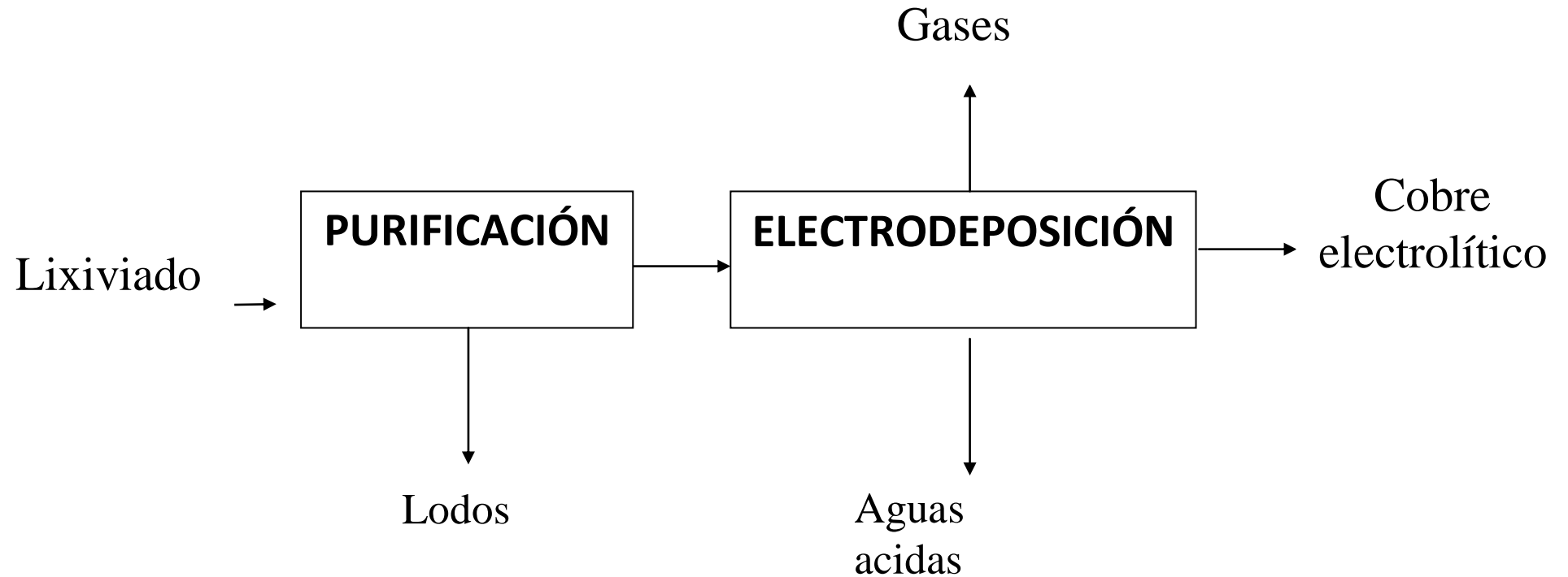


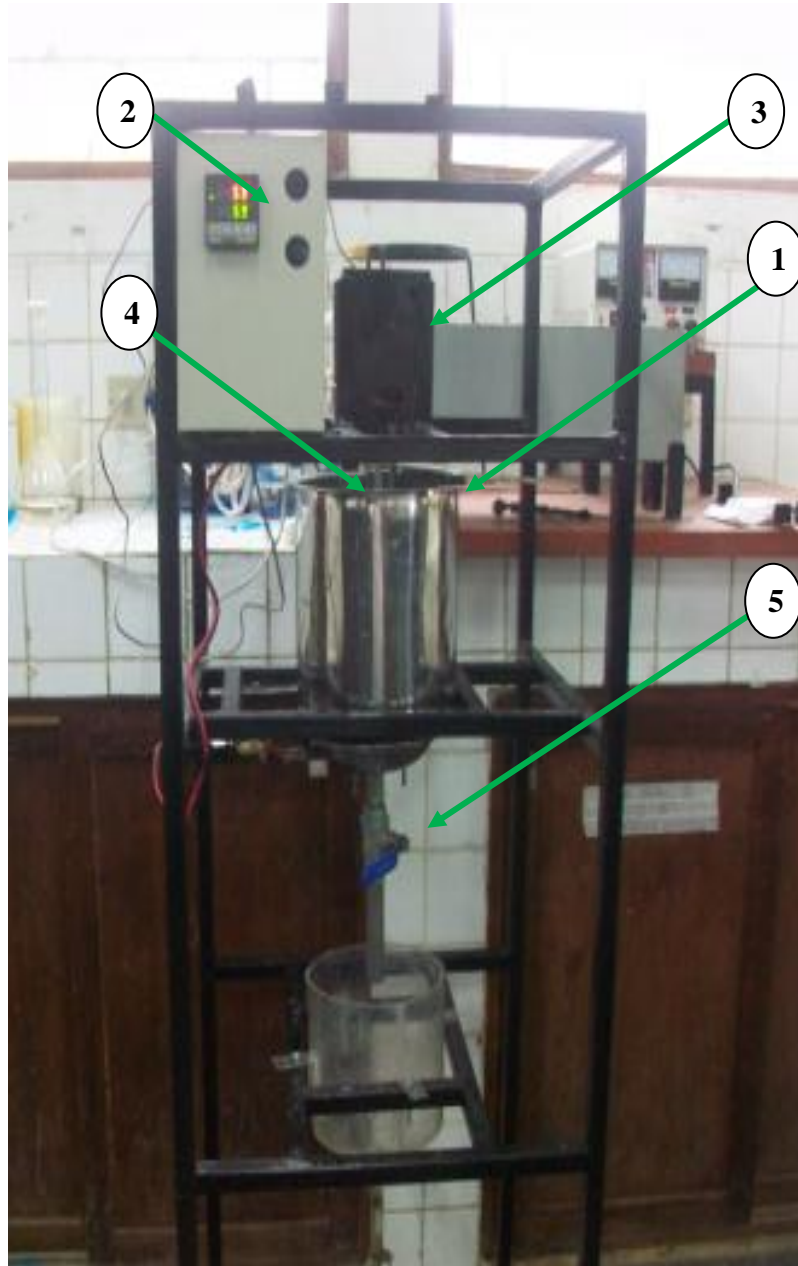
DIAGRAMA DE BLOQUES PARA LA ELECTRODEPOSICIÓN



ANEXOS C

MANUAL DE OPERACIONES DEL EQUIPO DE PURIFICACIÓN Y ELECTRODEPOSICIÓN

Figura N° 13: Módulo de purificación



1. Se alimenta al reactor 1,5 litros de la solución lixiviada, para realizar la oxidación del ion ferroso Fe^{+2} al ion férrico Fe^{+3} .

2. Programar que nos mantengan a una temperatura a 60 °C a través de la resistencia de 2000 watts.
3. Encender el motor para la agitación de la solución lixiviada y sea homogéneo en su totalidad.
4. Se alimenta los reactivos correspondientes para realizar la precipitación del fierro.
5. Se traspasa al tanque de un material acrílico para la observación de la precipitación.

Figura Nº 14: Preparación de reactivo



Figura N° 15: Agitación del la solución en el proceso de purificación

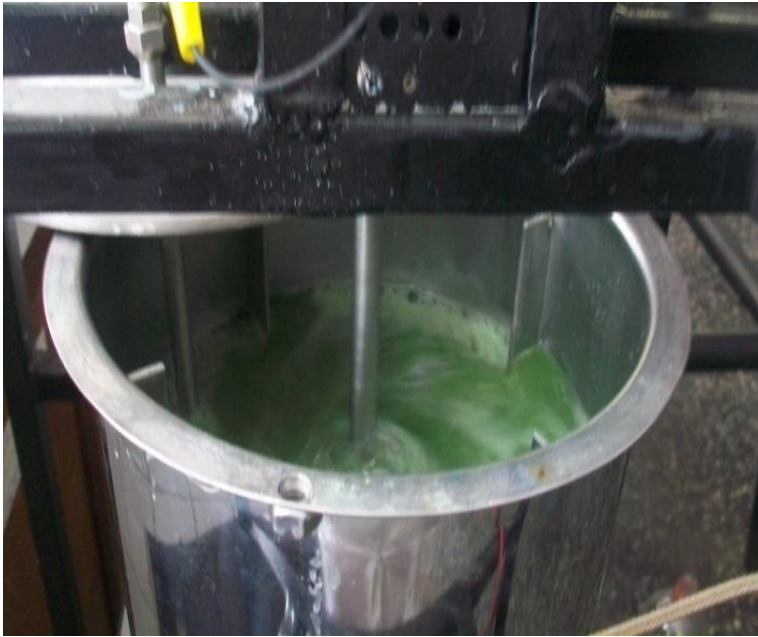


Figura N° 16: Precipitación del fierro



6. Se observa la precipitación del hierro en el tanque acrílico.

Figura Nº 17: Muestras purificada



Figura Nº 18: Filtración de la solución

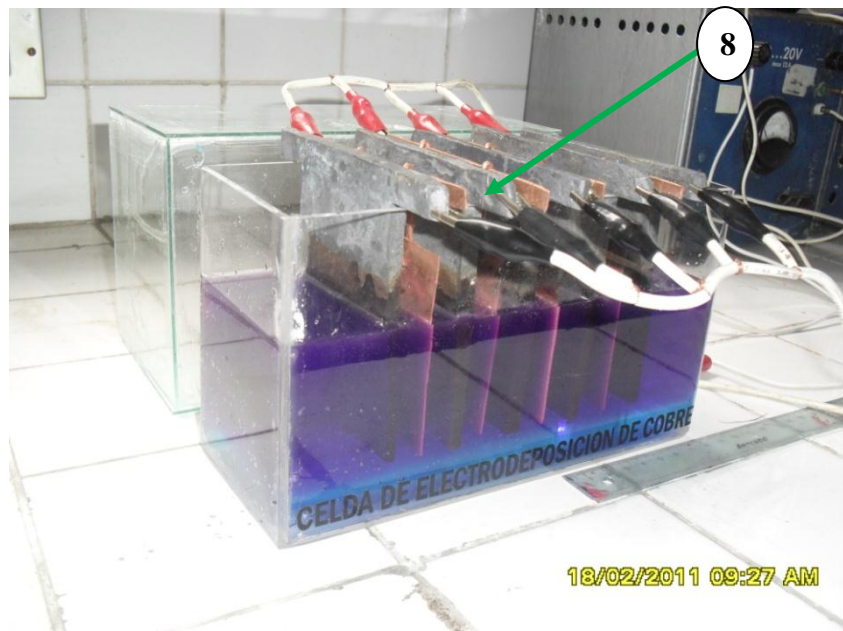


Figura Nº 19: Acidificación del electrolito y su medición



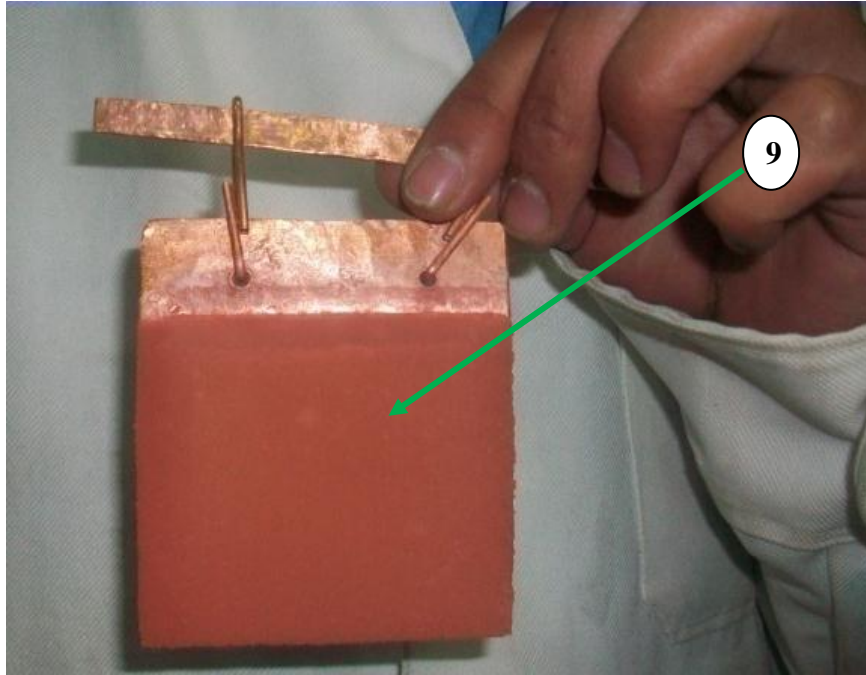
7. Se acidifica la solución a 0,8 para realizar mejor la conductividad eléctrica en el proceso de electrodeposición

Figura Nº 20: Electrodeposición del cobre



8. Se ubica en la celda de electrodeposición los ánodos y cátodos con la separación de un centímetro entre las placas. Una vez instaladas se enciende el rectificador a 2,5 V. Y este proceso se realiza a 1 y 2 horas.

Figura N° 21: Deposito en el cátodo



9. Depósito del cobre después de realizar el proceso de electrodeposición durante 2 horas de trabajo.

ANEXO D DISEÑO EXPERIMENTAL

d.1. DISEÑO DE PLACKETT Y BURMAN

d.1.1. Identificación de variables de trabajo para la purificación

Variables trabajadas para el análisis:

Tabla N° 32: Variables para la purificación

Variables	(-)	(+)
X1: pH	8	10
X2: temperatura	50	60
X3: tiempo	5	10

Fuente: Elaboración propia

Tabla N° 33: Datos experimentales

N	X1	X2	X3	Y1
1	-1	-1	-1	1,050
2	1	-1	-1	1,112
3	-1	1	-1	1,109
4	1	1	-1	1,589
5	-1	-1	1	1,002
6	1	-1	1	1,047
7	-1	1	1	1,099
8	1	1	1	0,978

Fuente: Elaboración propia

Tabla N° 34: Matriz de variables independientes

N	X0	X1	X2	X3	X1X2	X1X3	X2X3	X1X2X3	Y1	[X]t[Y]	Efectos
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1,050	8,986	0
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1,112	0,466	-19,568
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1,109	0,564	-20,945
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1,589	-0,734	-10,365
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1,002	0,252	16,002
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1,047	-0,618	14,366
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1,099	-0,508	14,125
8	1	1	1	1	1	1	1	1	0,978	-0,584	11,236

Fuente: Elaboración propia

Análisis de varianza

SC X1 =	47,86648339
SC X2 =	54,84128849
SC X3 =	13,43033217
SC X1X2 =	32,01027682
SC X1X3=	25,79968395
SC X2X31 =	24,94173083
SC X1X2X3 =	15,78372618

La suma de los cuadrados de los efectos e interacciones o llamado de tratamientos:

SS efectos= 214,673

Por lo tanto la suma de cuadrados del error será:

SS error=30,668

Tabla N° 35: Resume el análisis de varianza

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Fo
X1	47,86648339	1	47,86648339	7,804
X2	54,84128849	1	54,84128849	8,941
X3	13,43033217	1	13,43033217	2,190
X1X2	32,01027682	1	32,01027682	5,219
X1X3	25,79968395	1	25,79968395	4,206
X2X3	24,94173083	1	24,94173083	4,066
X1X2X3	15,78372618	1	15,78372618	2,573
Error	30,668	5	6,133529195	*
Total	245,3411678	12	*	*

Fuente: Elaboración propia

El valor de F es tabulado para un nivel de significancia del 95% y para $F_1=1$ y $F_2=5$ tenemos:

$$F(0, 1, 2, 3, 4)=7,71$$

Por lo tanto podemos hacer la siguiente conclusión: la variable x1 (pH) y x2 (temperatura) resultaron significativas al 5 % por lo que la variación del nivel inferior al nivel superior elevan significativamente en la precipitación del fierro especialmente con el pH

d.1.2. Identificación de variables de trabajo para la electrodeposición

Tabla N° 36: Variables para la electrodeposición

Variables	(-)	(+)
X1:Densidad De Corriente	141,34	188,45
X2:Tiempo	1	2
X3:pH	0,8	2

Fuente: Elaboración propia

Tabla N° 37: Datos experimentales

N	X1	X2	X3	Y1
1	-1	-1	-1	3,654
2	1	-1	-1	11,845
3	-1	1	-1	3,956
4	1	1	-1	11,589
5	-1	-1	1	4,223
6	1	-1	1	10,112
7	-1	1	1	5,632
8	1	1	1	12,336

Fuente: Elaboración propia

Tabla N° 38: Matriz de variables independientes

N	X0	X1	X2	X3	X1X2	X1X3	X2X3	X1X2X3	Y1	[X]t[Y]	Efectos
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	3,654	8,986	0
2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	11,845	0,466	-23,002
3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	3,956	0,564	-27,025
4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	11,589	-0,734	18,235
5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	4,223	0,252	22,348
6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	10,112	-0,618	21,789
7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	5,632	-0,508	27,264
8	1	1	1	1	1	1	1	1	12,336	-0,584	35,128

Fuente: Elaboración propia

Análisis de varianza

SC X1 =	66,13880072
SC X2 =	91,29720628
SC X3 =	41,56713842
SC X1X2 =	62,4341664
SC X1X3=	59,34560985
SC X2X3 =	92,91980165
SC X1X2X3 =	154,2505608

La suma de los cuadrados de los efectos e interacciones o llamado de tratamientos:

SS efectos=567,953

Por lo tanto la suma de cuadrados del error será:

SS error=81,136

La tabla siguiente

Tabla N° 39: Resume el análisis de varianza

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Fo
X1	66,13880072	1	66,13880072	10,783
X2	91,29720628	1	91,29720628	14,885
X3	41,56713842	1	41,56713842	6,777
X1X2	62,4341664	1	62,4341664	10,179
X1X3	59,34560985	1	59,34560985	9,676
X2X3	92,91980165	1	92,91980165	15,149
X1X2X3	154,2505608	1	154,2505608	25,149
Error	81,136	5	16,22723669	*
Total	649,0894676	12	*	*

Fuente: Elaboración propia

El valor de F es tabulado para un nivel de significancia del 95% y para $F1=1$ y $F2=5$ tenemos:

$$F(0, 1, 2, 3, 4)=7,71$$

Por lo tanto podemos hacer la siguiente conclusión: la variable x1 (densidad de corriente) y x2 (tiempo) resultaron significativas al 5 % por lo que la variación del nivel inferior al nivel superior elevan significativamente en la deposición de cobre.

d.2. Determinación del modelo matemático utilizando el diseño hexagonal para el proceso de purificación

d.2.1. Diseño hexagonal para dos variables en el proceso de purificación

Tabla Nº 40: Niveles de las variables para la purificación

	Niveles	
A =pH	8	10
B =temperatura	50	60

Fuente: Elaboración propia

Codificamos las variables de tal modo que varíen entre -1 y +1.

Para:

$$X_1 = \frac{pH - a_1}{b_1}$$

$$\frac{pH - a_1}{b_1} = -1$$

$$\frac{pH - a_1}{b_1} = +1$$

Entonces:

$$a_1 = 9$$

$$b_1 = 1$$

Luego:

$$X_1 = \frac{pH - 9}{1}$$

Para:

$$X_2 = \frac{T - a_2}{b_2}$$

$$\frac{T - a_2}{b_2} = -1$$

$$\frac{T - a_2}{b_2} = +1$$

Entonces:

$$a_2 = 55$$

$$b_2 = 5$$

Se obtiene las ecuaciones:

$$pH = b_1x_1 + a_1$$

$$pH = x_1 + 9$$

$$T = b_2x_2 + a_2$$

$$T = 5x_2 + 55$$

Tabla Nº 41: Diseño hexagonal para dos variables en el proceso de purificación.

X_1	X_2	Z_1	Z_2	Y
1	0	10	55	1,259
0,5	0,866	9,5	59,33	1,329
-0,5	0,866	8,5	59,33	1,272
-1	0	8	55	1,357
-0,5	-0,866	8,5	50,67	1,263
0,5	-0,866	9,5	50,67	1,318
0	0	9	55	1,286
0	0	9	55	1,354
0	0	9	55	1,261

Fuente: Elaboración propia

La matriz X y el vector Y estos definidos como:

X_0	X_1	X_2	X_1^2	X_2^2	X_1X_2	Y
1	55	10	3025	100	550	1,259
1	59,33	9,5	3520,0489	90,25	563,635	1,329
1	59,33	8,5	3520,0489	72,25	504,305	1,272
1	55	8	3025	64	440	1,357
1	50,67	8,5	2567,4489	72,25	430,695	1,263
1	50,67	9,5	2567,4489	90,25	481,365	1,318
1	55	9	3025	81	495	1,286
1	55	9	3025	81	495	1,354
1	55	9	3025	81	495	1,261

La traspuesta X^T de la matriz anterior:

1	1	1	1	1	1	1	1	1
55	59,33	59,33	55	50,67	50,67	55	55	55
10	9,5	8,5	8	8,5	9,5	9	9	9
3025	3520,0489	3520,0489	3025	2567,4489	2567,4489	3025	3025	3025
100	90,25	72,25	64	72,25	90,25	81	81	81
550	563,635	504,305	440	430,695	481,365	495	495	495

El producto de las matrices $X^T.X$ es la siguiente matriz:

9	495	81	27299,9956	732	4455
495	27299,9956	4455	1509749,27	40260	245699,9604
81	4455	732	245699,96	6642	40260
27299,9956	1509749,274	245699,96	83718201,2	2220393,39	13587743,47
732	40260	6642	2220393,39	60509,25	365310
4455	245699,9604	40260	13587743,5	365310	2220393,393

La inversa de la matriz $(X^T.X)^{-1}$ denominada también matriz de correlación es la siguiente:

33938,7211	-740,0027	-3027,1064	4,5605	87,3345	26,4015
-740,00278	20,4688	39,6023	-0,14668	-0,7333	-0,48
-3027,1064	39,6023	431,6761	-0,12	-15	-2,9335
4,5605	-0,1466	-0,12	0,0013	0,0066	-6,386E-12
87,3345	-0,7333	-15	0,0066	0,8333	1,597*10^-12
26,4015	-0,48	-2,9335	1,47*10^-12	4,23*10^-11	0,0533

El producto de $X^T \cdot Y$ es el vector siguiente:

$$X^T Y = \begin{pmatrix} 11,699 \\ 643,5316 \\ 105,249 \\ 35496,1578 \\ 950,7745 \\ 5789,47873 \end{pmatrix}$$

Los coeficientes b_j (B) están definidos por el producto $(X^T \cdot X)^{-1} (X^T \cdot Y)$:

$$b_j = \begin{pmatrix} -357,5067 \\ 16,8961 \\ -22,8159 \\ -0,2 \\ -0,4 \\ 0,55 \\ -357,5067 \end{pmatrix}$$

Aplicando las formulas de decodificación, el modelo matemático en escala natural es la siguiente:

$$Y = -357,5067 + 16,5961 X_1 - 22,8159 X_2 - 0,2X_1^2 - 0,4X_2^2 + 0,55X_1 X_2$$

d.2.2. Evaluación del modelo matemático:

Tabla N° 42: Matriz de diseño para k=2

N	X1	X2	Replicas			Total
			I	II	III	
1	50	8	1,259	1,263	1,261	3,783
2	50	10	1,329	1,318	1,320	3,967
3	60	8	1,272	1,286	1,284	3,842
4	60	10	1,357	1,354	1,353	4,064

Fuente: Elaboración propia

Tabla N° 43: Matriz de variables independientes

N	X0	X1	X2	X1X2	Total
1	1	-1	-1	1	3,783
2	1	1	-1	-1	3,967
3	1	-1	1	-1	3,842
4	1	1	1	1	4,064

Fuente: Elaboración propia

Hallando la suma de cuadrados

$$E_{x_i} = \frac{\sum Y_+ - \sum Y_-}{\left(\frac{N}{2}\right)(r)}$$

SSX1 0,013736333

SSX2 0,002028

SSX1X2 0,000120333

Suma total de cuadrados:

$$SS_T = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^r Y_{ijk}^2 - \frac{Y^2 \dots}{Nr}$$

$$SS_T = 6,4148$$

Suma de los efectos:

$$SS_{Efecto} = \frac{(\sum_{i=1}^N X_{ij} Y_i)^2}{(N)(r)}$$

$$SS_{Efecto} = 0,0158$$

Tabla Nº 44: Análisis de varianza

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Fo
x1	0,013736333	1	0,013736333	0,021466358
x2	0,002028	1	0,002028	0,003169243
X1X2	0,000120333	1	0,000120333	0,00018805
error	6,399005	10	0,6399005	
total	6,414889667			

Fuente: Elaboración propia

Análisis de residuales:

$$Y_{est} = [X][B]$$

$$[B] = ([X]^T \cdot [X])^{-1} \cdot ([X]^T \cdot [Y])$$

Tabla N° 45: Análisis de residuales

Y			Yest	Residuales(Y-Yest)		
1,259	1,263	1,261	1,257	0,002	0,006	0,004
1,329	1,318	1,320	1,325	0,072	0,061	0,063
1,272	1,286	1,284	1,283	0,015	0,029	0,027
1,357	1,354	1,353	1,351	0,100	0,097	0,096

Fuente: Elaboración propia

Hallando la suma de cuadrados residual del modelo mediante la siguiente ecuación:

$$SCM_R = \sum_{i=1}^{Nr} \frac{(Y - Y_{est})^2}{Nr - I}$$

$$SCM_R = 0,005$$

Donde:

Y = Y estimado

Y = Y observado

Nr = Numero de experimentos

I= Numero de parámetros del modelo matemático

$$F_0 = \frac{SCM_R}{SCM_E}$$

$$F_0 = \frac{0,005}{0,64} = 0,0075$$

Par un nivel de confianza del 95 % para 10 grados de libertad F de tablas es 5,12 Por lo tanto el modelo matemático representa adecuadamente el fenómeno investigado

d.2.3. Análisis de máximos y mínimos y condiciones óptimas

Analizamos el modelo matemático

$$Y = -357,5067 + 16,8961 X_1 - 22,8159 X_2 - 0,2X_1^2 - 0,4X_2^2 + 0,55 X_1X_2$$

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial X_1^2} = -0,4X_1$$

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial X_2^2} = -0,8X_2$$

Aplicando criterio de Matriz Hessiana se obtiene la determinante:

$$H_{11} = -0,4$$

$$H = \begin{vmatrix} -0,4 & 0,55 \\ 0,55 & -0,8 \end{vmatrix}$$

$$H_{22} = 0,0175$$

Como podemos observar, el signo de la determinante es alternativo (-0,4) y (0,0175). Esto indica que el modelo matemático tiene un rango en el nivel investigado.

Las condiciones óptimas son:

Hallando derivadas parciales para cada variable:

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = 16,5961 - 0,4X_1 + 0,55X_2 = 0$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = -22,8159 - 0,8X_2 + 0,55X_1 = 0$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones obtenemos los valores óptimos de las variables:

$$X_1 = 55,377$$

$$X_2=9,536$$

Y el valor máximo para la precipitación de hierro es ($Y = 1,3209$)

d.3. Determinación del modelo matemático utilizando el diseño hexagonal para el proceso de electrodeposición

d.3.1. Diseño hexagonal para dos variables en el proceso de electrodeposición

Tabla Nº 46: Niveles de las variables para la electrodeposición

	Niveles	
A =DC	141,34	188,45
B =t	1	2

Fuente: Elaboración propia

Codificamos las variables de tal modo que varíen entre -1 y +1.

Para:

$$X_1 = \frac{DC - a_1}{b_1}$$

$$\frac{DC - a_1}{b_1} = -1$$

$$\frac{DC - a_1}{b_1} = +1$$

Entonces:

$$a_1 = 164,89$$

$$b_1 = 23,5$$

Luego:

$$X_1 = \frac{DC - 9}{1}$$

Para:

$$X_2 = \frac{t - a_2}{b_2}$$

$$\frac{t - a_2}{b_2} = -1$$

$$\frac{t - a_2}{b_2} = +1$$

Entonces:

$$a_2 = 1,5$$

$$b_2 = 0,5$$

Se obtiene las ecuaciones:

$$DC = b_1x_1 + a_1$$

$$DC = 23,5x_1 + 164,89$$

$$t = b_2x_2 + a_2$$

$$t = 0,5x_2 + 1,5$$

Tabla N° 47: Diseño hexagonal para dos variables en el proceso de electrodeposición

X ₁	X ₂	Z ₁	Z ₂	Y
1	0	188,39	1,5	4,961
0,5	0,866	176,64	1,933	10,874
-0,5	0,866	153,14	1,933	4,626
-1	0	141,39	1,5	10,555
-0,5	-0,866	153,14	1,067	4,890
0,5	-0,866	176,64	1,067	10,690
0	0	164,89	1,5	4,535
0	0	164,89	1,5	10,351
0	0	164,89	1,5	4,788

Fuente: Elaboración propia

La matriz X y el vector Y estos definidos como:

X_0	X_1	X_2	X_1^2	X_2^2	X_1X_2	Y
1	188,39	1,5	35490,7921	2,25	282,585	4,961
1	176,64	1,933	31201,6896	3,736489	341,44512	10,874
1	153,14	1,933	23451,8596	3,736489	296,01962	4,626
1	141,39	1,5	19991,1321	2,25	212,085	10,555
1	153,14	1,067	23451,8596	1,138489	163,40038	4,890
1	176,64	1,067	31201,6896	1,138489	188,47488	10,690
1	164,89	1,5	27188,7121	2,25	247,335	4,535
1	164,89	1,5	27188,7121	2,25	247,335	10,351
1	164,89	1,5	27188,7121	2,25	247,335	4,788

La traspuesta X^T de la matriz anterior:

1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
188,39	176,64	153,14	141,39	153,14	176,64	164,89	164,89	164,89	164,89
1,50	1,93	1,93	1,50	1,07	1,07	1,50	1,50	1,50	1,50
35490,79	31201,69	23451,86	19991,13	23451,86	31201,69	27188,71	27188,71	27188,71	27188,71
2,25	3,74	3,74	2,25	1,14	1,14	2,25	2,25	2,25	2,25
282,59	341,45	296,02	212,09	163,40	188,47	247,34	247,34	247,34	247,34

El producto de las matrices $X^T.X$ es la siguiente matriz:

9	1484,01	13,5	246355,16	20,9999	2226,015
1484,01	246355,1589	2226,015	41167865,35	3462,6827	369532,738

13,5	2226,015	20,9999	369532,74	33,7498	3462,6827
246355,1596	41167865,28	369532,739	6923990236	574792,987	61751797,9
20,999956	3462,682744	33,7498	574792,9888	55,8275	5565,0048
2226,015	369533	3462,6827	61751798,02	5565,0048	574792,986

La inversa de la matriz $(X^T.X)^{-1}$ denominada también matriz de correlación es la siguiente:

			7,6403*10^-		
2806,8375	-28,879	-580,3652	2	61,4936	2,3887
-28,879	0,3194	3,5831	-0,00090109	-0,3981	-0,014487
-580,364	3,5831	383,936	-0,0036217	-40,0046	-1,5925
7,64*10^-	-	3,6267*10^-	2,7324*10^-		5,3381*10^-
2	0,00090109	3	6	1,207*10^-3	11
			1,2072*10^-		
61,4935	-0,3981	-40,0046	3	13,3348	2,3581*10^-8
				-1,2741E-	
2,3887	-0,014487	-1,5925	-1,1577E-14	11	9,6580*10^-3

El producto de $X^T.Y$ es el vector siguiente:

$$X^T Y = \begin{pmatrix} 66,27 \\ 10937,3653 \\ 99,37036 \\ 1817988,076 \\ 154,8307381 \\ 16402,61547 \end{pmatrix}$$

Los coeficientes b_j (B) están definidos por el producto $(X^T \cdot X)^{-1}(X^T \cdot Y)$:

$$b_j = \begin{pmatrix} 81,08999 \\ -0,7435 \\ -18,26885 \\ 2,17292 \cdot 10^{-3} \\ 4,86427 \\ 0,022 \end{pmatrix}$$

Aplicando las formulas de decodificación, el modelo matemático en escala natural es la siguiente:

$$Y = 81,089 - 0,743 X_1 - 18,268 X_2 + 2,17 \cdot 10^{-3} X_1^2 + 4,864 X_2^2 + 0,022 X_1 X_2$$

d.3.2. Evaluación del modelo matemático:

Tabla N° 48: Matriz de diseño para k=2

N	X1	X2	Replicas			Total
			I	II	III	
1	50	8	4,961	4,890	4,788	14,639
2	50	10	10,874	10,690	10,833	32,397
3	60	8	4,626	4,535	4,586	13,747
4	60	10	10,555	10,351	10,647	31,553

Fuente: Elaboración propia

Tabla N° 49: Matriz de variables independientes

N	X0	X1	X2	X1X2	Total
1	1	-1	-1	1	14,639
2	1	1	-1	-1	32,397
3	1	-1	1	-1	13,747
4	1	1	1	1	31,553

Fuente: Elaboración propia

Hallando la suma de cuadrados

$$E_{X_i} = \frac{\sum Y_+ - \sum Y_-}{\left(\frac{N}{2}\right)(r)}$$

$$SS_{X1} = 0,013736333$$

$$SS_{X2} = 0,251141333$$

$$SS_{X1X2} = 0,000192$$

Suma total de cuadrados:

$$SS_T = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^r Y_{ijk}^2 - \frac{Y^2 \dots}{Nr}$$

$$SS_T = 398,332$$

Suma de los efectos:

$$SS_{Efecto} = \frac{(\sum_{i=1}^N X_{ij} Y_i)^2}{(N)(r)}$$

$$SS_{Efecto} = 0,265$$

Tabla N° 50: Análisis de varianza

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	Fo
x1	0,013736333	1	0,013736333	0,021466358
x2	0,251141333	1	0,251141333	0,39246935
X1X2	0,000192	1	0,000192	0,000300047
Error	398,0676736	10	39,80676736	*
Total	398,3327433	*	*	*

Fuente: Elaboración propia

Análisis de residuales:

$$Y_{est} = [X][B]$$

$$[B] = ([X]^T \cdot [X])^{-1} \cdot ([X]^T \cdot [Y])$$

Tabla N° 51: Análisis de residuales

Y	Yest	Residuales (Y-Yest)
4,961	4,890	4,788
10,874	10,690	10,833
4,626	4,535	4,586
10,555	10,351	10,647

Fuente: Elaboración propia

Hallando la suma de cuadrados residual del modelo mediante la siguiente ecuación:

$$SCM_R = \sum_{i=1}^{Nr} \frac{(Y - Y_{est})^2}{Nr - I}$$

$$SCM_R = 67,006$$

Donde:

Y = Y estimado

Y = Y observado

Nr = Numero de experimentos

l= Numero de parámetros del modelo matemático

$$F_0 = \frac{SCM_R}{SCM_E}$$

$$F_0 = \frac{0,005}{0,64} = 1,683$$

Par un nivel de confianza del 95 % para 10 grados de libertad F de tablas es 5.12 Por lo tanto el modelo matemático representa adecuadamente el fenómeno investigado.

d.3.3. Análisis de máximos , mínimos y las condiciones óptimas

Analizando el modelo matemático:

$$Y = 81,089 - 0,743 X_1 - 18,268 X_2 + 2,17 * 10^{-3} X_1^2 + 4,864 X_2^2 + 0,022 X_1 X_2$$

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial X_1^2} = -0,0043 X_1$$

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial X_2^2} = 9,728 X_2$$

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial X_2 \partial X_1} = 9,728 X_2$$

Aplicando criterio de matriz Hessiana se obtiene la determinante:

$$H_{11} = -0,4$$

$$H = \begin{vmatrix} - & \\ 0,0043 & 0,022 \\ 0,022 & -0,8 \end{vmatrix}$$

H22=

Como podemos observar, el signo de la determinante es alternativo (-0,0043) y (0,0175). Esto indica que el modelo matemático tiene un rango en el nivel investigado.

Las condiciones óptimas son:

Hallando derivadas parciales para cada variable:

$$\frac{\partial Y}{\partial X_1} = -0,743 + 0,0043X_1 + 0,022X_2 = 0$$

$$\frac{\partial Y}{\partial X_2} = -18,268 + 9,728X_2 + 0,022X_1 = 0$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones obtenemos los valores óptimos de las variables:

$$X_1 = 162,873$$

$$X_2 = 1,509$$

Y el valor máximo para la deposición de cobre electrolítico ($Y = 6,5556$)