

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
UNIDAD DE INVESTIGACION DE INGENIERÍA QUÍMICA



INFORME FINAL DE INVESTIGACIÓN

“OPTIMIZACIÓN DE EXTRACCIÓN DE COBRE DE SOLUCIONES EMPLEANDO
ELECTRODEPOSICIÓN CICLÓNICA”

AUTOR: Dr. CESAR GUTIERREZ CUBA

DOCENTE COLABORADOR: MSc. HÉCTOR RICARDO CUBA TORRE

ESTUDIANTES DE APOYO: Karla Casanueva Palacios

José Luis Méndez Camacho

(Periodo de Ejecución: 01 de julio de 2022 al 30 de junio de 2023)

(Resolución de Aprobación: No 531-2022-R)

Callao, 2023

4 July

July 4

DEDICATORIA

Este trabajo de investigación lo dedicamos a nuestros padres y a todos quienes aportaron positivamente y contribuyeron en la realización del presente trabajo para lograr un nuevo conocimiento de nuestra vida profesional.



AGRADECIMIENTO

A la UNAC por el financiamiento del desarrollo de la investigación a través del Fondo Especial de Desarrollo Universitario (FEDU).



ÍNDICE

	Pág.
Índice de tablas	3
Índice de gráficos.....	4
resumen.....	6
Abstract.....	7
Introducción.....	8
Capitulo I: planteamiento del problema	9
1.1. Descripción de la realidad problemática.....	9
1.2. Formulación del problema.....	9
1.3. Objetivos	10
1.4. Limitantes de la investigación.....	10
Capitulo II: Marco Teórico.....	11
2.1. Antecedentes.....	11
2.1.1 Internacional	11
2.1.2 Nacional.....	12
2.2. Marco.....	13
2.2.1. Teórico.....	13
2.2.2. Conceptual.....	28
2.3. Definición de términos básicos.....	28
Capitulo III: Hipótesis y variables.....	30
3.1. Hipótesis	30
3.2. Definición conceptual de variables.....	30
3.3. Operacionalización de variables	31



Capitulo IV: Diseño metodológico.....	32
4.1 Tipo y diseño de investigación.....	32
4.2. Método de investigación.....	37
4.3. Población y muestra.....	37
4.4. Lugar de estudio y periodo desarrollado.....	38
4.5. Técnicas e instrumentos para la recolección de la información.....	38
4.6. Análisis y procesamiento de datos.....	38
Capitulo V: Resultados.....	39
5.1 Resultados descriptivos.....	39
5.2. Resultados inferenciales.....	40
Capitulo VI: Discusión de resultados.....	50
6.1. Contrastación y demostración de la hipótesis con los resultados.....	50
6.2. Contrastación de los resultados con otros estudios similares.....	57
6.3. Responsabilidad ética.....	57
Conclusiones.....	58
Recomendaciones.....	59
Referencias bibliográficas.....	60
Anexos.....	62



ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 Potencial Estándar de metales	17
Tabla 2 Operacionalización de variables	31
Tabla 3 Niveles de Variables independientes para las pruebas experimentales	36
Tabla 4 Diseño Experimental	37
Tabla 5 Resultados de pruebas experimentales, según el diseño experimental propuesto	39
Tabla 6 Coeficientes codificados del modelo	40
Tabla 7 Resumen del modelo.....	40
Tabla 8 Análisis de Varianza	41
Tabla 9 Solución empleando la herramienta de optimización al proceso de electrodeposición.....	49
Tabla 10 Resumen de modelo considerando sólo efectos principales.....	53
Tabla 11 Análisis de varianza considerando sólo efectos principales.....	54
Tabla 12 Solución empleando la herramienta de optimización al proceso de electrodeposición considerando sólo efectos principales.....	55



ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Diagrama Esquemático de la Electrólisis del Cobre	19
Figura 2 Diagrama representativo de la Electrodeposición Ciclón	21
Figura 3 Flujo Tangencial y efecto de la fuerza ciclón o tangencial en el movimiento del líquido	21
Figura 4 Estructura molecular del Tiourea	23
Figura 5 Estructura del polietilenglicol	24
Figura 6 Estructura típica de una proteína similar a la Cola	25
Figura 7 Etapas en la metodología de superficie de respuesta	26
Figura 8 Módulo experimental del sistema de electrodeposición ciclónica.....	32
Figura 9 Movimiento ciclónico del líquido al interior del reactor	33
Figura 10 Sistema Arduino de control de flujo y medida de temperatura	33
Figura 11 Visualización de flujo y temperatura empleando sistema Arduino.....	34
Figura 12 Corriente Directa DC	34
Figura 13 Fuente de Poder DC 0-32V y 0 – 5 A	35
Figura 14 Gráfica normal de efectos estandarizados.....	42
Figura 15 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.....	43
Figura 16 Gráficas de probabilidad de peso de cobre depositado,,.....	44
Figura 17 Gráfica de residuos.....	45
Figura 18 Gráfica de superficie de peso de cobre depositado vs amperaje, tiempo.....	46
Figura 19 Gráfica de contorno de peso de cobre depositado vs amperaje, tiempo	47
Figura 20 Gráfica de efectos principales para peso de cobre depositado.....	48



Figura 21 Solución gráfica empleando la herramienta de optimización al proceso de electrodeposición.....	49
Figura 22 Gráfica normal de efectos estandarizados.....	54
Figura 23 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.....	55
Figura 24 Solución gráfica empleando la herramienta de optimización al proceso de electrodeposición considerando sólo efectos principales.....	56
Figura 25 Módulo de electrodeposición en funcionamiento.....	64
Figura 26 Prueba a 2,7 V.....	65
Figura 27 Prueba a 3,4 V.....	65
Figura 28 Prueba a 4.4 V.....	66
Figura 29 Cobre electrodepositado en el cátodo de acero inoxidable.....	66
Figura 30 Cobre extraído del cátodo.....	67



RESUMEN

La electrodeposición ciclónica es una forma novedosa de purificar y concentrar metales y su versatilidad comparada frente al tratamiento de electrodeposición de cobre convencional en placas permite realizar el proceso en áreas y espacio más pequeño. Se investigó diferentes soluciones con concentraciones de Cu^{2+} de 15, 25 y 35 g/L; condiciones de flujo volumétrico de 6, 7,5 y 9 L/min, intensidad de corriente de 5, 12 y 19 A y tiempo de tratamiento de 1,2 y 3 h sobre la electrodeposición ciclónica. Como diseño experimental se utilizó el cribado definitivo sobre estas cuatro variables. El análisis estadístico a los datos muestra un valor de R-cuadrado ajustado de 92.64, que indica un buen modelo para propósitos predictivos. La gráfica de probabilidad da un valor p de 0.061 indicando que no se puede rechazar la hipótesis de que los datos siguen una distribución normal. Del análisis de la varianza se observa que los efectos principales de las variables tiempo, valor p igual 0.034 e intensidad de corriente con valor p igual a 0.013 son las variables más importantes y significativas en el proceso de electrodeposición. Variables que tienen efectos menos significativos son el flujo volumétrico de electrolito y la concentración de electrolito en la solución como se pudo observar en el diagrama de Pareto de efectos estandarizados. Luego de aplicar la herramienta de optimización en el software estadístico se ha obtenido para las variables los siguientes valores optimizados: Tiempo 2,5 h, intensidad de corriente 19 A, concentración de electrolito de 27.3 g/L y flujo volumétrico de solución electrolítica de 9 L/min que permite obtener la mayor cantidad de cobre electrodepositado (88 g) en la placa del electrodo de acero inoxidable.

Palabras claves: Electrodeposición ciclónica, solución electrolítica, intensidad de corriente.



ABSTRACT

Cyclonic electrodeposition is a novel way of purifying and concentrating metals and its versatility compared to conventional plate copper electrodeposition treatment allows the process to be carried out in smaller areas and space. Different solutions with Cu^{2+} concentrations of 15, 25 and 35 g/L were investigated; volumetric flow conditions of 6, 7.5 and 9 L/min, current intensity of 5, 12 and 19 A and treatment time of 1.2 and 3 h on cyclonic electrodeposition. The definitive screening on these four variables was used as the experimental design. The statistical analysis of the data shows an adjusted R-squared value of 92.64, which indicates a good model for predictive purposes. The probability plot gives a p value of 0.061 indicating that the hypothesis that the data follow a normal distribution cannot be rejected. From the analysis of variance it is observed that the main effects of the variables time, p value equal to 0.034 and current intensity with p value equal to 0.013 are the most important and significant variables in the electrodeposition process. Variables that have less significant effects are the volumetric flow of electrolyte and the concentration of electrolyte in the solution, as could be observed in the Pareto diagram of standardized effects. After applying the optimization tool in the statistical software, the following optimized values have been obtained for the variables: Time 2.5 h, current intensity 19 A, electrolyte concentration of 27.3 g/L and volumetric flow of electrolyte solution of 9 L/min that allows to obtain the greatest amount of electrodeposited copper (88 g) on the stainless steel electrode plate.

Keywords: Cyclonic electrodeposition, electrolytic solution, current intensity.



INTRODUCCIÓN

La electrodeposición del cobre y derivados principalmente por los métodos de la lixiviación, o extracción por solventes, son procesos muy importantes que actualmente se trabajan, estos tienen una participación muy importante dentro de la producción mundial de cobre. Los procesos de electrólisis del cobre se desarrollaron por primera vez a finales del siglo XIX y a pesar de los numerosos avances en tecnología con el tiempo, los principios y equipos básicos aún permanecen. Si bien en la electrodeposición convencional el cátodo y ánodo están juntos en una celda y estos están sometidos a la acción de un campo eléctrico que genera que los aniones se dirigen al ánodo y cationes al cátodo donde son reducidos y obtener el metal objetivo. En estos procesos, los electrolitos fluyen lentamente y la velocidad de difusión de los iones metálicos en la superficie del cátodo son menores que las reacciones electroquímicas resultando en una ralentización del proceso. Es la tecnología de la electrodeposición tangencial o ciclónica que supera estas limitaciones y nos permitirá determinar los parámetros óptimos para obtener la mayor producción de cobre desde soluciones simuladas.



I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. Descripción de la realidad problemática

Con la creciente demanda actual de metales, hace previsible tener una respuesta rápida como Ingenieros tener producciones de los mismos a menores tiempos, por ello esta tecnología nos permitirá obtener el cobre en menor tiempos con mejores rendimientos o utilización de la energía, debido a que los procesos convencionales de la electrólisis del cobre son controlados por la difusión catiónica que ralentiza los procesos de electrodeposición.

Métodos convencionales para obtener cobre de soluciones electrolíticas, normalmente se realiza en cubas electrolíticas de forma cuadrada de 1 m x 1m que ocupan grandes espacios y tiempos prolongados de proceso, teniendo como desventajas que estas celdas generan neblinas ácidas y cortocircuitos. A diferencia de esto, se propone como alternativa un tipo de procesamiento más rápido empleando el sistema de electrodeposición tangencial que ocupa espacios más reducidos y tiene tiempos de proceso más cortos.

1.2. Formulación del problema.

La electrodeposición convencional requiere de mayor tiempo del proceso, mayor temperatura de operación los que generan gases y vapores producto de las reacciones redox que afectan la salud de los trabajadores, la polarización de los electrolitos y además requiere altas concentraciones para desarrollar óptimamente los procesos de electrodeposición.

1.2.1. Problema General

¿Cuáles serán las condiciones de operación óptimas del proceso de extracción de cobre de soluciones simuladas empleando electrodeposición ciclónica?



1.2.2. Problema específico

¿Qué variables del proceso son determinantes para optimizar la extracción de cobre de soluciones empleando electrodeposición ciclónica?

1.3. Objetivos

1.3.1. General

Determinar condiciones de operación óptimas del proceso de extracción de cobre de soluciones empleando electrodeposición ciclónica.

1.3.2. Específico

Determinar las variables del proceso determinantes que permitan optimizar la extracción de cobre de soluciones empleando electrodeposición ciclónica.

1.4. Limitantes de la Investigación

1.4.1. Teórico

Como limitaciones teóricas se establece que no se cuenta con fuentes de información suficientes sobre la electrodeposición tangencial o ciclón. La parte de la metodológica que es fundamental sobre el mecanismo de electrodeposición es insuficiente la información disponible.

1.4.2. Temporal

No se ha tenido limitaciones temporales en el desarrollo de la presente investigación experimental.

1.4.3. Espacial

No se ha tenido limitaciones espaciales para el desarrollo de la presente investigación experimental.



II. MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES

2.1.1 INTERNACIONAL

Barragan y colaboradores (Barragan et al, 2020) investigaron la recuperación del cobre y antimonio a partir de residuos electrónicos mediante técnicas hidrometalúrgicas y electroquímicas, lograron recuperar eficientemente metales de cobre y antimonio de alta pureza a partir de desechos electrónicos. Utilizaron métodos mecánicos para reducir el tamaño de las placas de circuitos desechados para mejorar la eficiencia del proceso de lixiviación de antimonio y cobre con el cloruro férrico en medio ácido (HCl 0,5 M), seguido de un proceso de electrodeposición ciclón. Además, utilizaron un reactor electroquímico con electrodo de cilindro rotatorio para evaluar el decaimiento de la concentración de cobre, la eficiencia de la corriente catódica, el consumo específico de energía y el coeficiente de transferencia de masa. Obtuvieron cobre con 96% de pureza y un precipitado de antimonio con 81% en masa.

Xu y colaboradores (Xu et al, 2020), investigaron la extracción del cobre mediante electrodeposición ciclónica en tres etapas en serie de una solución de lixiviación simulado de residuos de cobre-cadmio mediante tecnología de electrodeposición ciclónica determinando las condiciones óptimas, donde en una primera etapa, la pureza del cátodo de cobre alcanzó más del 99,996% y la eficiencia actual puede llegar al 98,75% para una densidad de corriente de 300 A/m² y el caudal de circulación del electrolito fue de 400 L/h. En la segunda etapa, la pureza del cátodo de cobre logró el estándar del cátodo de cobre (> 99,99%), y la eficiencia normalmente está alrededor del 98,93% para una densidad de corriente de 400 A/m² y flujo de 700 L/h. En una tercera etapa, también lograron obtener el cobre del cátodo con más del 99,9% de pureza para



una eficiencia de corriente del 93,37% y densidad de corriente de 200 A/m², flujo de circulación de 500 L/h.

De esta manera lograron reducir concentraciones de iones cobre por debajo de 0,1 g/L con una recuperación del cobre más del 99% Asimismo, realizaron una comparación frente al proceso convencional de electrodeposición, las ventajas de una alta selectividad de metales, alta eficiencia de corriente, obteniendo cobre al 99,99% y una baja contaminación ambiental.

Guo y colaboradores (Guo et al, 2019) realizaron la separación y recuperación de metales a partir de residuos de tarjetas de circuitos impresos de una manera eficiente y de bajo costo. Los resultados indicaron que la separación selectiva de Fe, Al, Zn, Sn y Cu se pueden lograr mediante la lixiviación con ácido sulfúrico, lixiviación por desplazamiento con sulfato de cobre y lixiviación con ácido sulfúrico con aireación, respectivamente. Bajo condiciones óptimas consiguieron una eficiencia de lixiviación de Fe, Al, Zn, Sn y Cu fueron 92,59%, 90,51%, 89,73%, 1,44% y 0,82%. Los datos de lixiviación con ácido sulfúrico y aire mostraron que la eficiencia de lixiviación del Cu alcanzó el 95,72%. Para recuperar el Sn y Cu en las soluciones, se utilizó precipitación por hidrólisis y la electrodeposición ciclónica. Con estas técnicas, el 92,75% de Sn precipito y se obtuvo cobre con una pureza 99,98% en el cátodo, con eficiencia de corriente del 94,96%. Emplearon una tecnología simple y ecológica con alta eficiencia de recuperación.

2.1.2 NACIONAL

No se encontraron referencias nacionales respecto al tema específico de electrodeposición tangencial de cobre. Se pudo encontrar trabajos de electrodeposición en celdas tradicionales de forma cuadrada o rectangular (Aguilar Romero R., 2021; Talace Cayo B., 2017; Soto Barinotto J. y Solís Solís A., 2012).



2.2. MARCO

Las leyes fundamentales que gobiernan los procesos electrolíticos fueron desarrolladas por Michael Faraday en 1831, se basan en las leyes de la electrólisis y consumo de energía para producir metales de alta pureza desde soluciones que contienen electrolitos.

2.2.1. TEORICO

Ley de Faraday

La ley de la electrólisis establece que una cantidad de una especie (i) ganada o liberada en las superficies de un electrodo durante un proceso electrolítico es directamente proporcional a la cantidad de carga eléctrica (Q) que pasa por una solución electrolítica. La carga eléctrica está definida como la corriente eléctrica por unidad de tiempo,

$$\int dQ = I \int dt$$

Integrando obtenemos:

$$Q = I t$$

Así, la cantidad de una especie j está definida como la masa ganada o liberada debido al flujo de corriente durante un periodo de tiempo determinado está dado por (Twidwell, L. G., 1978):

$$m = \lambda_e Q$$

Donde: λ_e constante electroquímica (g/A)

Q carga eléctrica (C= A.S = J/V)

$$m = \lambda_e I t$$

Y λ_e está definido como,



$$\lambda e = \frac{PMw}{z q e Na} = \frac{PMw}{z F}$$

Donde: F Constante de Faraday = 96 500 (Coul/mol = A.s/mol)

qe Carga del electrón $1.602213 \times 10^{-19} \text{Coul}/e -$

Na Numero de Avogadro $6.02213 \times 10^{23} \text{ions/mol}$

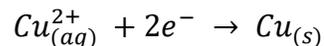
PMw Peso atómico (g/mol)

Para la masa teórica reducida se obtiene:

$$m_t = \frac{I t PMw}{z F} = \frac{Q PMw}{z F}$$

Electrólisis del Cobre

La obtención o reducción del cobre mediante la adición de electrones sigue la siguiente reacción química (Beukes N. y Badenhorst, J., 2009):



Los cationes se dirigen hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo. En el cátodo ocurre la reducción y en el ánodo ocurre la oxidación.

La reacción general de oxidación/reducción REDOX es:



De la ley de Faraday la cantidad total de carga gastada para reducir n moles es (Q),

$$Q = \frac{m_t z F}{PMw}$$



La carga gastada por unidad de tiempo se define como la corriente (I):

$$I = \frac{m_t z F}{t PMw}$$

La ley de Faraday expresada en densidad de corriente (J) está dada por la siguiente ecuación,

$$J = \frac{I}{A}$$

Ecuación de Nernst.

Establece que el potencial del electrodo estándar es la diferencia de potencial entre los estados de energía del producto y el reactante resultando en una reacción de energía libre de Gibbs (G) (Beukes N. y Badenhorst, J., 2009).

Termodinámicamente la reacción toma la siguiente relación para la energía libre de Gibbs:

$$\Delta G = \Delta G^o + R T \ln \prod \frac{aP^n}{aR^m}$$

Para un electrodo simple,

$$\Delta G = \Delta G^o + R T \ln \frac{aRed^n}{aOx^m}$$

Dado que el potencial de electrodo regula la energía del intercambio de electrones, también controla la corriente y por lo tanto la tasa de intercambio. La corriente y el potencial (E) son variables dependientes entre sí.

Donde el trabajo realizado (W) está relacionado con la diferencia de potencial por:

$$E = \frac{W}{Q}$$

Sustituyendo las anteriores ecuaciones de (Q) y trabajo (W) por (G), donde (W) y (G) están en julios, entonces la energía libre de Gibbs se puede reescribir como:

$$\Delta G = - n F E$$



En la ecuación de Nernst para un electrodo (o media celda) tenemos:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red}^n}{a_{Ox}^m}$$

Mecanismo de Transferencia de electrones

Para las reacciones elementales en un electrodo, dos mecanismos son los principales responsables de la transferencia de electrones (Beukes N. y Badenhorst, J., 2009).

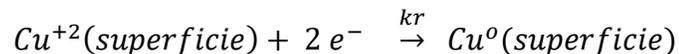
- **Transferencia de masa controlada**

La difusión de cationes de cobre desde la fase principal hasta donde ocurre la reacción en la superficie.



- **Cinética de la reacción controlada**

Transferencia heterogénea de electrones del electrodo sólido al catión de cobre en la superficie del electrodo.



Otros fenómenos, reacciones químicas acopladas, adsorción y formación de fases también juegan un rol muy importante en el mecanismo de transferencia de electrones. La formación de fases es relevante para el revestimiento de cobre en el cátodo e implica etapas de nucleación y crecimiento de cristales. Los átomos de cobre se difunden a través de la fase sólida hasta una ubicación en un sitio



apropiado de la red cristalina. Se considera que los pasos de adsorción y nucleación están incluidos en el mecanismo de velocidad de reacción de transferencia de electrones heterogéneos.

La velocidad general está controlada por el paso más lento, que puede ser transferencia de masa o cinética de reacción.

De acuerdo con el potencial de electrodo estándar de cada metal de la Tabla 1, el cobre se puede depositar en el cátodo preferentemente a partir del electrolito. Aunque el potencial de electrodo estándar de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ es mayor que el de Cu^{2+}/Cu , no se puede depositar hierro metálico.

Tabla 1

Potencial Estándar de metales

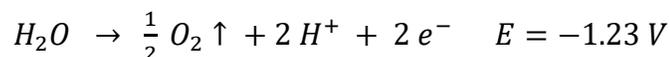
Metal	Cu^{2+}/Cu	Zn^{2+}/Zn	Cd^{2+}/Cd	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	Fe^{2+}/Fe
$\varphi^{\ominus}/\text{V}$	0.34	-0.76	-0.40	0.77	-0.44

Fuente: Guo et al, 2020.

El Fe^{3+} en la solución se reduce fácilmente a Fe^{2+} en el cátodo, y el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} en el ánodo, lo que solo resultará en una disminución de la eficiencia de la corriente del cátodo (Guo et al, 2020).

Las reacciones químicas tanto en el ánodo y cátodo son:

(a) Las moléculas de agua se hidrolizan en el ánodo y se forman burbujas de oxígeno en la superficie del ánodo. Los electrones generados se conducen al cátodo a través del circuito externo y el electrodo negativo de la fuente de alimentación.

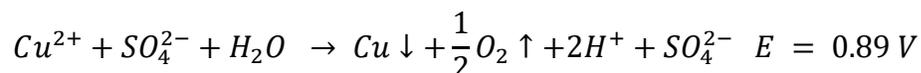


(b) Los iones de cobre en el electrolito se mueven hacia el cátodo por difusión convectiva y migración eléctrica en la capa límite.

(c) Los iones de cobre obtienen electrones en el cátodo para ser reducidos. Cada vez que se obtienen dos electrones un átomo de cobre se deposita en el cátodo.



(d) Los electrones generados en el sistema son conducidos al electrodo positivo de la fuente de alimentación por el ánodo y el circuito externo. La reacción global de electrodeposición es la suma de las dos semirreacciones Oxidación y Reducción, se agregan iones de sulfato a ambos lados de la reacción (Leahy M. y Scharz M., 2010):

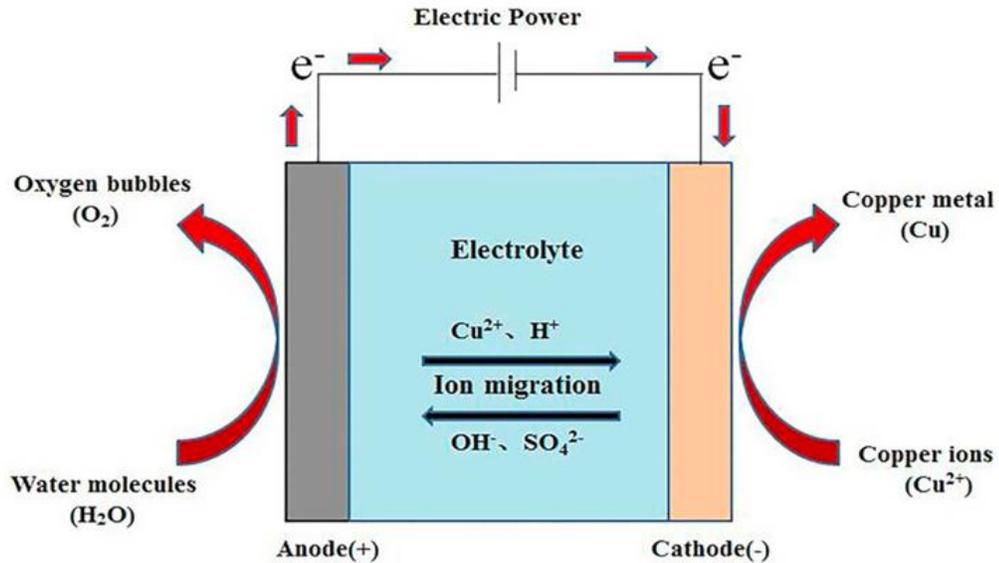


En la Figura 1 podemos observar un diagrama del proceso de la electrólisis del cobre.

Figura 1

Diagrama Esquemático de la Electrólisis del Cobre





Fuente: Zhai X., 2011

Electrodeposición Ciclón o Tangencial

La densidad de corriente es un parámetro muy importante en el proceso de electrodeposición del cobre. Cuando la densidad de corriente es baja, la tasa de difusión de iones puede compensar oportunamente la tasa de reducción de la reacción electroquímica, casi no hay agotamiento de cationes en la solución. Cuando la densidad de corriente es alta, después de un período de tiempo, el electrolito cerca del cátodo se agotará localmente. Cuando la densidad de corriente es muy alta, la velocidad de difusión de iones será mucho más lenta que la velocidad de reacción electroquímica, lo que provocará un fuerte agotamiento del electrolito cerca del cátodo, lo que dará como resultado esponjas y depósitos sueltos (Urzua et al, 2018).

El alto flujo de circulación es la característica técnica clave del proceso de electrodeposición ciclón. La tecnología de electrodeposición convencional solo se basa en el gradiente de densidad del electrolito cerca del cátodo y el aumento de burbujas cerca del ánodo para realizar la convección natural del electrolito, lo que

da como resultado una velocidad de reacción electroquímica del cátodo mucho más rápida que la velocidad de difusión de los iones de cobre (Nieminen V. et al, 2020; Filzwieser A. y Mori G., 2002).

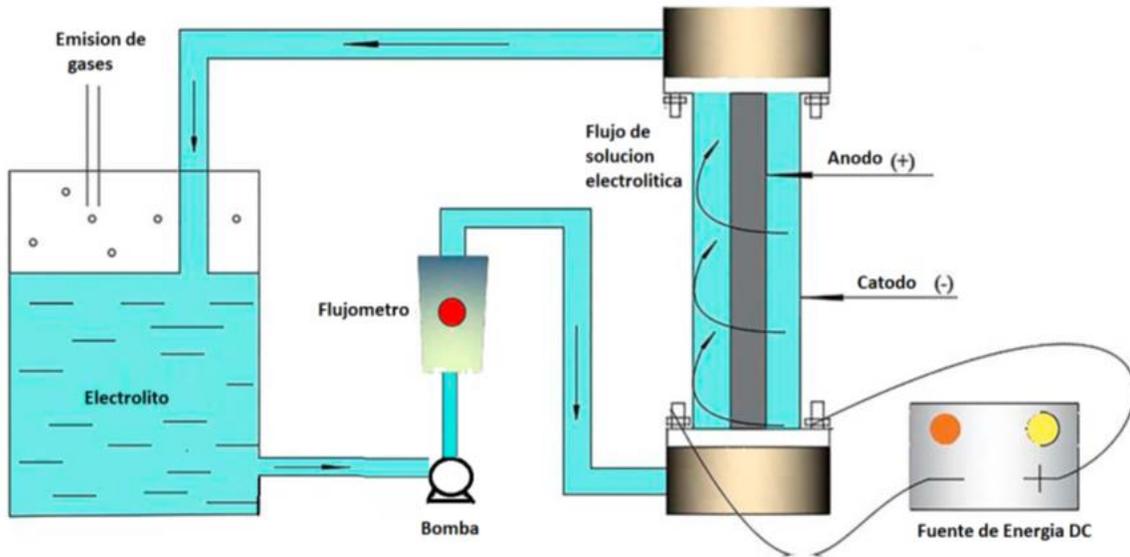
En la electrodeposición una fuerza externa se añade durante el proceso de electrodeposición ciclón para que el electrolito fluya rápidamente en la celda electrolítica. El flujo de solución electrolítica a una alta velocidad permite eliminar el sobrecalentamiento local y la falta de homogeneidad de la concentración, los que permite que la concentración de la solución cerca del cátodo sea uniforme, reduciendo el efecto adverso de la concentración de polarización en el cátodo. Ver Figura 2.

En la figura 3 se detalla el flujo tangencial tipo remolino que mejora en forma significativa la transferencia de masa sobre el flujo axial respecto a las celdas convencionales de difusión.



Figura 2

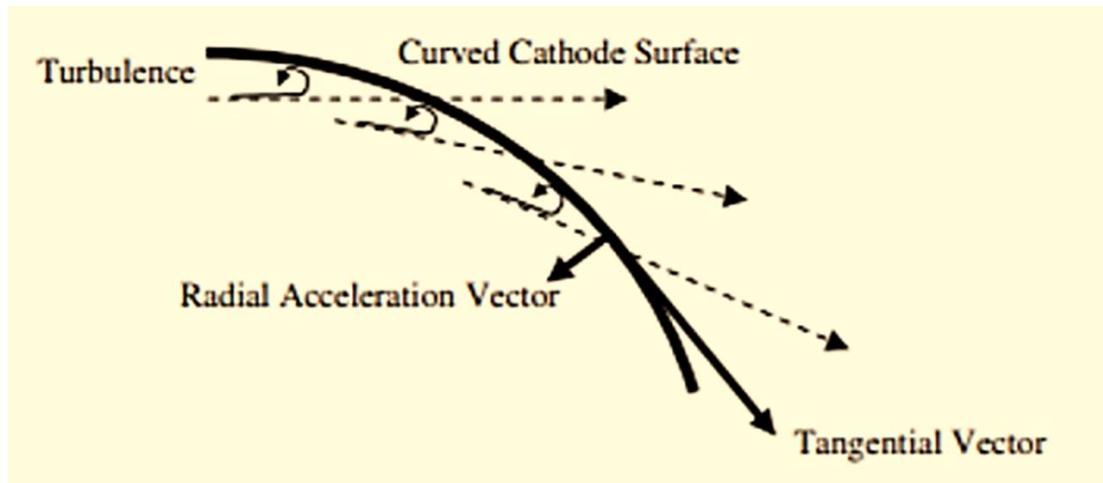
Diagrama representativo de la Electrodeposición Ciclón



Fuente: Adaptado de Guo et al, 2020.

Figura 3

Flujo Tangencial y efecto de la fuerza ciclón o tangencial en el movimiento del liquido.



Fuente: Roux E y Nicol M., 2002

Adición de Sustancias Químicas

Se ha considerado emplear aditivos como la tiourea, el polietilenglicol y cola para aumentar incrementar el rendimiento en la recuperación de cobre.

Tiourea

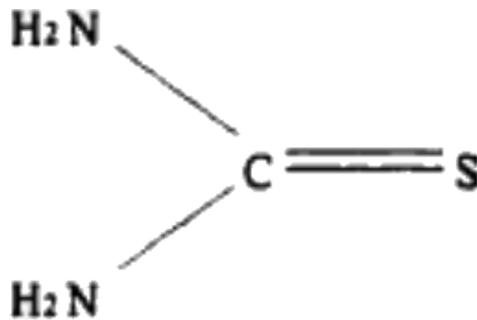
La Tiourea es uno de los aditivos más conocidos utilizados en la electrorefinación o electrobtención de cobre. Este compuesto ha sido empleado como agente refinador del tamaño de grano, principalmente, debido a un proceso de adsorción en los sitios activos de nucleación que se encuentran en toda el área del cátodo durante la deposición (Lukomsa, Smolinski y Sobkowski, 2001). La calidad y rugosidad de un depósito de metal depende de la distribución de las líneas de corriente y de la presencia de inhibidores que incrementan el poder nivelador del electrolito, reforzando la generación de superficies lisas y tamaño de grano pequeño. La adición de Tiourea es un componente efectivo en el control de procesos de enchapado por ayudar al brillo del depósito y el poder nivelador del electrolito (De Maere y Winand, 1995). Este agente, así como sus derivados, forman especies estables con los iones cobre en solución. Tal formación de especies y su interacción con el cátodo permiten la capacidad de afectar los procesos químicos y físicos que ocurren en la interfase electrodo / electrolito.

La Tiourea se adsorbe uniformemente en toda la superficie del cátodo, es fuertemente selectiva para cobre y tiene un efecto inhibitorio para la reacción de descarga de hidrógeno. Esto es, porque las moléculas de tiourea se orientan durante el proceso de adsorción, cambiando la configuración del dipolo del agua en la doble capa eléctrica, modificando el potencial eléctrico de la interfase (Schrebler Arratia, 2007). La estructura de la tiourea se muestra en la figura 4.



Figura 4

Estructura molecular de Tiourea



Fuente: Schrebler Arratia, 2007

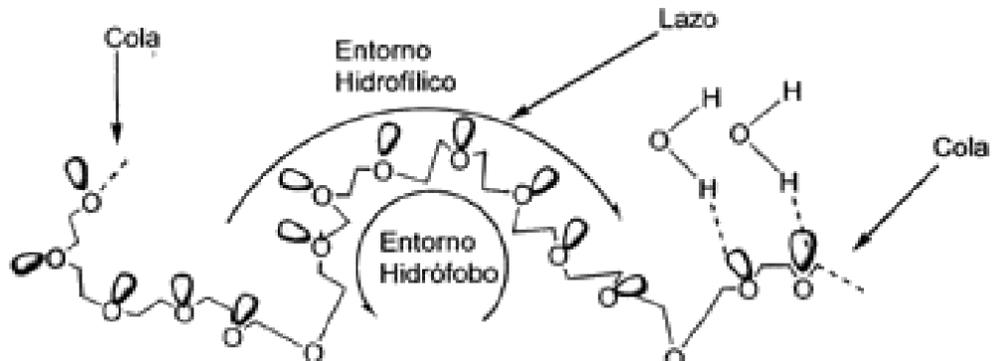
En la búsqueda de otros aditivos que mejoren la calidad de la electrodeposición de cobre se encuentra el polietilenglicol (PEG). El PEG es un polímero de alto peso molecular, que ayuda a mejorar la deposición de cobre coadsorbiéndose al cobre junto al cloruro y mejorando la electro deposición de cobre sobre el cátodo (Schrebler Arratia, 2007).

Kondo et al [30] observaron que estas moléculas de alto peso molecular se absorben preferentemente en sitios de borde e inhiben crecimientos laterales de cobre electrodepositado controlando la formación de dendritas.

También se ha estudiado que este aditivo puede generar zonas hidrofóbicas, debido a las nubes electrónicas presentes en la cadena polimérica. Esto origina que la cadena polimérica adopte la forma estructural como se muestra en la figura 5 y evite que la REH afecte la electrodeposición de cobre. Esto ha de ser una ventaja de este aditivo a la reacción de electro refinación y electro obtención mejorando tanto la eficiencia faradaica, como el proceso de nucleación y crecimiento (Schrebler Arratia, 2007).

Figura 5

Estructura del polietilenglicol

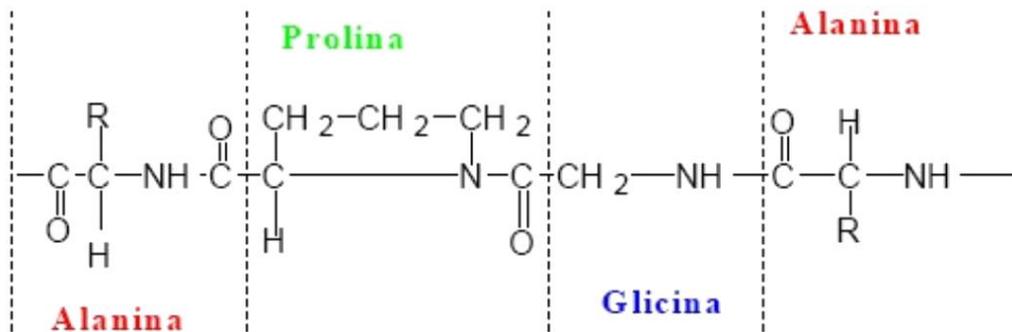


Fuente: Schrebler Arratia, 2007

La Cola es una mezcla de productos orgánicos poliméricos constituido en mayor proporción por péptidos de variados pesos moleculares y alto número de proteínas. En mayor cantidad, es obtenido de huesos y tejido animal. En estudios anteriores, se ha planteado que sólo aquellas moléculas de Cola de masa molar mayor a 10000 unidades, son útiles en la electrodeposición y que se comportan como Cola activa en la solución. Por definición, la Cola activa se refiere a aquellas moléculas que tienen la habilidad de formar una capa resistiva en el cátodo. Al igual que la Tiourea, interactúa en la interfase facilitando la formación de monocapas con baja rugosidad. Esto permite obtener granos más finos (Schrebler Arratia, 2007). La figura 6 muestra una estructura típica de una proteína similar a la Cola.

Figura 6

Estructura típica de una proteína similar a la Cola



Fuente: Schrebler Arratia, 2007

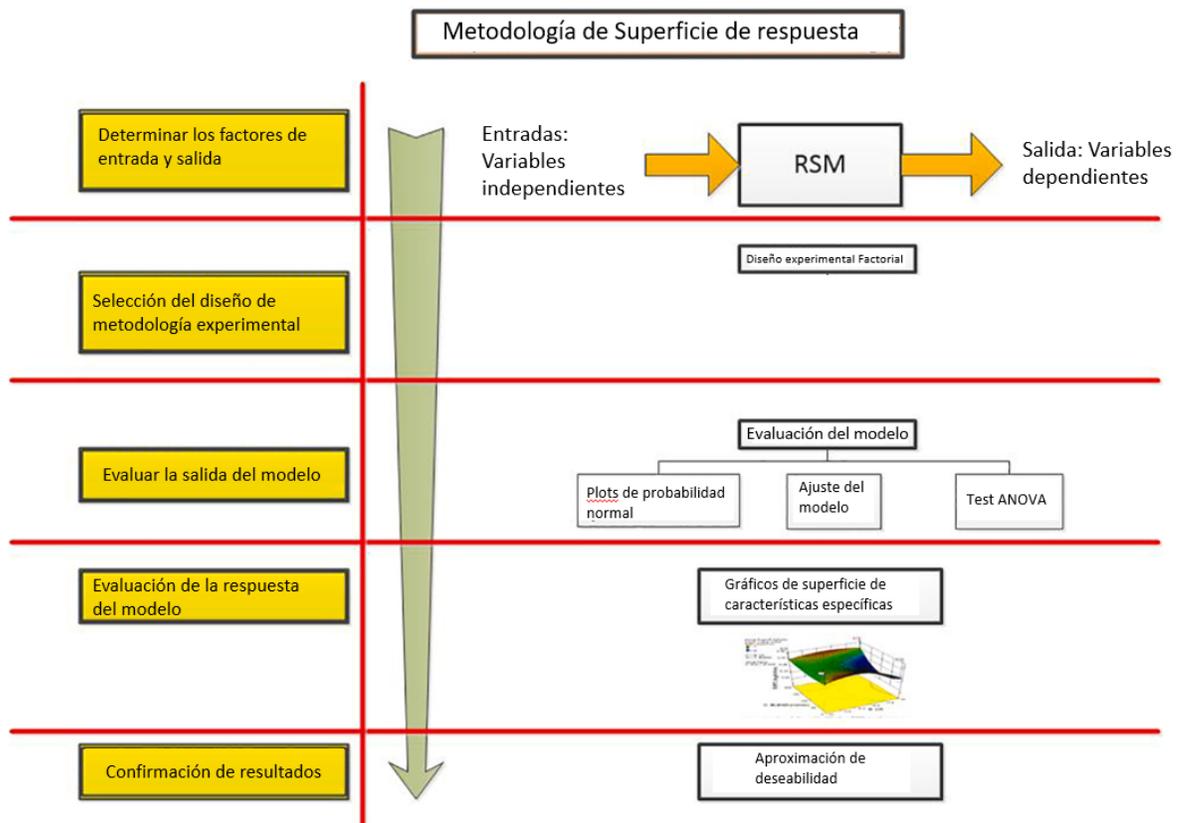
El Cloruro como cloruro sódico es un aditivo también usado ampliamente, el cual tiene la característica de formar cristales de simetría cúbica. Los cloruros (iones más grandes) forman un empaquetamiento cúbico compacto, mientras que los iones más pequeños de sodio llenan los espacios octaédricos entre los cloruros. Cada ión está rodeado por seis del otro elemento. El ión de Cloruro tiene un pequeño radio (0,99 Å vs 1,70 Å para SO₄²⁻). La adición del ión cloruro a un electrolito de sulfato de cobre puro resulta en un decrecimiento de potencial. El ion Cloruro tiene un efecto polarizante en la deposición del Cobre y además tienen una fuerte tendencia a disminuir los tamaños de granos del cobre depositado. Su concentración es mantenida usualmente en intervalos de 10 a 50 ppm en el electrolito, con valores típicos de 20 a 30 ppm (Schreber Arratia, 2007). Se empleará el cloruro de sodio en el rango recomendado de 30 ppm.

Metodología de Superficie de Respuesta (RSM)

La metodología de superficie de respuesta es un enfoque de método matemático y estadístico, y su objetivo, como se indica en la Figura 7, es diseñar, predecir y optimizar la respuesta afectada por algunos factores (Medhat E. A. et al, 2022).

Figura 7

Etapas en la metodología de superficie de respuesta



Fuente : Medhat E. A. et al, 2022

El propósito de RSM se puede lograr estableciendo una ecuación que incluya la relación entre la respuesta y las variables independientes (entradas) y la respuesta (salida), que el modelo polinomial de bajo grado puede expresar en la forma de:

$$y = f(x)\beta + \varepsilon$$

donde $x=(x_1, x_2... x_k)$ $f(x)$ es una función vectorial del elemento p que incluye potencias y productos cruzados de $x_1, x_2... x_k$ hasta el grado ($d \geq 1$) y ε es el error aleatorio experimental que se supone tener cero Si la relación es lineal (modelo de primer grado $d = 1$), entonces la función es una relación de primer orden y se puede expresar como:

$$y = \beta + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \varepsilon$$

Si el modelo pronosticado es un modelo de curvatura, se deben usar grados más altos como modelo de segundo orden ($d = 2$), que se puede expresar como:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j \geq 1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ij} x_i^2 + \varepsilon$$

donde i es el coeficiente lineal, j es el coeficiente cuadrático, β es el coeficiente de regresión y k es el número de factores. El modelo de segundo grado se desarrolla después de una serie de experimentos realizados para determinar los factores de los experimentos.

En este momento, el experimentador está listo para usar el modelo para el análisis de datos, determinar los parámetros del modelo, cuantificar la respuesta media y llegar a las condiciones de operación de los factores que darán la respuesta óptima sobre una región de interés R.



2.2.2. Conceptual:

Aplicando los principios de la electrólisis y la electrodeposición ciclónica se reduce el cobre desde soluciones. El alto flujo de circulación es la característica técnica clave del proceso de electrodeposición ciclón. El flujo de solución electrolítica a una alta velocidad permite eliminar el sobrecalentamiento local y la falta de homogeneidad de la concentración, los que permite que la concentración de la solución cerca del cátodo sea uniforme, reduciendo el efecto adverso de la concentración de polarización en el cátodo. El flujo tangencial en forma de remolino mejora en forma significativa la transferencia de masa sobre el flujo axial respecto a las celdas convencionales de difusión.

La construcción del módulo experimental, permitió estudiar el efecto de las variables como la intensidad de corriente, el flujo volumétrico, la concentración de electrolito, y el tiempo sobre la cantidad de masa de cobre depositada sobre el cátodo. Finalmente se optimizó el proceso de extracción del cobre aplicando el método estadístico de Superficie de respuesta.

2.3. Definición de términos básicos

Electrolisis

Es un proceso donde la energía eléctrica cambiará a energía química. El proceso sucede en un electrólito, una solución acuosa o sales disueltas que den la posibilidad a los iones ser transferidos entre dos electrodos.

Ánodo

Lugar donde se realiza el proceso de oxidación. Empleado como polo positivo dentro de una cuba de electrodeposición.



Cátodo

Lugar donde se realiza la reducción de un metal. Empleado como polo negativo de la celda y es donde se deposita el metal reducido.

Electrodeposición tangencial

Proceso mediante el cual los metales, son reducidos en el cátodo con la ayuda de una fuerza externa ciclónica aplicando un campo de voltaje eléctrico de los electrodos sumergidos en la solución.

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. Generalmente soluciones lixiviadas y purificadas.

Celda Electrolítica

Es un dispositivo capaz de procesar la energía eléctrica y generar reacciones químicas o bien, generar corriente eléctrica a través de reacciones químicas.



III. HIPÓTESIS Y VARIABLES

3.1. Hipótesis

Hipótesis general

Las condiciones de operación óptimas empleando electrodeposición ciclónica permitirá mayor recuperación de Cobre de soluciones electrolíticas.

Hipótesis Específica

Las variables de proceso más importantes en la deposición ciclónica son la intensidad de corriente y la concentración de electrolito.

3.2. Definición conceptual de variables

Como variables se consideran:

Variable dependiente:

Y = Masa de cobre depositada

Definición Conceptual: Cantidad de Cu (en g) que se deposita en el cátodo en un tiempo dado.

Variables independientes:

X₁ = Intensidad de corriente

Definición Conceptual: Cantidad de carga que pasa por un conductor.

X₂ = Concentración de solución de electrolito

Definición Conceptual: Masa de electrolito por litro de solución.

X₃ = Flujo volumétrico

Definición Conceptual: Cantidad de carga que pasa por un conductor.



$X_4 = \text{Tiempo}$

Definición Conceptual: Tiempo requerido para la electrodeposición de cobre a partir de soluciones electrolíticas.

3.3. Operacionalización de variables

La operacionalización de variables se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2

Operacionalización de variables

Variable	Definición Conceptual	Indicador	Método de determinación
Variable Dependiente:			
Y_1 =Masa de cobre depositada	Cantidad de Cu (en g) que se deposita en el cátodo en un tiempo dado.	g	Balanza analítica
Variables independientes:			
X_1 =Intensidad de corriente	Cantidad de carga que pasa por un conductor.	A	Multímetro
X_2 =Concentración de electrolito en solución	Masa de electrolito por litro de solución.	g/L	Balanza analítica
X_3 =Flujo volumétrico	Volumen de fluido que pasa por el sistema por unidad de tiempo.	L/min	Rotámetro
X_4 =Tiempo	Tiempo requerido para la electrodeposición de cobre a partir de soluciones electrolíticas	h	Cronómetro

IV. DISEÑO METODOLÓGICO

4.1. Tipo y Diseño de investigación

El tipo de investigación es básica y explicativa.

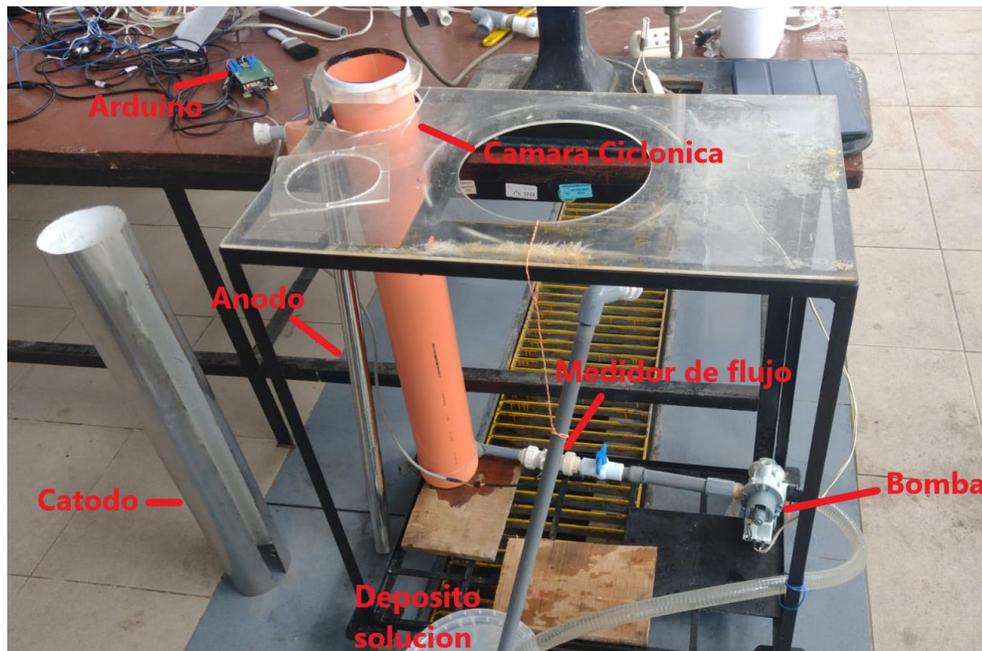
El diseño de la investigación es factorial experimental.

4.2. Método de Investigación

El módulo experimental Figura 8 y 9, que consiste de una celda de una cámara de electrodeposición tangencial de 4 pulgadas de diámetro y 0.8 m de altura, que incorpora electrodo de Acero Inoxidable. Además, contará con una bomba de 0,10 HP para hacer circular el líquido por el sistema y un medidor de flujo para medir el flujo volumétrico Figura 10 y 11. Para proveer del flujo de electrones al sistema, se empleará de una fuente de corriente DC de 30 V y 5 A.

Figura 8

Módulo experimental del sistema de electrodeposición ciclónica



Arday

[Firma]

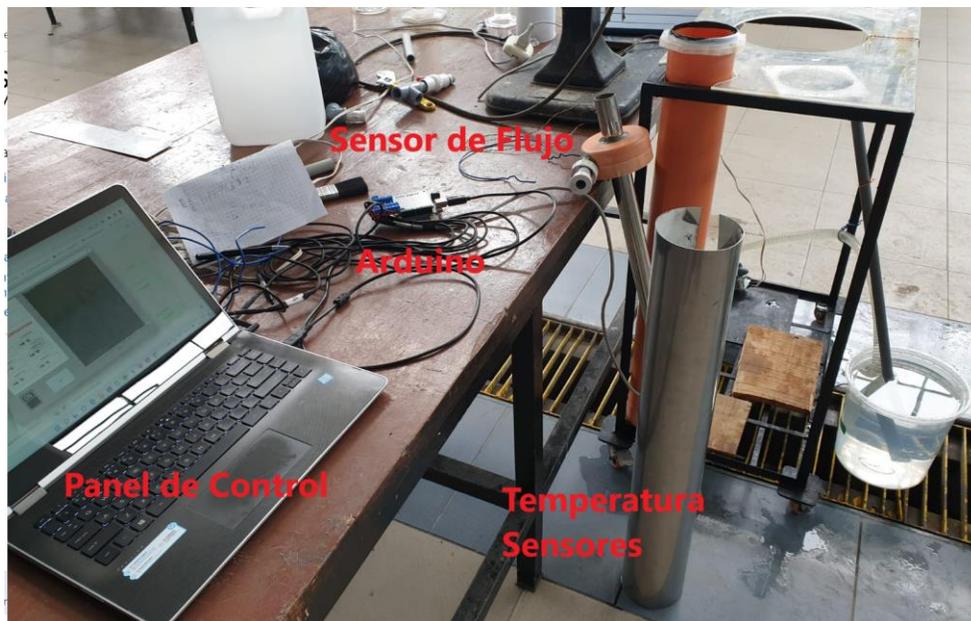
Figura 9

Movimiento ciclónico del líquido al interior del reactor



Figura 10

Sistema Arduino de control de flujo y medida de temperatura.

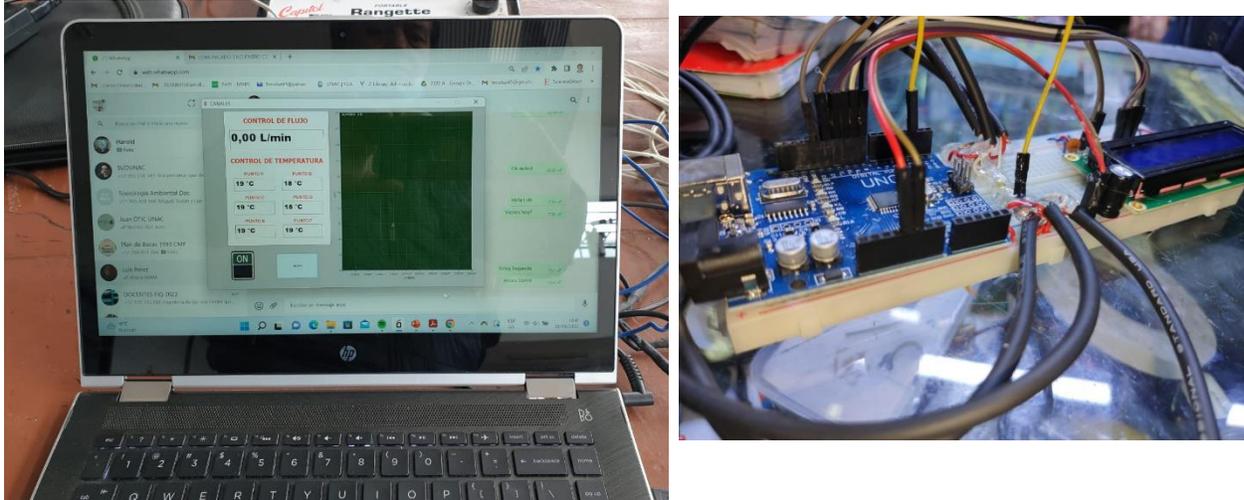


Ardu

Ardu

Figura 11

Visualización de flujo y temperatura empleando sistema Arduino

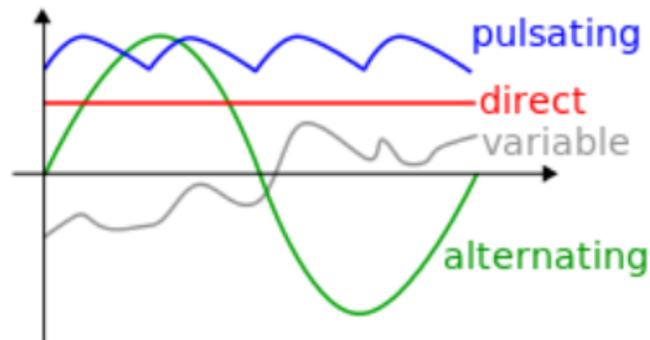


Fuente de Power DC

En los circuitos de CC (corriente continua), el flujo de carga eléctrica es unidireccional, a diferencia de la corriente alterna CA, no invierte periódicamente su dirección. La forma de onda típica de la corriente alterna es una onda sinusoidal pura, como se muestra en la Figura 12.

Figura 12

Corriente Directa DC



Arky *[Signature]*

Una de las mayores ventajas de la energía de CC es su capacidad para usarse en aplicaciones de la informática y todos circuitos electrónicos por su baja carga y manipulable sin daño descarga eléctrica hacia las personas.

La electricidad se produce normalmente en forma de CA, y se convierte en CC en una estación de conmutación/terminal, que se transmite mediante una red submarina de cables y se vuelve a convertir en CA en otra estación terminal.

El número de electrones que pasa por un sistema en cada segundo es muy importante, de ahí que 6.25×10^{18} electrones es la cantidad de electrones equivalente a un coulomb en Honor a Charles Coulomb, un científico Frances. Esta ratio es conocido también como Amperios (A).

En la Figura 13, se muestra la fuente de poder utilizada para alimentar de CC al sistema de electrodeposición ciclónica.

Figura 13

Fuente de Poder DC 0-32V y 0 – 5 A



Andy

[Signature]

Desarrollo de pruebas experimentales:

Para el desarrollo de las pruebas experimentales, se definen los niveles de variables independientes en la tabla 3.

Tabla 3

Niveles de Variables independientes para las pruebas experimentales

Variable	Nivel		
	Bajo	Medio	Alto
Intensidad de corriente (A)	5	12	19
Concentración de electrolito en solución (g/L)	15	25	35
Flujo volumétrico (L/min)	6	7.5	9
Tiempo de electrodeposición (h)	1	2	3

Las pruebas experimentales necesarias se indican en la tabla 4, y indica los niveles de las variables independientes para cada prueba experimental a considerar. La intensidad de corriente, concentración de solución de electrolito, flujo volumétrico y tiempo son las variables independientes y la masa de cobre depositada en la placa es la variable dependiente.

Tabla 4
Diseño Experimental

Nro Prueba	X1 Intensidad de Corriente (A)	X2 Conc. Electrolito (g/L)	X3 Flujo Volumétrico (L/min)	X4 Tiempo (h)	Y Masa de Cu depositada (g)
1	5	15	9	3	
2	19	15	7.5	1	
3	5	35	9	1	
4	19	25	9	3	
5	5	15	6	2	
6	5	25	6	1	
7	19	35	6	1	
8	19	35	9	2	
9	5	35	7.5	3	
10	12	35	6	3	
11	19	15	6	3	
12	12	15	9	1	
13	12	25	7.5	2	

- Análisis y procesamiento de datos en forma de tablas o gráficos:

Con los resultados de las pruebas experimentales, se prepararán tablas en Minitab que permitirá realizar el análisis de datos y optimizar el proceso.

4.2. Método de investigación

Como método de investigación se empleará el método cuantitativo.

4.3. Población y muestra.

Como población y muestra se tendrá soluciones de 15 L de Sulfato de Cobre en medio ácido con aditivos como tiourea y dicromato de potasio en cantidades pequeñas.

4.4. Lugar de estudio.

La investigación se realizará en los laboratorios de Operaciones y Procesos Unitarios- LOPU de la FIQ.

4.5. Técnicas e instrumentos para la recolección de la información.

Para la recolección de la información se empleará:

- Balanza analítica: 0 a 300 g
- Fuente de corriente DC de 30 V, 30A.
- Multímetro: Para medir voltaje, amperaje.
- Medidor de pH: 0- 14
- Flujómetro: Para medida de flujo volumétrico desde 2 a 15 L/min con programa en sistema Arduino.

4.6. Análisis y procesamiento de datos

Para el procesamiento de datos, análisis y optimización, se emplea el software Minitab y sus herramientas estadísticas.



V. RESULTADOS

5.1 Resultados Descriptivos

Se realizaron experimentos en el módulo experimental, de acuerdo al diseño experimental propuesto. Como variables independientes se consideraron: Tiempo (h), Intensidad de corriente (Amperios), Concentración de electrolito (g/L) y flujo de solución electrolítica (L/min). Como variable dependiente se consideró el peso de cobre depositado en la placa (en gramos). Resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5

Resultados de pruebas experimentales, según el diseño experimental propuesto

Nro Prueba	X1 Intensidad de Corriente (A)	X2 Conc. Electrolito (g/L)	X3 Flujo Volumétrico (L/min)	X4 Tiempo (h)	Y Masa de Cu depositada (g)
1	5	15	9	3	15.27
2	19	15	7.5	1	25.00
3	5	35	9	1	5.84
4	19	25	9	3	83.66
5	5	15	6	2	8.23
6	5	25	6	1	5.67
7	19	35	6	1	24.44
8	19	35	9	2	70.00
9	5	35	7.5	3	15.36
10	12	35	6	3	43.95
11	19	15	6	3	30.90
12	12	15	9	1	17.24
13	12	25	7.5	2	43.18

5.2 Resultados Inferenciales

Como resultados inferenciales se obtuvo:

La tabla 6 de coeficiente modificados del modelo.

Tabla 6

Coeficientes codificados del modelo

Término	Coef.	EE del		Valor T	Valor p	FIV
		Coef.	Coef.			
Constante	43.18	6.62	6.52	0.023		
Tiempo	11.09	2.09	5.30	0.034	1.00	
Amperaje	18.36	2.09	8.77	0.013	1.00	
Electrolito	6.30	2.09	3.01	0.095	1.00	
Flujo	7.88	2.09	3.76	0.064	1.00	
Tiempo*Tiempo	-	4.49	-2.94	0.099	1.06	
	13.20					
Amperaje*Amperaje	2.13	5.09	0.42	0.716	1.36	
Electrolito*Electrolito	-	5.58	-3.49	0.073	1.64	
	19.49					
Flujo*Flujo	13.29	6.07	2.19	0.160	1.94	
Tiempo*Amperaje	-0.74	3.31	-0.22	0.843	2.00	
Tiempo*Electrolito	6.81	3.03	2.24	0.154	1.68	

La tabla 7 de resumen del modelo.

Tabla 7

Resumen del modelo

S	R-cuadrado	R-cuadrado (ajustado)	R-cuadrado (pred)
6.62164	98.77%	92.64%	*

La Tabla 8 del análisis de Varianza.

Tabla 8

Análisis de Varianza

Fuente	G	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	1	7060.33	706.03	16.10	0.060
	0				
Lineal	4	5620.52	1405.13	32.05	0.030
Tiempo	1	1230.99	1230.99	28.08	0.034
Amperaje	1	3372.00	3372.00	76.91	0.013
Electrolito	1	396.27	396.27	9.04	0.095
Flujo	1	621.26	621.26	14.17	0.064
Cuadrado	4	996.70	249.18	5.68	0.155
Tiempo*Tiempo	1	378.50	378.50	8.63	0.099
Amperaje*Amperaje	1	7.71	7.71	0.18	0.716
Electrolito*Electrolito	1	534.88	534.88	12.20	0.073
Flujo*Flujo	1	210.27	210.27	4.80	0.160
Interacciones de 2 términos	2	222.88	111.44	2.54	0.282
Tiempo*Amperaje	1	2.21	2.21	0.05	0.843
Tiempo*Electrolito	1	220.68	220.68	5.03	0.154
Error	2	87.69	43.85		
Total	1	7148.02			
	2				

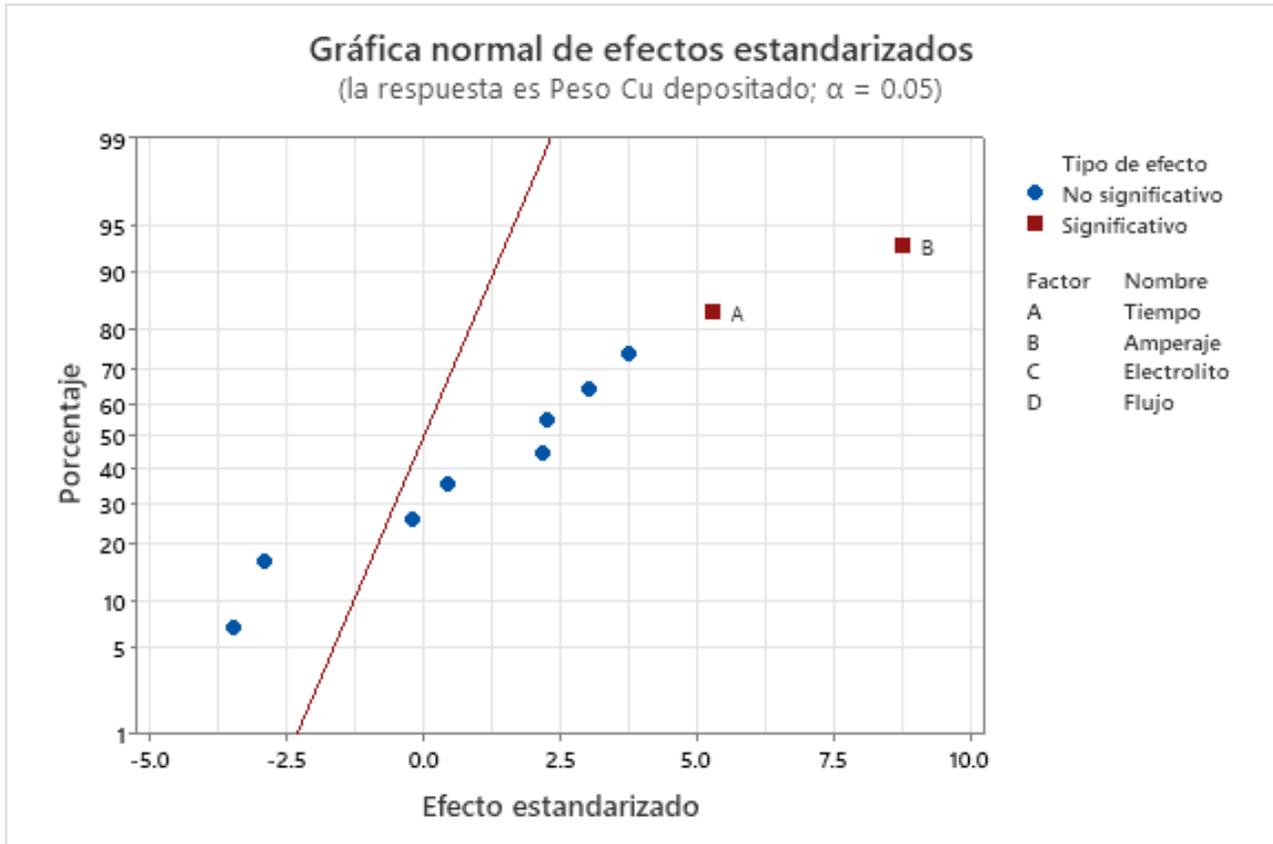
La ecuación de regresión en unidades codificadas está dada por:

$$\begin{aligned}
 \text{Peso Cu depositado} &= 130 + 48.1 \text{ Tiempo} + 1.79 \text{ Amperaje} + 9.01 \text{ Electrolito} - 83.3 \text{ Flujo} \\
 &- 13.19 \text{ Tiempo}^2 + 0.044 \text{ Amperaje}^2 \\
 &- 0.1949 \text{ Electrolito}^2 + 5.91 \text{ Flujo}^2 \\
 &- 0.106 \text{ Tiempo} \cdot \text{Amperaje} + 0.681 \text{ Tiempo} \cdot \text{Electrolito}
 \end{aligned}$$

En la figura 14, se muestra la gráfica normal de efectos estandarizados.

Figura 14

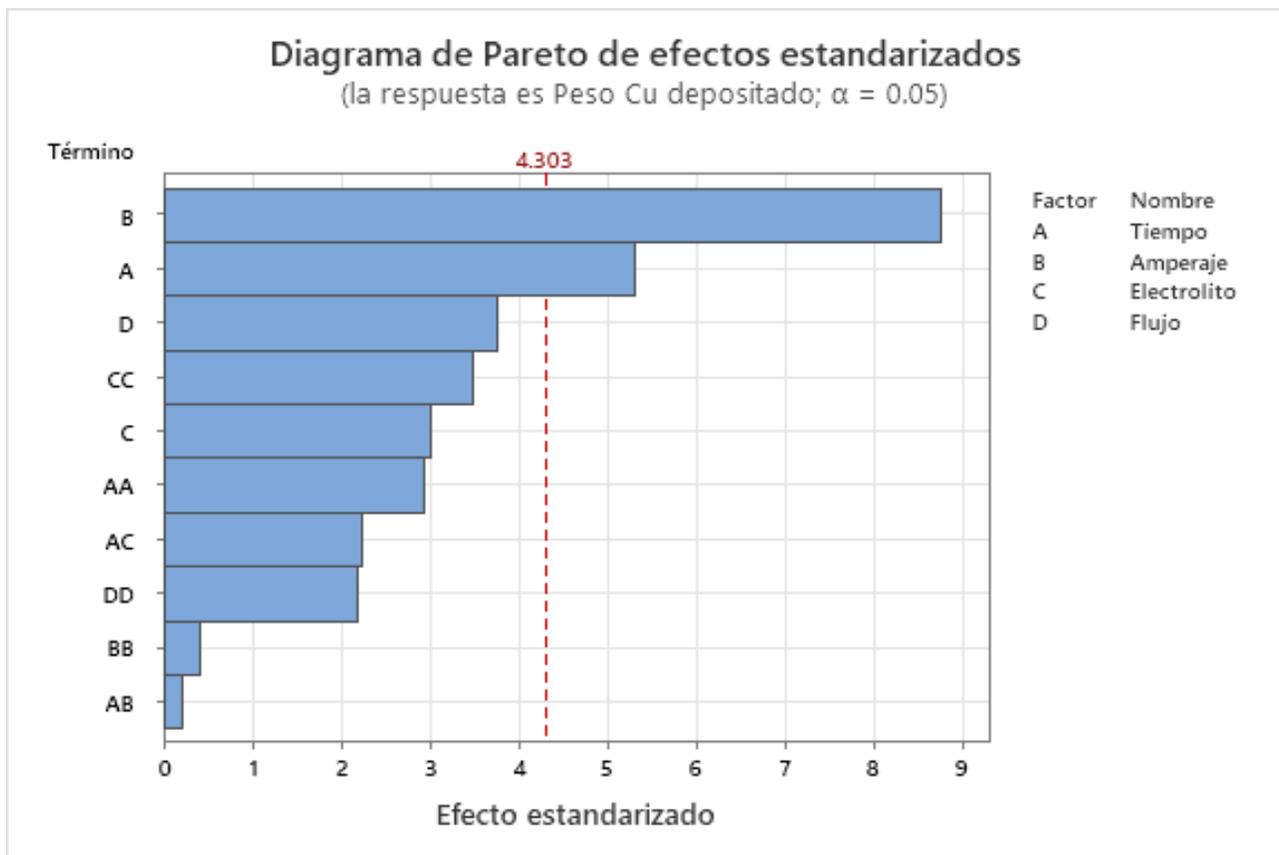
Gráfica normal de efectos estandarizados



En la figura 15, se muestra el diagrama de Pareto de efectos estandarizados

Figura 15

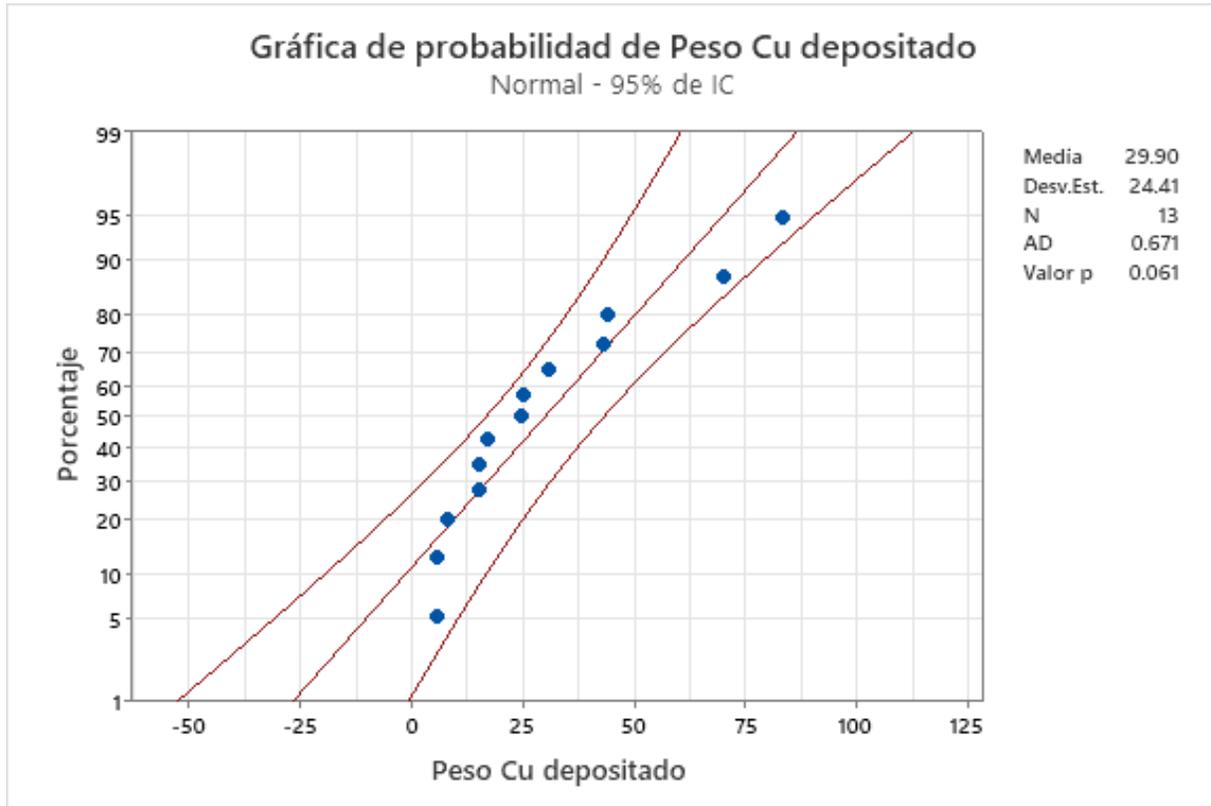
Diagrama de Pareto de efectos estandarizados



En la figura 16, se muestra las gráficas de residuos para peso de cobre depositado como variable dependiente.

Figura 16

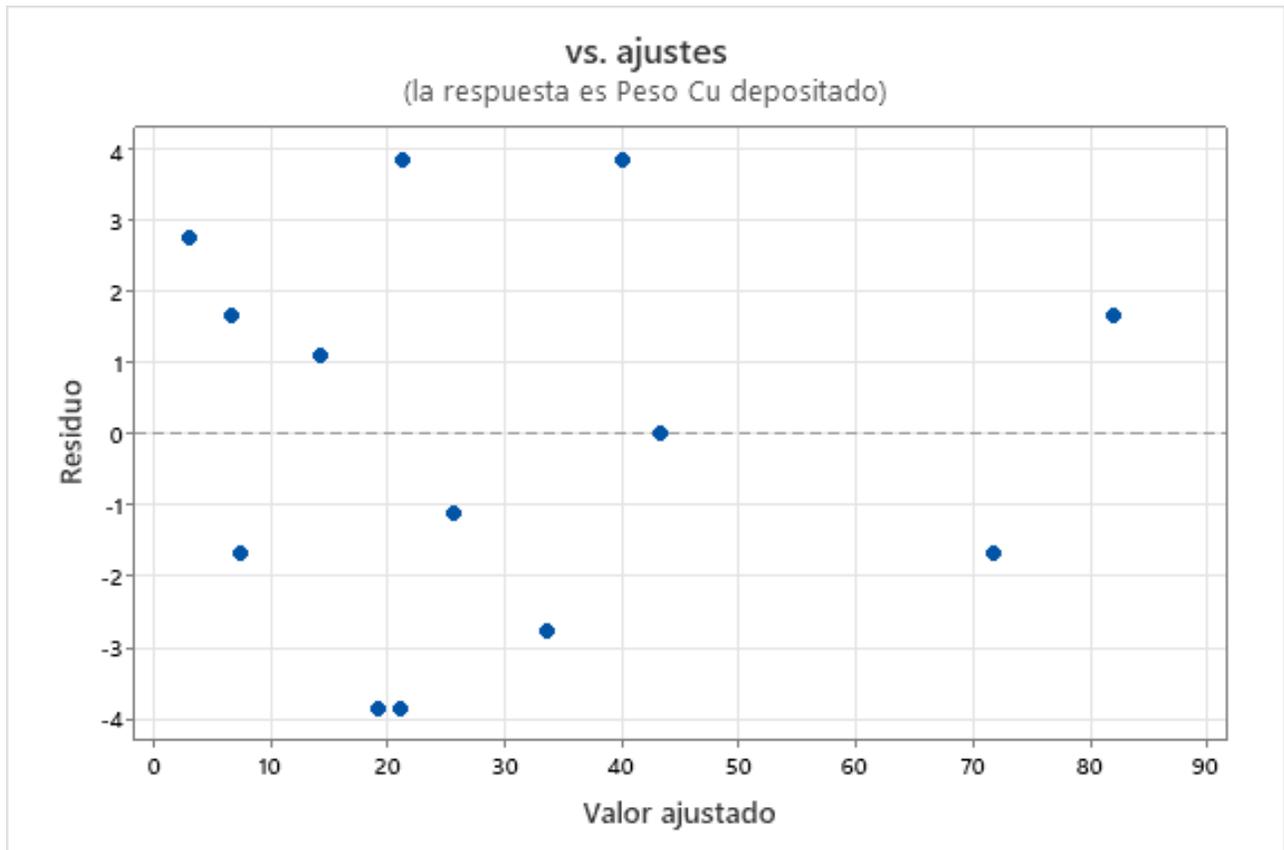
Gráficas de probabilidad de peso de cobre depositado



La figura 17 muestra la gráfica de residuos.

Figura 17

Gráfica de residuos

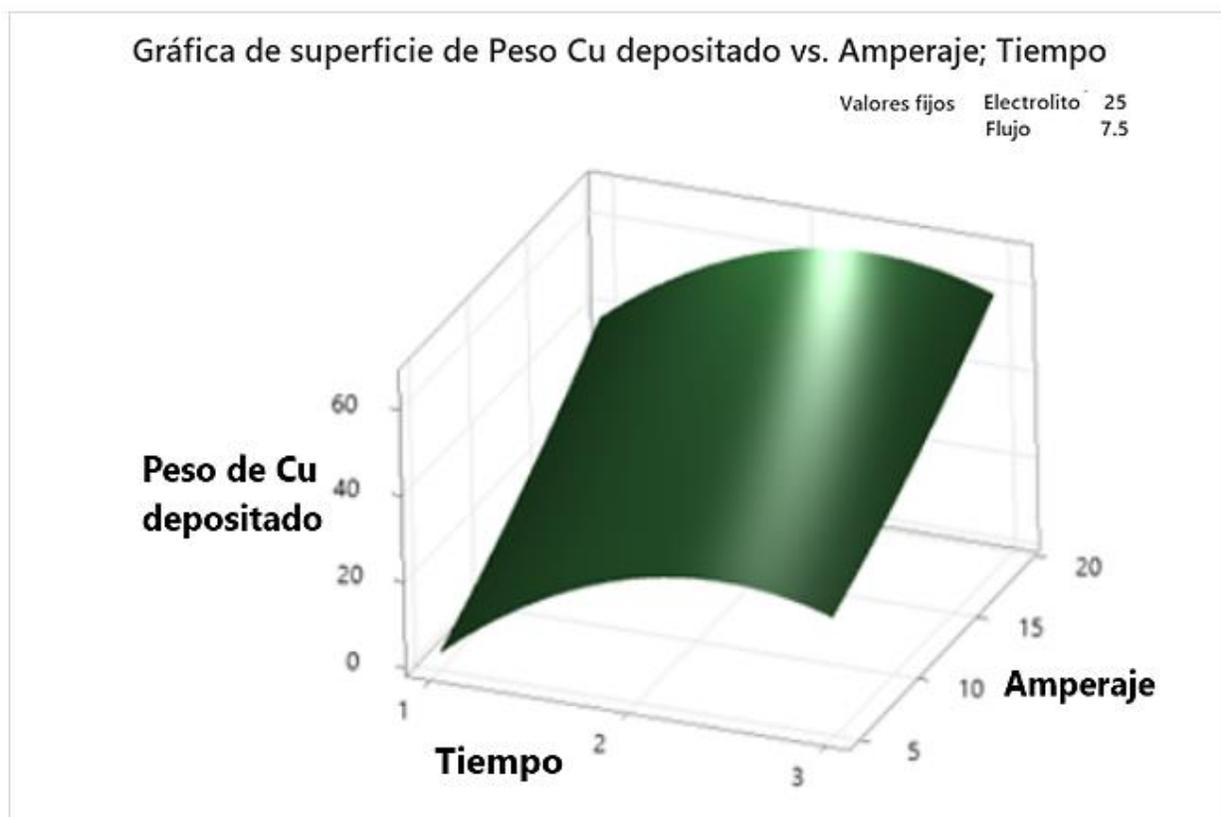


En la figura 18 se muestra la gráfica de superficie de peso de cobre depositado vs amperaje, tiempo.



Figura 18

Gráfica de superficie de peso de cobre depositado vs amperaje, tiempo.

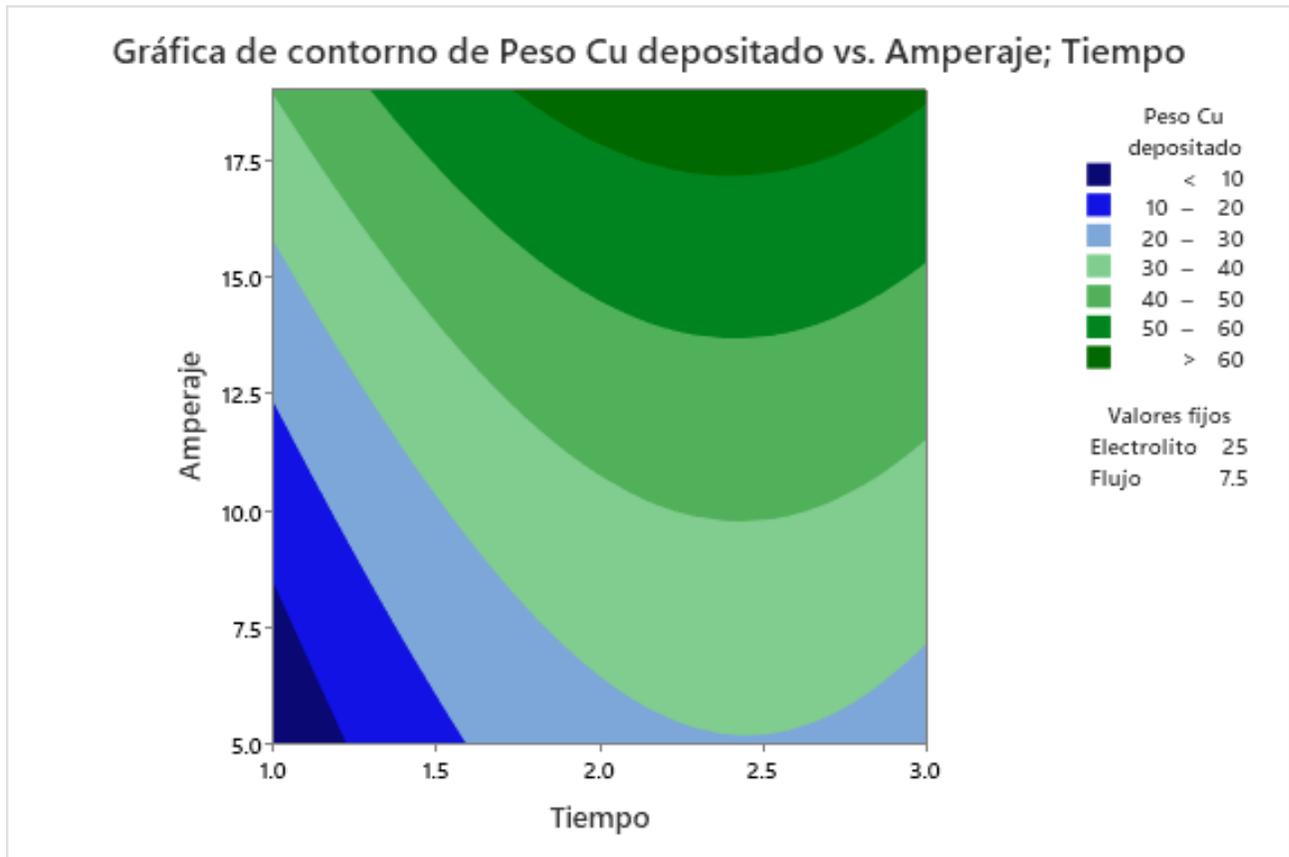


En la figura 19 se muestra la gráfica de contorno de peso de cobre depositado vs amperaje, tiempo.



Figura 19

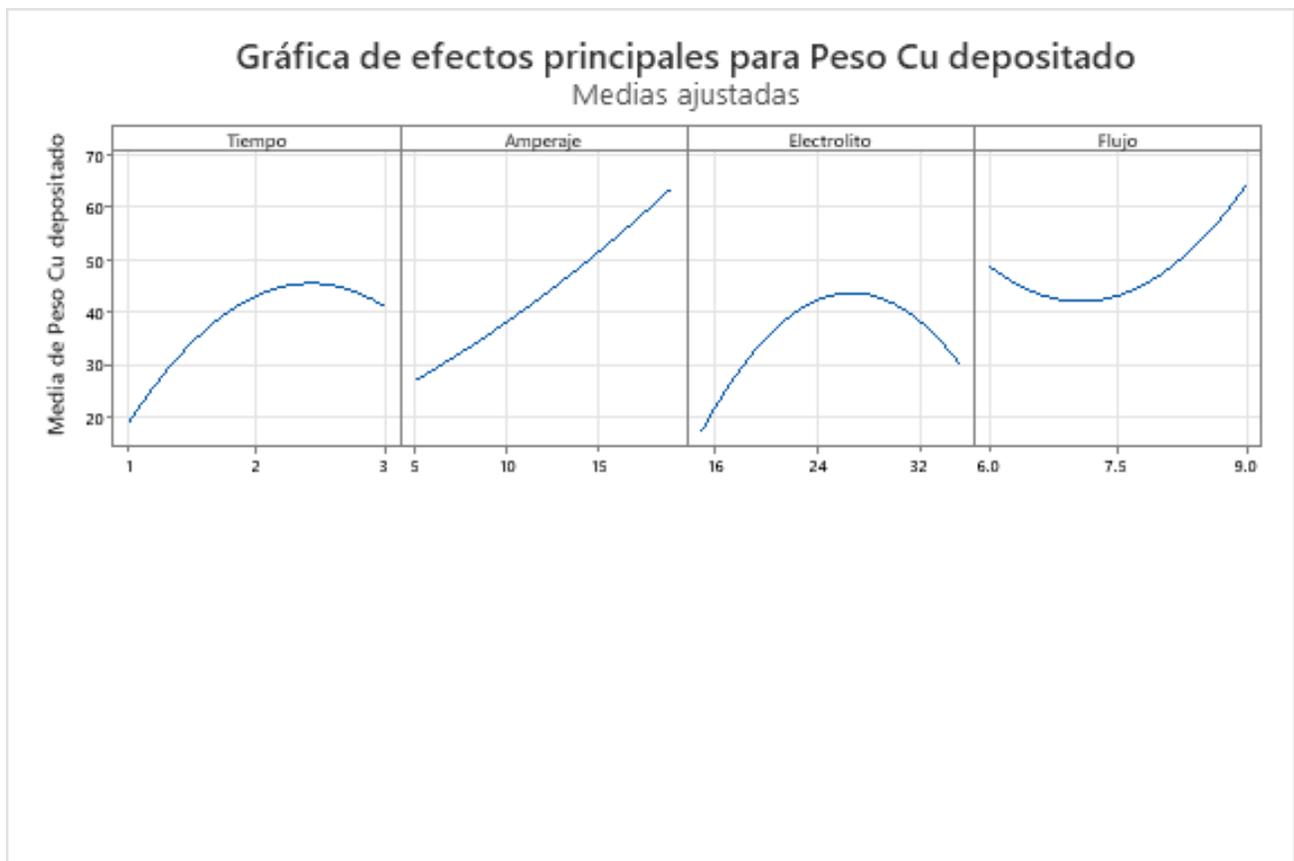
Gráfica de contorno de peso de cobre depositado vs amperaje, tiempo.



La figura 20, muestra la gráfica de efectos principales para peso de cobre depositado.

Figura 20

Gráfica de efectos principales para peso de cobre depositado



La tabla 9 y la Figura 21 muestran los resultados de aplicar la herramienta de optimización al proceso de electrodeposición.

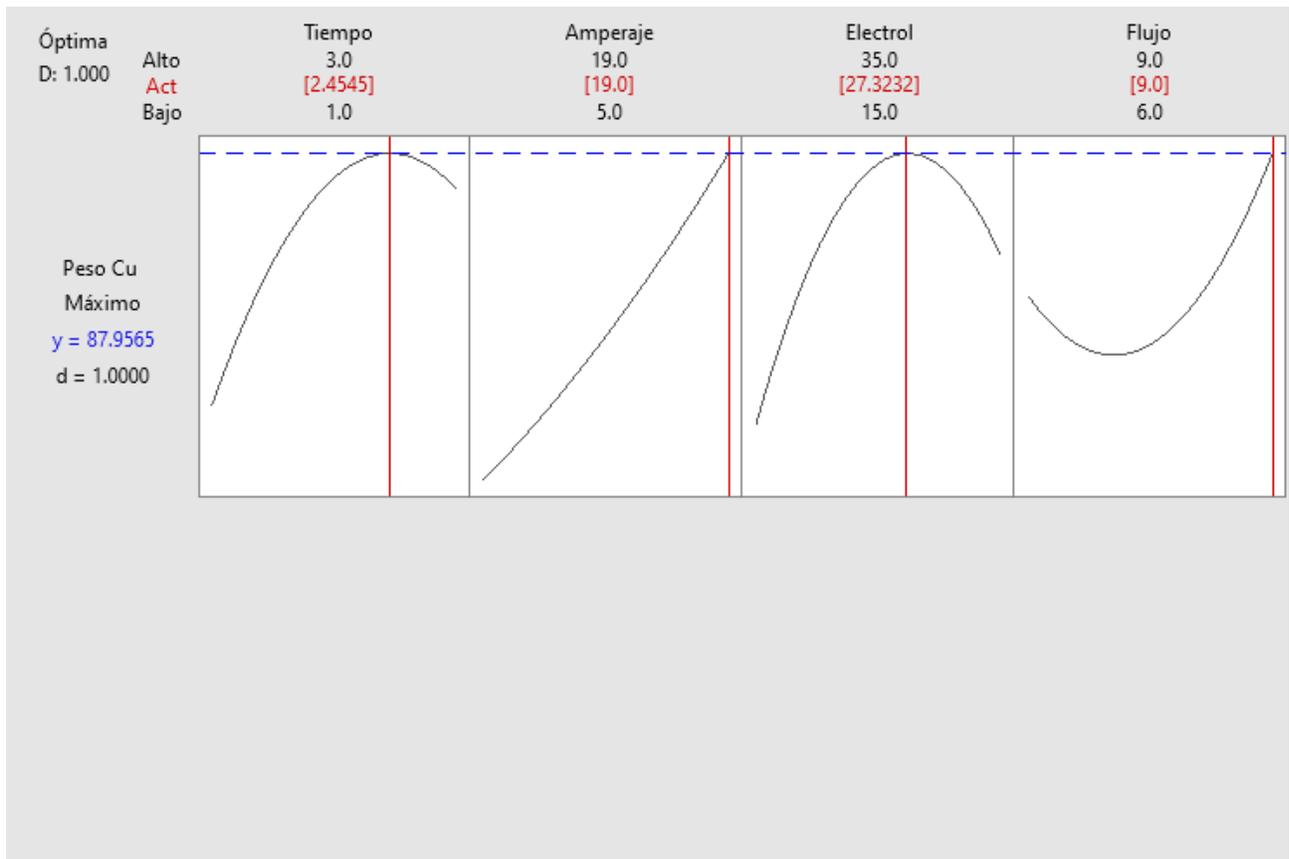
Tabla 9

Solución empleando la herramienta de optimización al proceso de electrodeposición

Solución	Tiempo	Amperaje	Electrolito	Flujo	Peso Cu depositado Deseabilidad compuesta	
					Ajuste	
1	2.455	19	27.323	9	87.956	1

Figura 21

Solución gráfica empleando la herramienta de optimización al proceso de electrodeposición



VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1. Contrastación y demostración de la hipótesis con los resultados

En nuestra investigación se plantea como Hipótesis general:

Condiciones de operación óptimas empleando electrodeposición ciclónica permitirá mayor recuperación de Cobre de soluciones electrolíticas.

La tabla 5, muestra los resultados de las 13 pruebas del diseño experimental considerando las variables independientes (tiempo, intensidad de corriente, concentración de electrolito y flujo de solución electrolítica) y la variable dependiente (peso de cobre depositado en placa).

La tabla 6, muestra los coeficientes codificados del modelo que considera los efectos principales, los términos de interacción y los términos cuadráticos y también el valor p de cada término del modelo. Del análisis del valor p, se concluye que los términos importantes y significativos en el modelo son la constante del modelo y las variables independientes tiempo y intensidad de corriente que muestran un valor p menor a 0.05. El resto de los términos del modelo tienen un valor p mayor a 0.05 y son menos importantes.

De los resultados del análisis estadístico a los datos, en la tabla 7 se muestra el R-cuadrado que tiene un valor de 98.77% y un R-cuadrado ajustado de 92.64% que indica que el modelo captura un 92.64 % del proceso de electrodeposición y es adecuado para propósitos predictivos.

La tabla 8, muestra el análisis de varianza a los datos experimentales. De los valores de la columna valor p, se concluye que los términos del modelo lineales o interacciones de primer orden son los más significativos y las variables de mayor impacto en el proceso de electrodeposición son el tiempo y la intensidad de corriente,



cuyos valores p 0.034 y 0.013 respectivamente son menores a 0.05, luego sigue el flujo de electrolito con un valor p de 0.064 y concentración de electrolito con un valor de 0.095, tienen menos influencia.

La figura 14 muestra la gráfica normal de efectos estandarizados y muestra a las variables tiempo e intensidad de corriente como aquellos que tienen efectos significativos en el proceso de electrodeposición y a las variables concentración de electrolito y flujo de solución electrolítica que tienen un efecto menor o no significativo.

La figura 15 es un diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la respuesta de peso de cobre depositado, con un valor de alfa igual a 0.05. Se puede concluir que de los términos del modelo, los efectos principales debido al tiempo (A en el diagrama) y la intensidad de corriente (B en el diagrama) son los de mayor importancia; de importancia media, el flujo de solución electrolítica (D en el diagrama), el término cuadrático concentración de electrolito (C-C en el diagrama), la concentración de electrolito (C en el diagrama), el término cuadrático del tiempo (A-A en el diagrama), la interacción tiempo-concentración de electrolito (A-C en el diagrama), y de menor importancia el término cuadrático de la intensidad de corriente (B-B en el diagrama) y el término de interacción tiempo-Intensidad de corriente (A-B en el diagrama).

La figura 16 muestra la gráfica de probabilidad de peso de cobre depositado. La gráfica de probabilidad normal permite comprobar el supuesto de que los residuos están distribuidos normalmente. De la figura, los puntos de los datos están relativamente cerca de la línea de distribución normal ajustada (la línea continua intermedia de la gráfica). El valor p de 0.061 es mayor que el nivel de significancia de 0.05. Por lo tanto, no se puede rechazar la hipótesis nula de que los datos siguen una distribución normal.



La figura 17 muestra la gráfica de residuos vs los valores ajustados. Se utiliza este gráfico para comprobar el supuesto de que los residuos tienen una varianza constante, es decir muestra la distribución de los residuos para todas las observaciones. De la figura se observa que los datos muestran una distribución simétrica y no incluyen valores atípicos.

La figura 18 y la figura 19 muestran la gráfica de superficie y la gráfica de contorno para peso de cobre depositado vs Intensidad de corriente y tiempo. Del análisis de las figuras se puede observar que se favorece la electrodeposición de mayor masa de cobre a medida que aumenta la intensidad de corriente y aumenta el tiempo de electrodeposición.

La figura 20 muestra la gráfica de efectos principales para peso de cobre depositado en la placa. Se puede observar que el proceso de electrodeposición se favorece cuando el valor del tiempo es de 2.5 h, se tiene el mayor valor de intensidad de corriente, concentración de electrolito alrededor de 28 y el mayor flujo de solución de electrolito.

De la tabla 9 y la figura 21, se obtuvo como resultado luego de emplear la herramienta de optimización de Minitab, como parámetros de operación:

Tiempo: 2.5 h

Intensidad de corriente: 19 A

Concentración de solución de electrolito: 27.3 g/L

Flujo de solución electrolítica: 9 L/min

Como Hipótesis específica se planteó:

VARIABLES DE PROCESO MÁS IMPORTANTES EN LA DEPOSICIÓN CICLÓNICA SON LA INTENSIDAD DE CORRIENTE Y LA CONCENTRACIÓN DE ELECTROLITO.



De los resultados del análisis estadístico se concluye que las variables de proceso más importantes son el tiempo y la intensidad de corriente.

Esta conclusión se puede respaldar si se realiza el análisis estadístico considerando sólo el efecto de variables principales.

Se obtiene como resultados:

En la tabla 10 de resumen del modelo, se puede observar que reteniendo sólo los efectos principales de las variables consideradas: Tiempo e intensidad de corriente se tiene un R-cuadrado de 78.63 % y un R-cuadrado ajustado de 67.95%

Tabla 10

Resumen de modelo considerando sólo efectos principales

S	R- Cuadrado	R- Cuadrado (ajustado)	R- cuadrado (pred)
13.8180	78.63%	67.95%	41.09%

La tabla 11 muestra el análisis de varianza. Se observa que el modelo lineal (valor p igual a 0.009) considerando como variables al tiempo (valor p igual a 0.009) y a la intensidad de corriente (valor p igual a 0.035) son los términos más significativos.

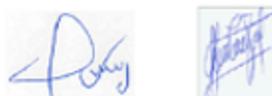


Tabla 11

Análisis de varianza considerando sólo efectos principales

Fuente	GL	SC Ajust.	MC		
			Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	4	5620.5	1405.1	7.36	0.009
Lineal	4	5620.5	1405.1	7.36	0.009
Tiempo	1	1231.0	1231.0	6.45	0.035
Amperaje	1	3372.0	3372.0	17.66	0.003
Electrolito	1	396.3	396.3	2.08	0.188
Flujo	1	621.3	621.3	3.25	0.109
Error	8	1527.5	190.9		
Total	12	7148.0			

La figura 22 de la gráfica normal de efectos estandarizados y la figura 23 del diagrama de Pareto de efectos estandarizados, también confirman la conclusión del párrafo anterior.

Figura 22

Gráfica normal de efectos estandarizados

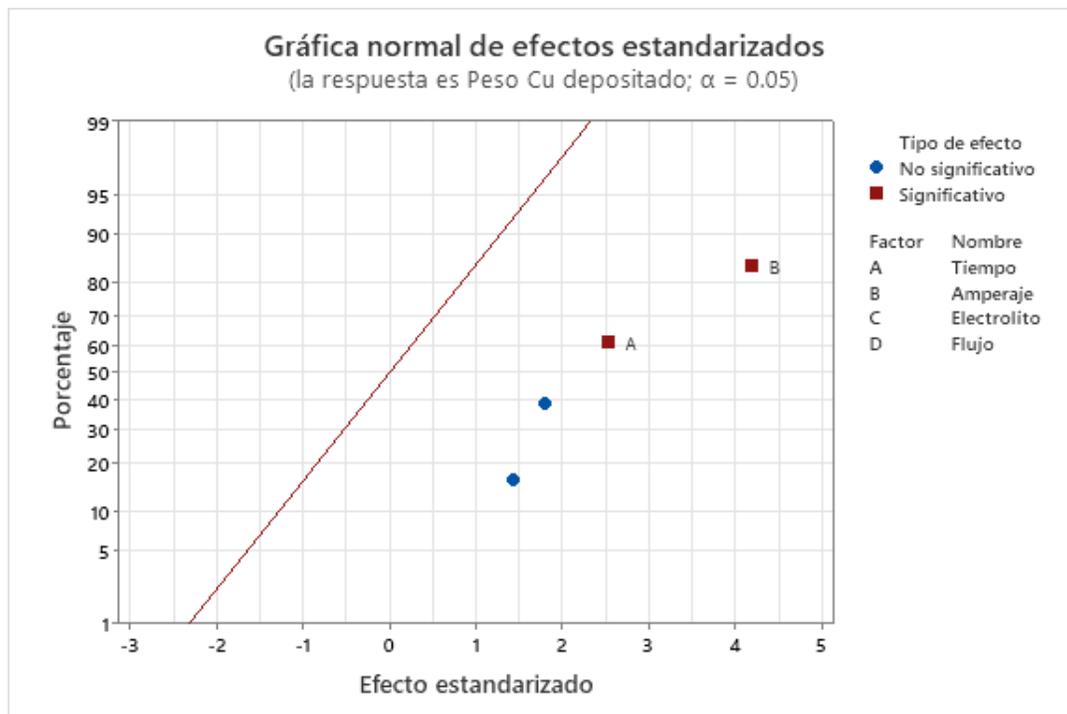
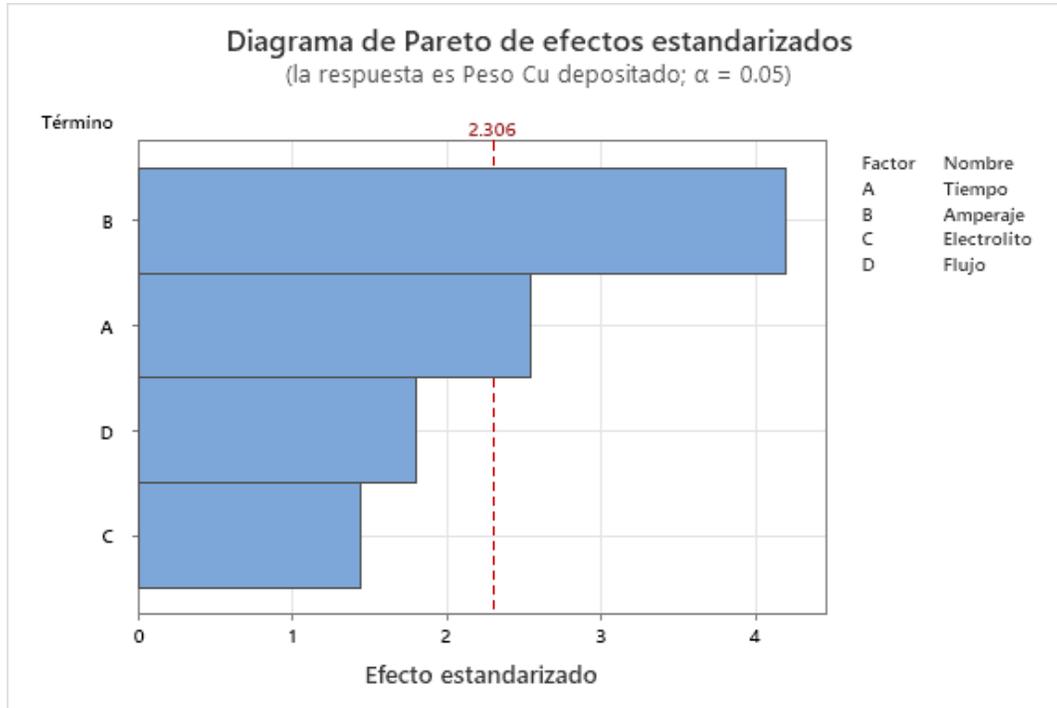


Figura 23

Diagrama de Pareto de efectos estandarizados



La tabla 12 y Figura 24 muestran la solución optimizada para el modelo considerando sólo efectos principales.

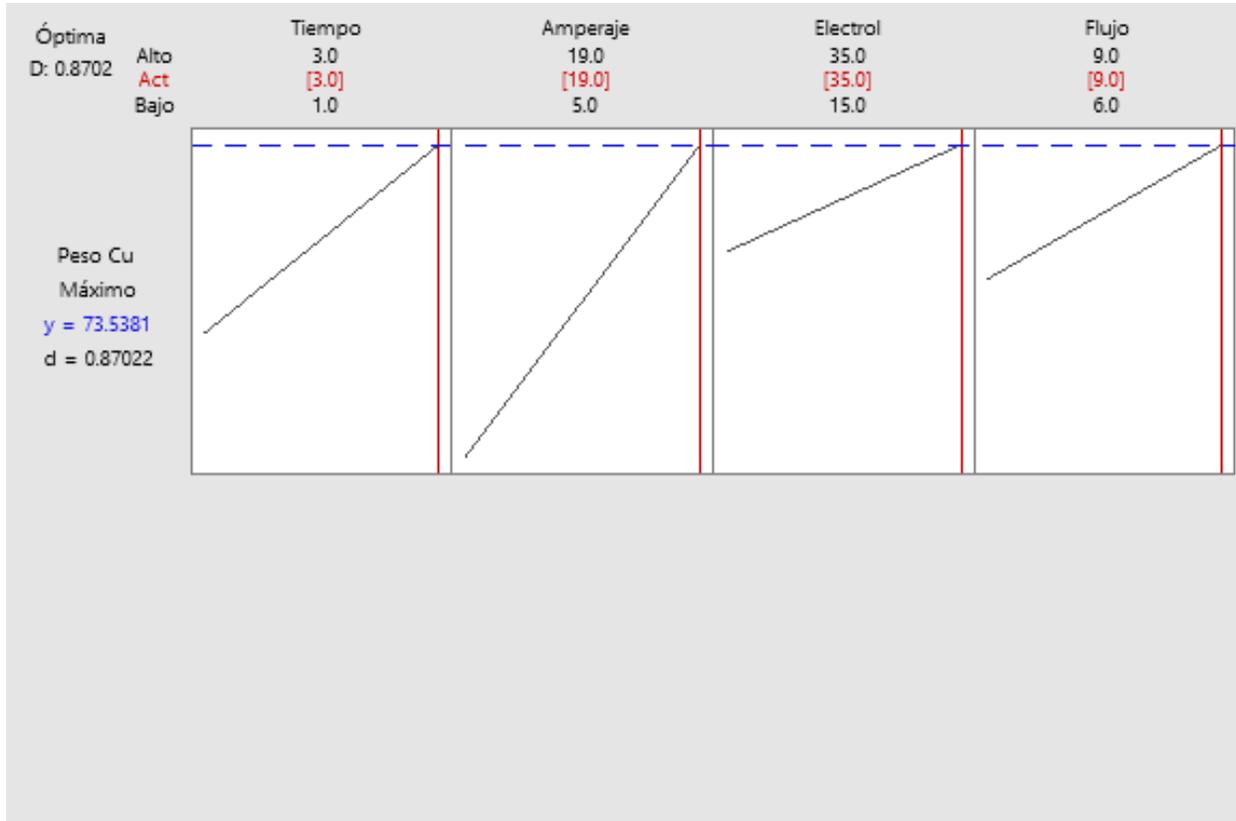
Tabla 12

Solución empleando la herramienta de optimización al proceso de electrodeposición considerando sólo efectos principales

Solución	Tiempo	Amperaje	Electrolito	Flujo	Peso Cu depositado Ajuste	Deseabilidad compuesta
1	3	19	35	9	73.5381	0.870215

Figura 24

Solución gráfica empleando la herramienta de optimización al proceso de electrodeposición considerando sólo efectos principales



De la tabla 12 y Figura 24, se obtiene como valores óptimos para el proceso de electrodeposición considerando sólo efectos principales:

Tiempo: 3 h

Intensidad de corriente 19 A

Concentración de electrolito: 35 g/L

Flujo de solución electrolítica: 9 L/min:

6.2. Contrastación de los resultados con otros estudios similares

Estudios realizados recientemente por Weijiao Yang y colaboradores (2023), señalan que la optimización en la recuperación de cobre desde soluciones electrolíticas es afectada por la presencia del Fe^{3+} en la electrobtención de cobre mediante la electrodeposición ciclónica.

6.3. Responsabilidad ética de acuerdo a los reglamentos vigentes

Nosotros el Dr. César Gutiérrez Cuba y el MSc Héctor Ricardo Cuba Torre nos responsabilizamos por la información emitida en el presente informe final de investigación, de acuerdo al Código de Ética de la Investigación de la UNAC, emitido en la resolución de Consejo Universitario N° 260-2019-CU.



CONCLUSIONES

Luego de haber realizado las pruebas del diseño experimental en el módulo de prueba y con el soporte del análisis estadístico, se ha podido conseguir un proceso con variables de proceso optimizadas. Valores de variables óptimos que permiten la mayor electro deposición de solución electrolítica de cobre (88 g de cobre depositado) son:

Tiempo: 2.5 h

Intensidad de corriente: 19 A

Concentración de solución de electrolito: 27.3 g/L

Flujo de solución electrolítica: 9 L/min

Los resultados del R-cuadrado ajustado igual a 92.64 y el análisis de varianza indican que el modelo obtenido es adecuado para propósitos de predicción.

También con el soporte del análisis estadístico se ha podido establecer que las variables de mayor importancia son el tiempo de electrodeposición y la intensidad de corriente aplicada. Estas dos variables explican el 68% del proceso de electrodeposición. Considerando un modelo más simplificado sólo de efectos principales da como óptimos los siguientes valores, que permiten la mayor electro deposición de solución electrolítica de cobre (73,5 g de cobre depositado):

Tiempo: 3 h

Intensidad de corriente: 19 A

Concentración de solución de electrolito: 35 g/L

Flujo de solución electrolítica: 9 L/min



RECOMENDACIONES

Continuar investigaciones con la electrodeposición ciclónica del cobre considerando la presencia del Fe^{3+} que es factor muy determinante para conseguir mayor peso de deposición de cobre en el proceso de electrodeposición.

Trabajar en futuras investigaciones para el cátodo y el ánodo con otros materiales, que permita mejor nucleación y formación de cristales de cobre reducidos.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguilar Romero R., (2021). Diseño de una celda para la electrodeposición de cobre a nivel de laboratorio. Tesis para obtener el título de Ingeniero Metalúrgico. Facultad de Ingeniería Química y Metalúrgica. Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión.
- Barragan, J. A., Ponce De Leon, C., Aleman Castro, J. R., Peregrina-Lucano, A., Gomez-Zamudio, F., & Larios - Duran, E. R. (2020). Copper and Antimony Recovery from Electronic Waste by Hydrometallurgical and Electrochemical Techniques. ACS Omega, 5(21), 12355 -12363. 2020. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01100>
- Beukes N.T. & Badenhorst J. (2009). Copper electrowinning: theoretical and practical design. The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. Volume 109 pp 343-356.
- De Maere C., Winand R. (1995). "Study of the influence of additives in copper electrorefining, simulating industrial conditions". The Metallurgical Society. 03: 267-286.
- Etiene Roux & Michael J. Nicol (2002). The effects of tangential or perpendicular inlet flow on mass transfer in an annular electrochemical cell. Electrometallurgy, Base on Precious Metal. 2002. pp. 625 -631.
- Nieminen, V., Virtanen, H., Ekman, E. (2020) Copper electrowinning with high current density. Proc. Copper 4, 2020. pp 1545–1557.
- Filzwieser, A., Hein, K., Mori, G. (2002). Current density limitation and diffusion boundary layer calculation using computational fluid dynamics. JOM 54, pp 28–31.
- Kondo K., Yamakawa N., Tanaka Z. Y Hayashi K. (2003). "Copper damascene electrodeposition and additives". Journal of electroanalytical chemistry. 559 :137-142.
- Leahy, M.J., Scharz, M.P. (2010). Experimental validation of a computational fluid dynamics model of copper electrowinning. Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci. 41 (6), 2010. 1247–1260.
- Lukomska A., Smolinski S. y Sobkowski J. (2001). "Adsorption of thiourea on monocrystalline copper electrodes". Electrochimica Acta. 46: 3111 - 3117.



- Medhat Elkelawy.A., El Shenawy, Hagar Alm-Eldin Bastawissi, Mahmoud M. Shams, Hitesh Panchal (2022). A comprehensive review on the effects of diesel/biofuel blends with nanofluid additives on compression ignition engine by responsesurface methodology. *Energy Conversion and Management*: X 14. 100.177.
- Nieminen, V., Virtanen, H., Ekman, E. (2020). Copper electrowinning with high current density. *Proc. Copper 4*, 2020. pp 1545–1557.
- Roux E. & Nicol M. (2002). The effects of tangential or perpendicular inlet flow on mass transfer in an annular electrochemical cell. *Electrometallurgy, Base on Precious Metal*. pp. 625 -631.
- Schrebler Arratia R. (2007). Estudio del efecto de aditivos en la electrodeposición de cobre sobre cátodos permanentes. Tesis Entregada a la Pontificia universidad Católica de Valparaíso para la obtención al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con mención en Ingeniería Química.
- Soto Barinotto J. Y Solís Solís A. (2012). Caracterización Y Optimización De Parametros De Sx/Ew Para La Obtención De Cobre Electrolítico A Nivel Laboratorio. Tesis para optar el Título de Ingeniero Metalúrgico. Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica. Universidad Nacional Mayor de San Marcos
- Talace Cayo, B. (2017). Diseño y construcción de planta piloto de extracción por solventes y electrodeposición de cobre. Tesis para optar el título profesional de Ingeniero Metalurgista. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann – Tacna.
- Twidwell L.G.(1978). “Electrometallurgy,” Unit Process in Extractive Metallurgy.
- Urzua-Abarca, D.A., Fuentes-Aceituno, J.C., Uribe-Salas, A., Lee, J.C. (2018). An electrochemical study of silver recovery in thiosulfate solutions. A window towards the development of a simultaneous electroleaching -electrodeposition process. *Hydrometallurgy* 176, pp 104–117.
- Weijao Yang Et Al (2023). Effect of Fe³⁺ on electrowinning of copper by CE. *Minerals Engineering* 191 (2023) 107942. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107942>
- Xu, H., Li, B., Wei, Y., & Wang, H. (2020). Extracting of copper from simulated leaching solution of copper-cadmium residues by cyclone electrowinning technology. *Hydrometallurgy*, 194, 105298.
- Zhai, X.J. (2011). *Heavy Metal Metallurgy*. Metallurgical Industry Press, Beijing, pp. 74–80.



ANEXOS

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'A. J. ...'.A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'A. J. ...'.

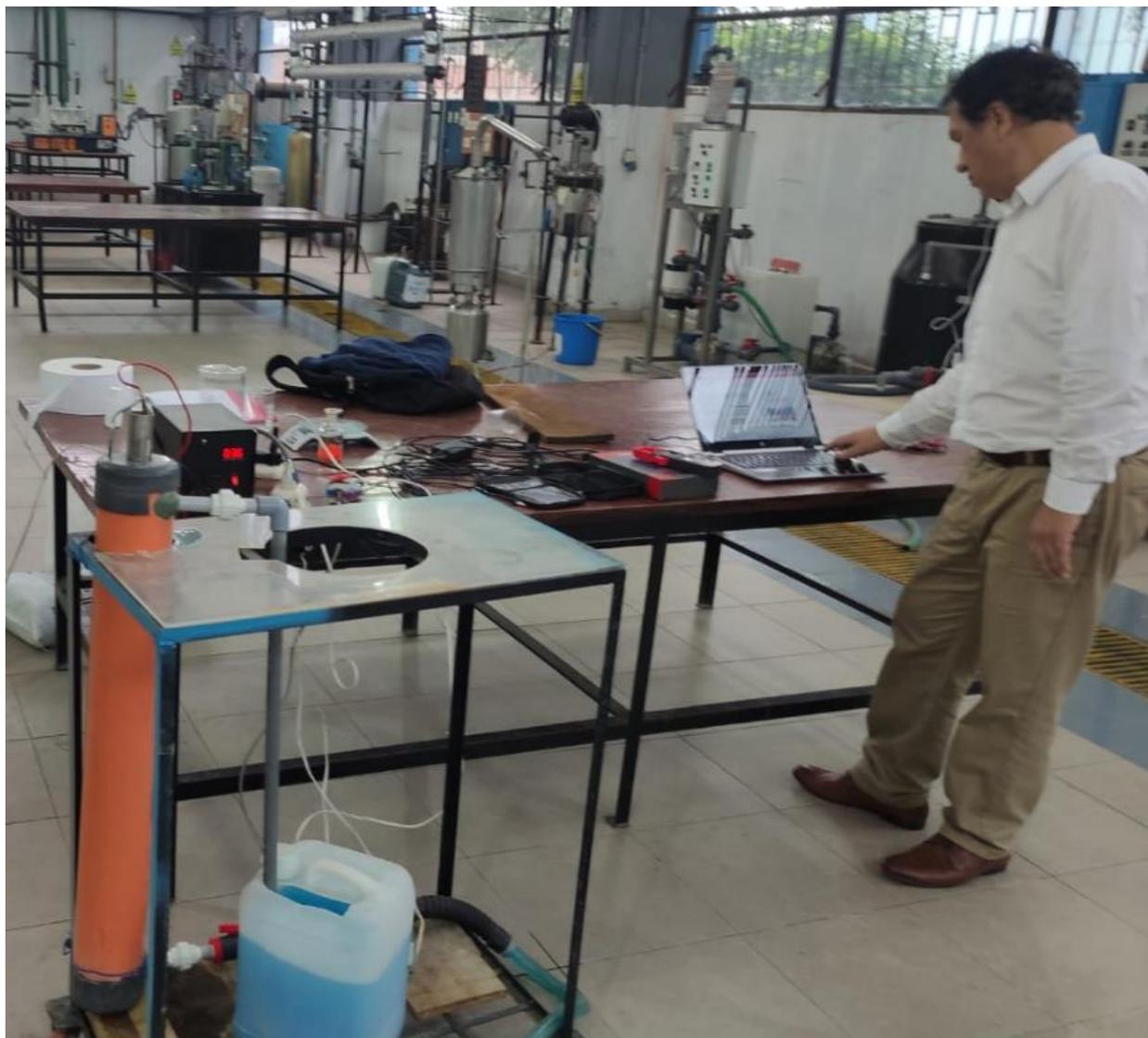
MATRIZ DE CONSISTENCIA

Título: "OPTIMIZACIÓN DE EXTRACCIÓN DE COBRE DE SOLUCIONES EMPLEANDO ELECTRODEPOSICIÓN CICLÓNICA"

Problema	Objetivos	Hipótesis	Variable	Indicadores	Método de determinación
<p>General</p> <p>¿Cuáles serán las condiciones de operación óptimas del proceso de extracción de cobre de soluciones simuladas empleando electrodeposición ciclónica?</p>	<p>General</p> <p>Determinar condiciones de operación óptimas del proceso de extracción de cobre de soluciones empleando electrodeposición ciclónica.</p>	<p>General</p> <p>Condiciones de operación óptimas empleando electrodeposición ciclónica permitirá mayor recuperación de Cobre de soluciones electrolíticas</p>	<p>Variable Dependiente</p> <p>Y = Masa de cobre depositada</p>	g	Balanza
<p>Específico</p> <p>¿Qué variables del proceso son determinantes para optimizar la extracción de cobre de soluciones empleando electrodeposición ciclónica?</p>	<p>Específico</p> <p>Encontrar las variables del proceso determinantes que permitan optimizar la extracción de cobre de soluciones empleando electrodeposición ciclónica.</p>	<p>Específico</p> <p>Variables de proceso más importantes en la deposición ciclónica son la densidad de corriente y la concentración de electrolito.</p>	<p>Variables independientes:</p> <p>X₁= Intensidad de corriente</p> <p>X₂= Concentración de solución de electrolito</p> <p>X₃= Flujo volumétrico</p> <p>X₄= Tiempo de electrodeposición</p>	<p>A</p> <p>g/L</p> <p>L/min</p>	<p>Multímetro</p> <p>Balanza</p> <p>Rotámetro</p>

Figura 25

Módulo de electrodeposición en funcionamiento



Arky

[Signature]

Figura 26

Prueba a 2,7 V



Figura 27

Prueba a 3,4 V



Andy *[Signature]*

Figura 28

Prueba a 4,4 V



Figura 29

Cobre electrodepositado en el cátodo de acero inoxidable



Arky

Arky

Figura 30

Cobre extraído del cátodo



Arky

Arky