

# UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA Y METALÚRGICA



TESIS

“EVALUACIÓN DE UNA SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA DE COBRE  
LIBRE DE CIANURO, USANDO TRIFOSFATO DE PENTASODIO;  
PARA ELECTRO RECUBRIMIENTO DE ACERO ASTM-A36”

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS  
EN INGENIERÍA METALÚRGICA

ELABORADO POR:  
TEODARDO JAVIER CÁRDENAS MENDOZA

ASESOR:  
M.Sc. Ing. EFRAÍN EUGENIO CASTILLO ALEJOS

LIMA - PERÚ  
2021

**DEDICATORIA**

Dedico este trabajo a: Marisa Rosana, Marisa Susana y Javier José,  
mi familia, a Dios que me brinda la energía de cada día en el  
esfuerzo de superación personal y profesional.

### **AGRADECIMIENTO**

Agradezco a Dios por haberme dado la fuerza, y brindado los recursos y personas que me apoyaron en el desarrollo de este trabajo de Tesis: Al asesor de Tesis M.Sc Efraín E. Castillo Alejos, a Ing. M Sc. Manuel Cruz Torres y a Dr. M.Sc. Ing. Santiago Valverde Espinoza, por su apoyo en la elaboración de este trabajo de Tesis a los jefes de laboratorio de la Facultad de Ingeniería Química y textil, Ing. Emilia Hermoza Guerra, jefa de laboratorio de Química Orgánica, Sr. Herbert Hernández Uculmana, de Química Orgánica (Lab. 14) Sr. Oscar Tello Mendívil del Laboratorio de Fisicoquímica (Lab. 11) Sr. Víctor Rojas del laboratorio de Operaciones Unitarias (Lab. 23). Dr. Clemente Luyo, jefe de Laboratorio de Microscopía electrónica de la Facultad de Ciencias-UNI, Agradecimiento especial a Bach. María Quinto Sánchez y Bach. Olinda Quispe Quispe, por su apoyo en el desarrollo de las pruebas experimentales. Gracias a todos ellos.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

DEDICATORIA.....	ii
AGRADECIMIENTO.....	iii
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	iv
ÍNDICE DE TABLAS.....	ix
INDICE DE FIGURAS.....	xi
RESUMEN.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
INTRODUCCIÓN.....	15
CAPITULO I.....	18
GENERALIDADES.....	18
1.1    Antecedentes de la Investigación.....	18
1.1.1    Antecedentes Internacionales.....	18
1.1.2    Antecedentes Nacionales.....	19
1.2    Descripción de la realidad problemática.....	19
1.3    Formulación del Problema.....	21
1.3.1    Problema General.....	21
1.3.2    Problemas Específicos.....	21
1.4    Justificación e importancia de la Investigación.....	21
1.4.1    Justificación Teórica.....	21
1.4.2    Justificación Práctica.....	22
1.4.3    Justificación Metodológica.....	22
1.5    Objetivos de la Investigación.....	23
1.5.1    Objetivo General.....	23

1.5.2 Objetivos Específicos .....	23
1.6 Hipótesis .....	24
1.6.1 Hipótesis General .....	24
1.6.2 Hipótesis Específicas .....	24
1.7 Variables e indicadores.....	25
1.7.1 Variable dependiente Y .....	25
1.7.2 Variables Independientes X.....	25
1.7.3 Indicadores de la Variable Dependiente Y .....	25
1.7.4 Indicadores de las variables Independientes X.....	25
1.8 Periodo de análisis .....	26
CAPÍTULO II.....	27
MARCO TEÓRICO Y MARCO CONCEPTUAL .....	27
2.1 Teoría y Conceptos de la Química de Coordinación.....	27
2.1.1 Términos utilizados en compuestos complejos .....	29
2.1.2 Nomenclatura.....	30
2.1.3 Constantes de formación de los complejos y estabilidad .....	31
2.1.4 Tipos de constantes de formación de complejos .....	32
2.1.5 Factores que afectan la estabilidad de un complejo .....	32
2.2 Teoría y Conceptos de Electroquímica de Procesos Electrolíticos .....	33
2.2.1 El sistema de electrólisis.....	33
2.2.2 La ecuación de Nernst .....	35
2.2.3 La Ecuación de Faraday .....	36
2.2.4 Tipos de Electroodos .....	37
2.2.5 Tabla de Potenciales Estándar de Reducción .....	38
2.3 Tecnología de los recubrimientos metálicos electrolíticos.....	38
2.3.1 Reacciones que ocurren en la celda electrolítica .....	38
2.3.2 Factores que influyen sobre la calidad de depósito metálico .....	39

2.3.3 Densidad de corriente ( $\rho c$ ).....	39
2.3.4 Calidad de depósito metálico.....	41
2.3.5 Objetivos del proceso de recubrimiento electrolítico.....	43
2.3.6 Proceso de electro recubrimiento sobre acero ASTM A36.....	45
2.3.7 Secuencia del recubrimiento electrolítico sobre acero ASTM A36.....	46
2.3.8 Descripción del diagrama de bloques del proceso de electro recubrimiento sobre acero ASTM A36.....	46
2.3.9 Electroquímica de los recubrimientos electrolíticos con cobre.....	49
2.3.10 El metal cobre.....	50
2.3.11 Propiedades del cobre.....	50
2.3.12 Estudio de la electroquímica de cobreado alcalino con cianuro.....	52
2.3.13 Reacciones durante la preparación del cobreado alcalino con cianuro.....	54
2.3.14 Estequiometria de formación del compuesto complejo tricianocuprato (I) de disodio, en una solución de baja concentración.....	55
2.3.15 Estequiometria de formación del compuesto complejo tricianocuprato (I) de disodio, en una solución de elevada concentración.....	55
2.3.16 Concentración de ion Cu (I) para electrolito de baja concentración.....	56
2.3.17 Concentración de ion Cu (I) para electrolito de elevada concentración.....	56
2.3.18 Cálculo de potencial de reducción del Ion cobre (I) en el electrolito con cianuro.....	56
2.3.19 Reacciones durante la electrolisis del cobreado alcalino con cianuro.....	58
2.3.20 Estudio de la electroquímica del complejo de cobre con ligando de ion trifosfato.....	59
2.3.21 Concentración mínima del ion cobre en la solución electrolítica; para evitar la reacción con el Fe, componente del material ferroso, con la solución electrolítica	60
2.3.22 Cálculo teórico del valor de la constante de ionización del ion complejo de cobre.....	61
2.3.23 Concentración del Ion Complejo de Cobre.....	63

2.3.24 Influencia de pH .....	65
2.3.25 Reacción de reducción de iones hidrógeno a gas hidrógeno por oxidación del hierro.....	66
2.3.26 Reacción de formación complejos de cobre (I) y (II) con ligando hidróxido ..	66
2.3.27 Influencia de la temperatura .....	68
2.4 Marco Conceptual: .....	68
CAPITULO III .....	70
METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN.....	70
3.1 Tipo, nivel y diseño de la investigación, población, muestra, técnicas e instrumentos para recoger información, técnicas de procedimiento de datos.....	70
3.1.1 Tipo, nivel y diseño de la investigación .....	70
3.1.2 Población y muestra.....	71
3.1.3 Instrumentos para recoger información .....	71
3.1.4 Reactivos Químicos.....	77
3.2 Desarrollo experimental del trabajo de tesis.....	78
3.2.1 Fabricación de las probetas de acero ASTM A36, a utilizarse en las pruebas experimentales .....	78
3.2.2 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los ligandos que pueden formar compuestos complejos con el cobre y permitan reemplazar al ligando cianuro .....	78
3.2.3 Formación de complejo de cobre con trifosfato de pentasodio .....	79
3.2.4 Reacción de la solución de trifosfato-cobre (II) frente al acero A36 .....	79
3.2.5 Pruebas de estabilidad del complejo respecto al tiempo y a agentes externos...80	
3.2.6 Pruebas experimentales de electrolisis de las soluciones de complejo de cobre seleccionado a diferentes concentraciones y pH; aplicando diferentes densidades de corriente y diferentes temperaturas.....	80
3.2.7 Datos e información que debe recogerse de la deposición electrolítica de cobre sobre acero ASTM A36.....	81
CAPÍTULO IV .....	88

RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN .....	88
4.1 Presentación de resultados de la investigación .....	88
4.1.1 Gráficos de resultados experimentales .....	97
4.2 Análisis de los resultados de la Investigación y contrastación de Hipótesis .....	103
CONCLUSIONES .....	104
RECOMENDACIONES .....	106
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	107
ANEXOS .....	109



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Cronograma de Actividades .....	26
Tabla 2.1 Tabla de potenciales de reducción estándar para algunos metales.....	38
Tabla 2.2 Lista de calidad visual en depósitos metálicos, vía electrolítica .....	41
Tabla 2.3 Propiedades alcanzadas sobre el material base según tipo de recubrimiento.....	43
Tabla 2.4 Algunas propiedades físicas y químicas de los elementos Fe y Cu .....	45
Tabla 2.5 Comparación de micro dureza Vickers (HV) entre metal metalúrgico y metal electro depositado; para algunos metales. ....	51
Tabla 2.6 Composición química de las soluciones electrolíticas con cianuro, más comunes .....	53
Tabla 2.7 Composición química de soluciones con cianuro, en mol/L.....	53
Tabla 2.8 Concentración y potenciales de reducción del Cu (I).....	57
Tabla 2.9 Criterios e indicadores para elegir un ligando diferente al cianuro.....	59
Tabla 2.10 Concentración de los iones de cobre para no reaccionar con Fe <sub>(s)</sub> .....	61
Tabla 2.11 Valores de las constantes de disociación del ion complejo de cobre, Cu <sup>+</sup> .....	64
Tabla 2.12 Valores de las constantes de disociación del ion complejo de cobre, Cu <sup>2+</sup> .....	64
Tabla 2.13 Valores teóricos de las constantes de disociación y formación de los compuestos complejos de cobre que no reaccionarían con el metal Fe .....	64
Tabla 2.14 Propiedades principales de los reactivos químicos aportantes de ligando sin cianuro para iones cuproso y cúprico. ....	65
Tabla 2.15 Valores de constantes acumulativos de formación de complejos .....	66
Tabla 2.16 Especies iónicas de complejos de cobre con ion hidróxido y el valor de pH a la que se forman.....	67
Tabla 3.1 Relación de reactivos químicos utilizados en las pruebas experimentales.....	77
Tabla 3.2 Algunas propiedades del trifosfato de pentasodio y cianuro de sodio .....	79
Tabla 3.3 Condiciones de operación con concentración de Cu <sup>2+</sup> = 0.1 Molar .....	80
Tabla 3.4 Condiciones de operación con concentración de Cu <sup>2+</sup> = 0.2 Molar .....	80
Tabla 3.5 Condiciones de operación con concentración de Cu <sup>2+</sup> = 0.3 Molar .....	81

Tabla 3.6 Resultados de la reacción de los iones cobre proveniente del complejo de cobre con el acero ASTM A36 .....	84
Tabla 3.7 Soluciones de ion $\text{Cu}^{2+}$ , 0.1 M, e iones de trifosfato, a 20 °C .....	85
Tabla 3.8 Soluciones de ion $\text{Cu}^{2+}$ , 0.2 M, e iones de trifosfato, a 20 °C .....	85
Tabla 3.9 Soluciones de ion $\text{Cu}^{2+}$ , 0.3 M, e iones de trifosfato, a 20 °C .....	86
Tabla 4.1 Microscopia electrónica de electro depósitos de cobre .....	96

## INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Tabla Periódica Moderna .....	28
Figura 2.2. Esquema de una celda electrolítica. ....	34
Figura 2.3 Formas comunes de cátodos.....	40
Figura 2.4 Cuadro de calidad de depósito de cobre electrolítico en medio alcalino. ....	42
Figura 2.5 Diagrama de bloques del proceso de electro recubrimiento sobre acero ASTM A36 .....	46
Figura 2.6 Electrolisis de una solución de cobre alcalino con cianuro, a nivel de laboratorio.....	59
Figura 3.1 Balanza electrónica de 4 decimales.....	72
Figura 3.2 Equipo de baño maría .....	72
Figura 3.3 Mufla de secado de 25 °C a 250 °C .....	73
Figura 3.4 Medidor de Conductividad.....	73
Figura 3.5 Equipo pH-metro.....	74
Figura 3.6 Fuente de corriente continua programable.....	74
Figura 3.7 Agitador magnético .....	75
Figura 3.8 Multímetro digital .....	75
Figura 3.9 Secador de aire .....	76
Figura 3.10 Sistema de electrodeposición, nivel laboratorio.....	76
Figura 3.11 Transformador rectificador de corriente, nivel piloto.....	77
Figura 3.12 Dimensiones de probetas utilizadas en las pruebas.....	78
Figura 3.13 Probetas que muestran el antes y después de sumergirlos en solución de complejo .....	79
Figura 3.14 Cuadro comparativo de calidad de depósito de cobre electrolítico en medio alcalino. ....	81
Figura 3.15 Probetas construidas y recubiertas con cobre, para análisis por microscopía electrónica.....	83
Figura 3.16 Solución de Cu <sup>2+</sup> con ligando anión trifosfato.....	84
Figura 3.17 Serie de nueve soluciones de cobre-trifosfato.....	86

Figura 3.18 Vista de equipo completo utilizado para la electrolisis de las .....	87
Figura 3.19 Detalles de la celda electrolítica de nivel laboratorio para .....	87
Figura 4.1 Probetas cubiertas con cobre electrolítico, 20 °C, $\rho_c = 0,75 \text{ A/dm}^2$ .....	90
Figura 4.2 Probetas cubiertas con cobre electrolítico, 20 °C, $\rho_c = 1,0 \text{ A/dm}^2$ .....	91
Figura 4.3 Probetas cubiertas con cobre electrolítico, 20 °C, $\rho_c = 1,5 \text{ A/dm}^2$ .....	92
Figura 4.4 Probetas cubiertas con cobre electrolítico, 40 °C, $\rho_c = 0,75 \text{ A/dm}^2$ .....	93
Figura 4.5 Probetas cubiertas con cobre electrolítico, 40 °C, $\rho_c = 1.0 \text{ A/dm}^2$ .....	94
Figura 4.6 Probetas cubiertas con cobre electrolítico, 40 °C, $\rho_c = 1,5 \text{ A/dm}^2$ .....	95
Figura 4.7 Masa experimental depositada en solución de 0.1 M CuSO <sub>4</sub> , 0.2 M trifosfato de pentasodio, T= 20 °C, 10 minutos .....	97
Figura 4.8 Masa experimental depositada en solución de 0.1 M CuSO <sub>4</sub> , 0.2 M trifosfato de pentasodio, T= 40 °C, 10 minutos .....	97
Figura 4.9 Masa experimental depositada en solución de 0.1 M CuSO <sub>4</sub> , 0.3 M trifosfato de pentasodio, T= 20 °C, 10 minutos .....	98
Figura 4.10 Masa experimental depositada en solución de 0.1 M CuSO <sub>4</sub> , 0.3 M trifosfato de pentasodio, T= 40 °C, 10 minutos .....	98
Figura 4.11 Masa experimental depositada en solución de 0.1 M CuSO <sub>4</sub> , 0.4 M trifosfato de pentasodio, T= 20 °C, 10 minutos .....	99
Figura 4.12 Masa experimental depositada en solución de 0.1 M CuSO <sub>4</sub> , 0.4 M trifosfato de pentasodio, T= 40 °C, 10 minutos .....	99
Figura 4.13 Masa teórica en solución de 0.1 M CuSO <sub>4</sub> , 0.2 M trifosfato de pentasodio, T= 20 °C, 10 minutos .....	100
Figura 4.14 Masa teórica en solución de 0.1 M CuSO <sub>4</sub> , 0.2 M trifosfato de pentasodio, T= 40 °C, 10 minutos .....	100
Figura 4.15 Masa teórica en solución de 0.1 M CuSO <sub>4</sub> , 0.3 M trifosfato de pentasodio, T= 20 °C, 10 minutos .....	101
Figura 4.16 Masa teórica en solución de 0.1 M CuSO <sub>4</sub> , 0.3 M trifosfato de pentasodio, T= 40 °C, 10 minutos .....	101
Figura 4.17 Masa teórica en solución de 0.1 M CuSO <sub>4</sub> , 0.4 M trifosfato de pentasodio, T= 20 °C, 10 minutos .....	102
Figura 4.18 Masa teórica en solución de 0.1 M CuSO <sub>4</sub> , 0.4 M trifosfato de pentasodio, T= 40 °C, 10 minutos .....	102

## RESUMEN

En este trabajo de tesis se realiza la evaluación de la solución electrolítica de cobreado alcalino, libre de cianuro, en base a trifosfato de pentasodio; con el fin de aplicarlo al recubrimiento electrolítico de materiales fabricados en acero ASTM A36. Se utiliza el compuesto mencionado en reemplazo del cianuro de sodio, de naturaleza tóxica y contaminante, con el fin de disminuir ostensiblemente el ambiente tóxico y contaminante que generan los electrolitos de cobreado alcalino cianurado.

Se revisa la teoría de la química de los compuestos complejos; para entender el comportamiento de los mismos, frente a los factores de influencia como temperatura, pH, etc, al formarse un compuesto complejo entre el cobre y el ion trifosfato. Se revisa la teoría electroquímica para entender el funcionamiento y la dependencia de las variables de operación de las celdas electrolíticas, como densidad de corriente, temperatura, pH, etc. Se evalúan experimentalmente las condiciones de operación durante la electrolisis: concentración de electrolito, densidad de corriente, pH y temperatura; para obtener un óptimo recubrimiento con cobre del acero ASTM A36. Se realizan pruebas con las soluciones de cobreado cianurado; para fines de comparación cualitativo de aspecto (color y adherencia). Se logra obtener los rangos de las variables de operación que permiten obtener recubrimientos electrolíticos de cobre de calidad aceptable, como para seguir continuando con la secuencia del proceso. Se concluye que se logró el objetivo de la tesis y dar por sentado que se puede formular una solución electrolítica desde bases teóricas.

Palabras Clave:

- Cobreado alcalino libre de cianuro
- Cobreado básico exento de cianuro
- Cobreado alcalino ecológico.

## ABSTRACT

In this thesis work, the evaluation of the electrolytic solution of alkaline copper plating, free of cyanide, based on pentasodium triphosphate is carried out; in order to apply it to the electrolytic coating of materials made of ASTM A36 steel. The aforementioned compound is used to replace sodium cyanide, which is toxic and polluting in nature, in order to ostensibly reduce the toxic and polluting environment generated by alkaline cyanide copper plating electrolytes.

The theory of the chemistry of complex compounds is reviewed; to understand their behavior, against influencing factors such as temperature, pH, etc., when a complex compound is formed between copper and the triphosphate ion. Electrochemical theory is reviewed to understand the operation and dependence of the operating variables of electrolytic cells, such as current density, temperature, pH, etc. The operating conditions during electrolysis are experimentally evaluated: electrolyte concentration, current density, pH and temperature; to obtain an optimal copper coating of ASTM A36 steel. Tests are carried out with cyanide copper plating solutions; for qualitative comparison of appearance (color and adherence). It is possible to obtain the ranges of the operating variables that allow obtaining copper electrolytic coatings of acceptable quality, to continue continuing with the process sequence. It is concluded that the objective of the thesis was achieved and it is assumed that an electrolytic solution can be formulated from theoretical bases.

Keywords:

- Cyanide-free alkaline copper plating
- Basic copper plating free of cyanide
- Ecological alkaline copper plating.

## INTRODUCCIÓN

El recubrimiento electrolítico de metales es una de las diversas aplicaciones industriales de la Electroquímica. Es un proceso mediante el cual se recubre con metales, materiales metálicos, fabricados en base a hierro o aleaciones simples, con el fin de darles una mejor apariencia superficial, aumentar su resistencia a la corrosión, ampliar su uso y darle un mayor valor agregado de venta. El material base, está constituido generalmente de metales ferrosos, aleaciones zinc-aluminio, aleaciones cobre-zinc, aleaciones plata-cobre, etc.; siendo el más utilizado el acero ASTM A36, sobre los cuales se aplican, generalmente los recubrimientos electrolíticos: cobre, níquel y cromo

El proceso de recubrimiento electrolítico de materiales del acero ASTM A36 comprende varias etapas; siendo éstas: tratamiento mecánico, desengrase químico, decapado químico, desengrase electrolítico, *cobreado electrolítico alcalino con cianuro*, cobreado ácido, niquelado y cromado. Después de cada etapa se realiza un enjuague con agua desionizada. Cada etapa es un subsistema electrolítico con condiciones propias de operación y propósitos propios, cuyo fin es obtener un objeto base con nuevas características de superficie que corresponden al metal de cubierta.

Para obtener una nueva solución electrolítica de recubrimiento de cobre, **libre de cianuro**; la tesis se ha plasmado como a continuación se menciona:

En el Capítulo I donde se trata de los antecedentes bibliográficos, seguido de la descripción de la realidad problemática, la formulación del problema, los objetivos e hipótesis; así como la identificación de las variables dependientes e independientes.

En el Capítulo II, se realiza la revisión de la teoría de la formación de compuestos complejos, términos y nomenclatura usados en la química de complejos, factores de estabilidad y constantes de formación de complejos. También se revisa la teoría y conceptos de procesos electrolíticos; ecuaciones de Nernst y la influencia de la concentración de electrolitos, ecuación de Faraday, tipo de electrodos, potenciales de electrodos, tecnología de los recubrimientos electrolíticos y las variables que influyen en el proceso electrolítico. En este capítulo se describe el proceso electrolítico completo aplicado sobre acero ASTM A36. Además, se muestra el estudio de los electrolitos de cobre cianurados, para compararlos con el electrolito de cobre-fosfato pentasodio, incluyendo las variables más influyentes sobre la performance de ellos en la electrolisis.

En el Capítulo III, de la metodología de investigación, se plasma el uso de la teoría en la experimentación; para lograr el objetivo propuesto en la tesis. Siendo un trabajo netamente experimental, se menciona los instrumentos para recopilar los datos de la experimentación; se menciona la secuencia de trabajo en la preparación de los electrolitos del complejo cobre-trifosfato, incluyendo pruebas de estabilidad química del complejo preparado y los factores que influyen sobre ella. Se muestran los resultados de las pruebas realizadas en laboratorio, mediante fotografías de las probetas de acero ASTM A36, recubiertas con cobre. El objetivo de los experimentos ha sido obtener buenos resultados de cobreado (color, brillo y adherencia) manejando las variables de concentración de electrolito, densidad de corriente, pH, temperatura.

En el Capítulo IV, se presentan los resultados delo trabajo; para ello se muestran una serie de fotografías de las probetas de acero ASTM A36, recubiertas con cobre y obtenidas durante pruebas experimentales con diferentes condiciones de trabajo, respecto a densidad de corriente, pH, temperatura, tiempo de electrolisis, etc. También se muestran micrografías de electro depósitos de cobre, a partir de soluciones cianuradas y de fosfato de pentasodio; pera comparar el tipo de grano depositado. Se redacta las conclusiones y recomendaciones de este trabajo de Tesis.

Finalmente, en Apéndice se presenta la Matriz de Consistencia de esta tesis, una tabla de datos obtenidos durante las pruebas, con la diferentes condiciones de operación y el currículum vitae del autor..



El principal aporte de este trabajo de Tesis es el desarrollo y evaluación de una solución electrolítica alcalina de cobreado, libre de cianuro y libre de toxicidad, para ser aplicado en el campo de la industria, desde bases teóricas, previo análisis del funcionamiento de las soluciones cianuradas.

Las pruebas experimentales de esta Tesis se desarrollaron en los laboratorios de la Facultad de Ingeniería Química y Textil de la Universidad Nacional de Ingeniería; específicamente en el Laboratorio de Investigación y Química Aplicada (Lab. Nro. 21) con apoyo de equipos y/o materiales de los Laboratorio de Fisicoquímica (Lab Nro. 11) y Laboratorio de Química Orgánica (Lab Nro. 14). Se ejecutó con financiamiento aportado por el autor.

## CAPITULO I

### GENERALIDADES

#### 1.1 Antecedentes de la Investigación

##### 1.1.1 Antecedentes Internacionales

En otros países, es cada vez más frecuente el uso de soluciones de recubrimiento electrolítico de cobreado alcalino libre de cianuro. La revista *Metal Finishing*, de 1995, en su página 29, publica la propaganda de la venta de E-Brite 30/30 Non-Cyanide Alkaline Copper que consiste de una solución electrolítica de cobre libre de cianuro; en la misma revista, página 22, se mencionan trabajos de investigación sobre soluciones electrolíticas de complejos de cobre, en las cuales el ligando es el ácido etilendiamino tetra acético (EDTA).

Jie Zhang, Anmin Liu, Xuefeng Ren, Jinqiu Zhang, Peixia Yang and Maozhongen, en su artículo “*Electrodeposit copper from alkaline cyanide-free baths containing 5,50 - dimethylhydantoin and citrate as complexing agents*” presenta un trabajo de electrodeposición de cobre sobre acero usando como complejante de cobre al Citrato de potasio y la 5,5-dimethylhydantoina. También utilizan sales de conductividad: carbonato de potasio y otros aditivos, temperatura de trabajo = 50 °C, pH = 9.0 (ajustado con KOH). (Jie Zhang, 2014)

Lillie C. Tomaszewski y Robert A. Tremmel en su patente Nro. 4,462,874, de EE.UU. (31 de julio de 1984) de título “*Cyanide-Free Copper Plating Process*” proponen el uso de una solución electrolítica alcalina de cobre, libre de cianuro, constituida de: sulfato de cobre pentahidratado, ácido 1-hidroxi-etilen-1,1, difosfónico, hidróxido de potasio (para regular el pH hasta 8.0) y carbonato de sodio, temperatura de trabajo = 60 °C.

Eric Olander, en una publicación de la Electrochemical Products Inc. New Berlín (1994), cuyo título es “Alkaline Cyanide-Free Copper Process for Funcional and Decorative Plating” se menciona la composición de una solución electrolítica cuyas características son: Metal cobre, a pH de 9.0 a 10.0, temperatura promedio = 50 °C, densidad de corriente de 1.08 a 1.61 A/dm<sup>2</sup>, voltaje en rack: de 1.0 a 6.0 V. En este caso el autor no menciona la composición de la sal de cobre.

J, C. Ballesteros, E. Chainet y otros; publican una investigación de la etapa inicial de electro cristalización de cobre a partir de baños alcalinos, libre de cianuro, conteniendo glicina. (Ballesteros, Chainet, Ozil, Trejo, & Meas, 2010)

### **1.1.2 Antecedentes Nacionales.**

En Perú, la empresa TRAELSA S.A, suministra productos químicos para la preparación de soluciones de cobreado alcalino no cianurado, con denominación comercial “Trisalito de cobre”, no mencionan la composición por razones de Patentes; pero sí mencionan las condiciones de operación; siendo éstas: temperatura (entre 20 °C y 40 °C), pH = 9.6 – 10.4, densidad de corriente = 0.6 a 0.8 A/dm<sup>2</sup>, espesor a 1.0 A/dm<sup>2</sup> = 0.4 u/min.

En general, en Perú, la mayoría de las plantas de electro recubrimiento sobre acero ASTM A36, laboran con fórmulas suministradas por las empresas proveedoras de las soluciones electrolíticas (Ejemplo TRAELSA) pero, no existe interés en buscar un sustituto a las soluciones de cobreado con cianuro y se observa que tienen poco nivel técnico para este tema.

## **1.2 Descripción de la realidad problemática.**

En Perú, la mayoría de las Plantas de recubrimiento electrolítico, realizan su trabajo sobre objetos ferrosos, entre ellos el acero ASTM A36 y usualmente utilizan soluciones de *cobreado alcalino con cianuro*; cuya composición básica es cianuro de sodio, NaCN y cianuro cuproso, CuCN. Estos dos compuestos, en disolución acuosa, forman el compuesto complejo tricianocuprato (I) de disodio, Na<sub>2</sub>[Cu(CN)<sub>3</sub>]; siendo el componente principal del electrolito. Tales soluciones operan a un pH entre 8 y 10 y temperatura ambiente, generalmente. Los reactivos químicos mencionados son altamente tóxicos y confieren a la

solución electrolítica un efecto contaminante; tal que, son una amenaza para el medio ambiente y para los operarios que laboran con ellas. Los efluentes líquidos y gaseosos generados, son un **veneno** muy activo y altamente contaminante del NaCN (LD50 oral rata = 4.7 mg/Kg)) (Merck, 2018). (p.1552)

La manipulación de los reactivos **tóxicos**, cianuro de sodio y triclanocuprato (I) de disodio, en la preparación de las soluciones electrolíticas de cobre con cianuro o cualquier otra actividad, conlleva un alto riesgo de contaminación para los operarios. Se obliga al uso de los equipos de protección personal (EPP).

Debido al voltaje aplicado (3 a 5 voltios), durante la electrolisis, es inevitable la producción de gases; oxígeno en el ánodo e hidrógeno en el cátodo, productos de la descomposición del agua. Al emanar del electrolito, los gases arrastran finas partículas de líquido hacia al medio ambiente. También es inevitable la producción de efluente líquido tóxicos, como el agua de enjuague del proceso; el mismo que requiere un tratamiento previo, antes de descargarlo a la alcantarilla.

En el proceso electrolítico de cobreado alcalino con cianuro, es necesario contar con una serie de cuidados extremos con el fin de evitar poner en riesgo la salud de los operarios y evitar la contaminación del medio ambiente. Es necesario una buena ventilación en toda el área de trabajo y se debe cumplir con la obligación de dar tratamiento adecuado al efluente líquido, antes de ser vertidos al sistema de alcantarilla municipal. El tratamiento especial de las aguas de enjuague; es un costo adicional que debe añadirse al costo por operación.

Por lo general, algunas empresas suelen dar tratamiento al efluente líquido, haciendo uso de hipoclorito de sodio, para destruir el cianuro de sodio; mientras que otras prefieren agregar agua, en grandes cantidades; para diluir el efluente líquido tóxico y lograr una concentración que cumpla con los límites máximos permisibles. Esta operación de dilución exige un mayor consumo mayor de agua, el mismo que se va convirtiendo en un material escaso.

### **1.3 Formulación del Problema**

#### **1.3.1 Problema General**

¿Puede la solución electrolítica de cobreado, en base a trifostato de pentasodio, reemplazar a la solución electrolítica de cobreado alcalino con cianuro, durante el proceso de electro recubrimiento sobre objetos de acero ASTM A36; para obtener un cobreado de buena calidad?

#### **1.3.2 Problemas Específicos**

- a) ¿Presenta menor toxicidad el trifostato de pentasodio que el cianuro de sodio?
- b) ¿Puede el trifostato de pentasodio formar ligando para formar un compuesto complejo con el cobre (II), que sea utilizable en el cobreado electrolítico de acero ASTM A36?
- c) ¿Cuál es la concentración adecuada del cobre (II) con ligando trifostato, en la solución electrolítica, para lograr un buen electro cobreado sobre acero ASTM A36?
- d) ¿Qué rango de pH es adecuado de la solución de cobre (II) con ligando trifostato; para lograr un buen electro cobreado sobre acero ASTM A36?
- e) ¿Qué rango de densidad de corriente es óptimo para lograr un buen electro cobreado, con el compuesto de cobre (II) con ligando trifostato sobre acero ASTM A 36?
- f) ¿Qué valor de voltaje es necesario en la electrolisis del compuesto químico de cobre (II) con ligando trifostato; para obtener un cobreado sobre acero ASTM A36?
- g) ¿Qué valor de rendimiento catódico tiene la electrolisis de una solución de cobreado, con el compuesto de cobre (II) con ligando trifostato, sobre acero ASTM A36?

### **1.4 Justificación e importancia de la Investigación**

#### **1.4.1 Justificación Teórica**

La revisión de la teoría de la electroquímica en la electrolisis de complejos químicos y la teoría de los compuestos de coordinación, permite formular y evaluar una solución electrolítica de cobreado alcalino, libre de cianuro. La formulación de esta solución electrolítica; para su utilización en el recubrimiento electrolítico de cobre sobre acero ASTM

A36, implica una revisión de la teoría del equilibrio químico de compuestos complejos, la estabilidad de éstos en función a sus constantes de disociación, la concentración del mismo complejo, la influencia de la temperatura y la ecuación de Nernst.

#### **1.4.2 Justificación Práctica**

A nivel industrial, es urgente eliminar el uso de compuestos cianurados en los procesos de recubrimientos electrolíticos y en otros procesos químicos; por la inevitable generación de efluentes gaseosos y líquidos tóxicos y la grave contaminación ambiental que conllevan.

La justificación práctica, de este trabajo, radica en que, a partir del estudio teórico de las propiedades fisicoquímicas de compuestos complejos de cobre, se puede formular una solución electrolítica, libre de cianuro, de aplicación práctica a nivel de laboratorio y nivel piloto, con proyección de uso industrial. Se pretende contribuir con el sector industrial de nuestro país, al poner a disposición una *solución electrolítica de cobreado alcalino sin cianuro*, formulado desde bases teóricas de la Química de Coordinación y la Electroquímica.

#### **1.4.3 Justificación Metodológica**

La metodología aplicada en el desarrollo de este trabajo de tesis consiste:

**1ro.** Revisar la tecnología de los recubrimientos electrolíticos sobre superficies de aceros ASTM A36, aplicados a nivel industrial.

**2do.** Revisar la fisicoquímica de las soluciones de cobre alcalino con cianuro, respecto al comportamiento del complejo químico cianurado utilizado; para un mejor entendimiento de su uso y cómo funcionan estas soluciones durante los procesos de electro recubrimiento de materiales base de acero ASTM A36.

**3ro.** Revisar la química de los compuestos de coordinación del metal cobre, para analizar aspectos importantes del complejo formado, tal como: estabilidad química, toxicidad, concentración, estructura química y así buscar un ligando que reemplace al cianuro.

**4to.** Preparar soluciones electrolíticas de cobreado, utilizando como compuesto ligando al trifosfato de pentasodio y analizar sus propiedades fisicoquímicas tales como: solubilidad en agua, conductividad eléctrica, pH y su reactividad frente al acero ASTM A36.

**5to.** Analizar los resultados del análisis fisicoquímica de las soluciones preparadas, para realizar el diseño de las pruebas experimentales de electrolisis sobre probetas construidas en base de acero ASTM-36.

**6to.** Realizar pruebas de recubrimiento electrolítico de cobre sobre material ferroso; con el complejo de cobre seleccionado, en base a trifosfato, en pH básico, y que no reaccione con el acero ASTM A36; para determinar las mejores condiciones de operación respecto a las variables de concentración de la solución, pH, temperatura y densidad de corriente.

**7mo.** Evaluar los resultados obtenidos de la electrodeposición de cobre sobre probetas de acero ASTM A36, analizando la apariencia de depósito, color, dureza, resistencia a la inmersión en la solución de cobre ácido y calidad de grano depositado y rendimiento catódico.

## **1.5 Objetivos de la Investigación**

### **1.5.1 Objetivo General**

Formular y evaluar una solución de cobreado electrolítico libre de cianuro, en medio alcalino, utilizando el ion trifosfato como ligando; para lograr la electrodeposición de cobre sobre materiales de acero ASTM A36.

### **1.5.2 Objetivos Específicos**

1.- Revisar la estabilidad química del complejo formado por el Cu (II) con ligando trifosfato; para preparar soluciones electrolíticas de cobreado sobre acero ASTM A36.

2.- Buscar la concentración adecuada de las soluciones, de complejo de cobre con ligando trifosfato; para el cobreado de acero ASTM A36.

3.- Diseñar experimentos de electrolisis del compuesto complejo formado por el cobre con ligando trifosfato; para determinar el rango de la densidad de corriente adecuada; para el cobreado de acero ASTM A36.

4.- Determinar el rango de pH de la solución del cobre (II) con ligando Trifosfato, para lograr un buen electro cobreado sobre acero ASTM A36.

5.- Determinar el rendimiento catódico en la electrólisis del cobre (II) con ligando Trifosfato, en la solución electrolítica, para lograr un buen depósito de cobre sobre acero ASTM A36.

## **1.6 Hipótesis**

### **1.6.1 Hipótesis General**

Es posible obtener una solución electrolítica de cobre (II) con ligando trifosfato que permita electro depositar cobre, en medio alcalino, sobre materiales de acero ASTM A 36.

### **1.6.2 Hipótesis Específicas**

1. La naturaleza fisicoquímica del Cobre (II) con ligando trifosfato, permite obtener una solución electrolítica para lograr un buen cobreado sobre acero ASTM A36.

2. Es posible hallar un rango de concentraciones adecuadas del Cobre (II) con ligando trifosfato, para lograr un buen electro cobreado sobre acero ASTM A36.

3. Existe una densidad de corriente óptima en la electrolisis de Cobre (II) con ligando trifosfato, para lograr un buen electro cobreado sobre acero ASTM A36.

4. Existe un rango de pH adecuado de la solución de Cobre (II) con ligando trifosfato, para lograr un buen electro cobreado sobre acero ASTM A36.

5. Existe un buen rendimiento catódico en la electrolisis del Cobre (II) con ligando trifosfato, para lograr un buen electro cobreado sobre acero ASTM A36.



## **1.7 Variables e indicadores**

### **1.7.1 Variable dependiente Y**

**Y1:** Deposición electrolítica de cobre sobre acero ASTM A 36, en medio alcalino, libre de cianuro, desde una solución de complejo de cobre (II) con ligando trifosfato; obteniendo cobre de buena apariencia, excelente adherencia y buen rendimiento catódico.

### **1.7.2 Variables Independientes X**

X1: Estabilidad química del compuesto.

X2: Concentración molar del complejo de cobre en la solución.

X3: Densidad de corriente aplicado durante la electrolisis.

X4: pH alcalino de la solución.

X5: Rendimiento catódico obtenido durante la electrolisis.

### **1.7.3 Indicadores de la Variable Dependiente Y**

- Solución electrolítica que no reacciona con el acero ASTM A36.
- Color rojo naranja del electro depósito de cobre.
- Dureza Vickers y resistencia al lijado.

### **1.7.4 Indicadores de las variables Independientes X**

- Constante de formación del complejo de cobre.
- Contenido de cobre (II), en mol/litro, en la solución electrolítica.
- pH alcalino de solución electrolítica.
- Color característico de electro depósito de cobre.
- Rendimiento catódico mayor de 80%.

## 1.8 Periodo de análisis

Tabla 1.1 Cronograma de Actividades

ACTIVIDADES	MESES						
	1	2	3	4	5	6	7
1 Estudio bibliográfico de los sistemas de recubrimiento electrolítico para aceros ASTM A36.							
2 Estudio de la química y electroquímica de los compuestos complejos.							
3 Formulación y diseño de las pruebas experimentales, selección de las variables de operación.							
4 Búsqueda de laboratorio, equipos y reactivos químicos para el desarrollo de las pruebas experimentales							
5 Desarrollo de pruebas preliminares experimentales							
6 Desarrollo de las pruebas experimentales para obtener resultados válidos para su análisis.							
7 Determinación de las características de los depósitos de cobre obtenidos vía electrolisis sobre acero ASTM A36							
8 Análisis de resultados y conclusiones							
9 Impresión de la Tesis Final							

Fuente: Elaboración propia

## **CAPÍTULO II**

### **MARCO TEÓRICO Y MARCO CONCEPTUAL**

Considerando que las soluciones de cobreado alcalino, con contenido de cianuro, basan su funcionamiento en la electrolisis de complejos de cobre (I), en solución acuosa; específicamente el complejo tricianoocuprato (I) de disodio; es necesario revisar la teoría y conceptos de la Química de Coordinación, respecto a la formación de los compuestos complejos, nomenclatura, número de ligando, constantes de disociación y estabilidad. También es necesario revisar la teoría y conceptos de la Electroquímica respecto a la electrolisis de soluciones acuosas y las variables que influyen sobre los procesos electrolíticos.

#### **2.1 Teoría y Conceptos de la Química de Coordinación**

En la Tabla Periódica Moderna, se conocen 92 elementos naturales y otros 26 elementos artificiales; haciendo un total de 118 elementos que han sido clasificados y distribuidos de acuerdo a sus propiedades y su configuración electrónica en la Tabla Periódica Moderna.

Según cómo termina la configuración electrónica de los elementos se han clasificado como: elementos representativos (terminan en s ó p), elementos de transición (termina en d), elementos de transición interna (terminan en f). Los elementos de transición (un total de 38, entre naturales y artificiales) son los que forman compuestos de coordinación

**Grupos principales (Elementos del bloque s)**

**Grupos de metales de transición (Elementos del bloque d)**

**Familias representativas (Elementos del bloque p)**

**Elementos de transición Interna (Elementos del bloque f)**

1A 1 H	2A 2 He											3A 13 Al	4A 14 Si	5A 15 P	6A 16 S	7A 17 Cl	8A 18 Ar								
3 Li	4 Be	3B 3 Sc	4B 4 Ti	5B 5 V	6B 6 Cr	7B 7 Mn	8 8 Fe	9 9 Co	10 10 Ni	11B 11 Cu	12B 12 Zn	3A 13 Ga	4A 14 Ge	5A 15 As	6A 16 Se	7A 17 Br	8A 18 Kr								
11 Na	12 Mg	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe								
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr								
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe								
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn								
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og								
												58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
												90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Figura 2.1 Tabla Periódica Moderna

Fuente: Tabla periódica Moderna (Chang, 2021)

(Mc Murry & Fay, 2009) Un compuesto de coordinación es aquel en el que un átomo o un ion de metal de transición, se unen a un grupo de moléculas o iones por medio de enlaces covalentes coordinados. Por ejemplo, en el cisplatino, un medicamento utilizado contra el cáncer,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ , dos moléculas de  $\text{NH}_3$  y dos iones de  $\text{Cl}^-$  usan sus pares electrónicos no compartidos, para unirse al Platino (II)

(Demitras, y otros, 1973) Un compuesto complejo, compuesto de coordinación, es el resultado de un tipo de interacción ácido-base Lewis, en la que un átomo con un orbital vacante (generalmente un metal de transición) atrae el par de electrones de otro átomo (generalmente un no metal o una molécula). Para que ocurra el enlace, como resultado de una interacción tal, el metal de transición debe poseer orbitales vacantes simétricamente correctos, esféricamente disponibles y de baja energía. Si el producto de la interacción es un ion en solución, por ejemplo,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  se llama un ion complejo. A la especie neutra  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  se le llama generalmente compuesto de coordinación o compuesto complejo. (p. 462)

(Harris, 2015) Según la Teoría de Acido-Base de Lewis, los iones metálicos son **ácidos** que aceptan pares de electrones de ligando donadores de electrones; mientras que estos ligando son **bases**, que se combinan para formar compuestos de coordinación o compuestos complejos.

### 2.1.1 Términos utilizados en compuestos complejos

Para hacer más significativa la discusión de compuestos complejos es necesario definir algunos términos, muchos de ellos son peculiares de la terminología de la química de coordinación (Demitras, y otros, 1973) (p. 462-485)

- a) **Ligando:** Los átomos o moléculas unidos al átomo metálico central o al ion, en un complejo, se denominan ligando.
- b) **Átomo donante:** En el ligando, al átomo que contiene par de electrones no apareados y que puede ligarse directamente al metal central se le denomina átomo donante. Por ejemplo, en el  $[Ag(NH_3)_2]^+$ , el nitrógeno es el átomo donante en el ligando amoniacaco. (el nitrógeno del  $NH_3$  tiene 2 electrones no apareados)
- c) **Esfera de coordinación primaria:** Se denomina al ion de metal central, más los ligandos unidos inmediatamente a él; se suele representarlo encerrado entre corchetes en la formula,
- d) **Número de Coordinación:** Es el número de enlaces coordinados (o número de ligando en la esfera de coordinación primaria) o el número de pares de electrones que el metal de transición atrae para formar un ion complejo. Por ejemplo, en el ion  $[Ag(NH_3)_2]^+$  el número de coordinación del Ag (I) es dos, en el ion  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  el número de coordinación del cobre (II) es cuatro; en tanto que en el ion  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  el número de coordinación del hierro (III) es seis. Los números de coordinación más comunes son 2, 4 y 6; en algunos iones complejos se dan los números de coordinación 3, 5, 7 u 8.
- e) **Ligando poli dentado o agente quelato:** Cuando una molécula posee, en su estructura, dos o más pares de electrones no apareados; entonces, se liga en más de una posición de coordinación de un ion metálico central dado, para formar un anillo cerrado y se le llama ligando poli dentado. Los términos específicos que se usan para un ligando poli dentado son: bidentado, tridentado, tetra dentado, etc., dependiendo del número átomos donantes en el ligando. Los ligando poli dentados son agentes quelatos alrededor de un ion metálico.
- f) **Complejos lábiles e inertes:** Cuando se pone en contacto un complejo con un ligando diferente al que contiene; puede ocurrir una reacción de intercambio de ligando. A los complejos que intercambian ligando rápidamente se les llama, generalmente

complejos lábiles; mientras, los que intercambian ligando más lentamente se llaman complejos no lábiles o inertes.

(Harris, 2015) Los compuestos de coordinación juegan un rol importante en la química de soluciones acuosas, Cuando un ion metálico forma un enlace de coordinación con un ligando y forma un compuesto complejo, se modifica la concentración de la especie metálica en solución, generalmente, reduciendo la concentración de iones metálicos libres, de modo tal que los efectos y propiedades fisicoquímicas, que dependen de esta concentración, se alteran. Entre los efectos alterados, incluyen propiedades como la modificación de la solubilidad, la toxicidad, las propiedades bio-estimuladoras del metal, la modificación de las propiedades superficiales de los sólidos como la adsorción de los metales de la solución y el valor del potencial de deposición catódica del ion metálico. Se utilizan en la industria química y en medicina para diferentes patologías. (p. 300 y 304)

### 2.1.2 Nomenclatura

(Mc Murry & Fay, 2009) A continuación, se da una lista resumen de las reglas de nomenclatura recomendada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada:

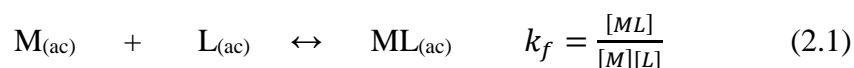
1. Si el compuesto es una sal, primero se nombra el anión y luego el catión, de forma similar que en las sales comunes, por ejemplo, el compuesto:  $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$  es el tetracianocuprato (I) de trisodio.
2. Al nombrar un ion complejo o a un complejo neutro, se debe citar primero los ligando y seguido el metal. Los nombres de los ligandos aniónicos terminan en -o; es decir, se suele cambiar la terminación *uro* del anión por una -o; mientras que la terminación *ato*, queda igual. Los ligandos neutros, se indican con sus nombres de costumbre, a excepción de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{CO}$  que deben nombrarse con los términos *acuo*, *amino* (o *amin*) y *carbonilo*, respectivamente. Para escribir el nombre del complejo, se debe utilizar una sola palabra, sin espacios; así, por ejemplo, el compuesto:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$  es el cloruro de tetraacuodichlorocromo (III).
3. Si el nombre de un ligando contiene un prefijo griego; por ejemplo, etilendiamina, deberá ponerse entre paréntesis el nombre del ligando y usar uno de los siguientes prefijos alternativos para especifica el número de ligando bis-

(2), tris-(3) tetrakis-(4), etcétera. Así, el nombre del siguiente compuesto:  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  es tricloruro de tris(etilendiamin) cobalto (III).

4. Se usa un número romano entre paréntesis, después del nombre del metal; para indicar su estado de oxidación. No existe espacio entre el nombre del metal y el paréntesis.
5. Si el complejo es un anión, para nombrar el metal se utiliza la terminación -ato. Así, por ejemplo, el ion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  es el anión hexacianoferrato (III). No hay reglas sencillas para pasar del nombre del metal al nombre del anión metalato, en parte, porque los nombres de algunos iones son latinos. (p.813-820)

### 2.1.3 Constantes de formación de los complejos y estabilidad

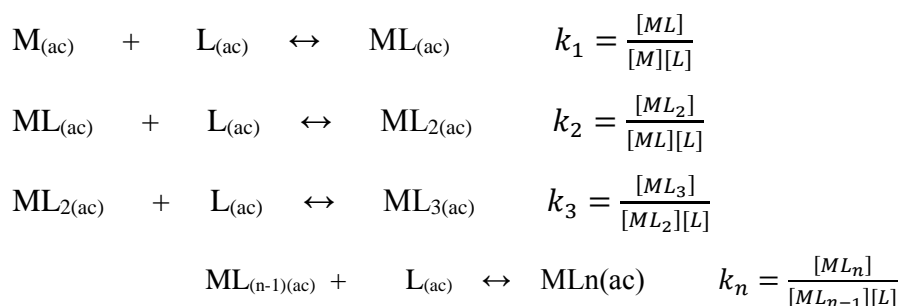
(Dean, 2005) Cuando se forma un compuesto complejo ML, en solución acuosa, la reacción de formación y su constante de formación puede ser representada en la ecuación (2.1):



Se establece una constante de formación,  $k_f$ , dado que en realidad, la reacción de formación del complejo establece un sistema de equilibrio químico (p. 5-89).

Cuanto mayor es el valor de  $k_f$ , mayor estabilidad presenta el complejo formado. Para comparar estabilidades de distintos complejos, éstos deben tener la misma estequiometría.

Cuando un complejo tiene estequiometría superior a 1:1, se formará por pasos o etapas, como se muestra en las siguientes ecuaciones:

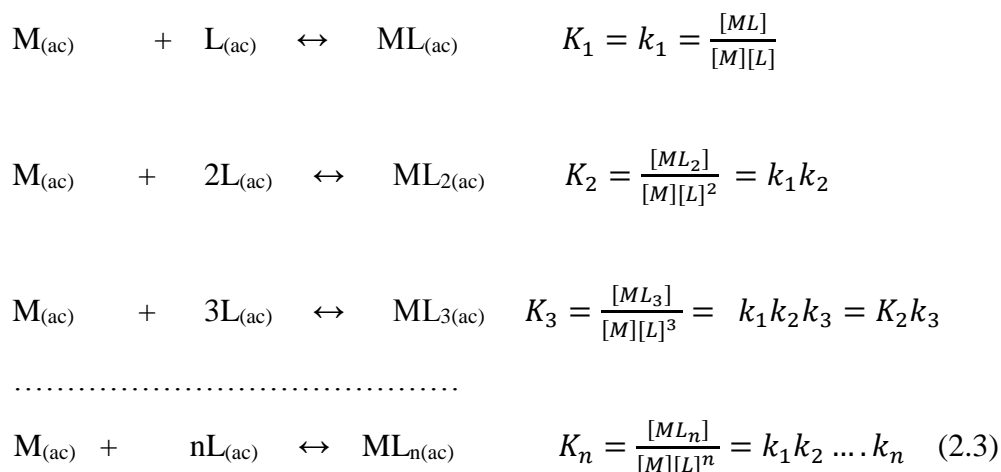


Si el complejo se disocia, en solución acuosa, la reacción de disociación y su constante de disociación estaría dado por la ecuación 2.2



#### 2.1.4 Tipos de constantes de formación de complejos

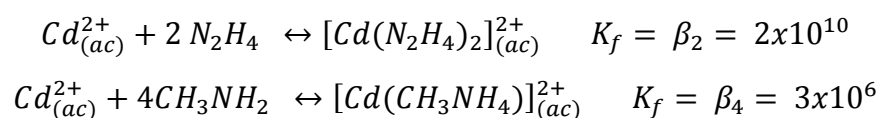
(Dean, 2005) La constante global de formación,  $K_f$ , es la constante de formación del complejo  $ML_i$  a partir del metal libre  $M$  y el ligando  $L$ .



Donde,  $K_1, K_2, K_3, \dots, K_n$ , son las constantes de formación acumulativa; mientras que  $k_1, k_2, k_3, \dots, k_n$ , son constantes de estabilidad por pasos o etapas. En (Dean, 2005) las tablas de constantes de formación de complejos, se presentan con el logaritmo de la constante de formación de los enlaces acumulativos, de un ligando L al catión metálico central M. (p. 5-89)

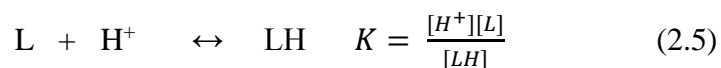
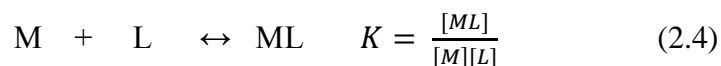
#### 2.1.5 Factores que afectan la estabilidad de un complejo

a) **Efecto quelato:** (Harris, 2015) Se conoce como efecto quelato a la capacidad de los ligandos multidentados de formar complejos metálicos más estables que los que pueden formar los ligandos mono dentados similares a los primeros. Por ejemplo, la reacción del ion  $Cd^{2+}$  con dos moléculas de etilendiamina está más favorecido que la reacción con 4 moléculas de metilamina. (p. 302)



b) **Acidez del medio acuoso:** (Harris, 2015) Dado que a mayoría de los ligandos se comportan como bases de Brönsted-Lowry, relativamente fuertes (capaces de aceptar protones); entonces, en medio suficientemente ácido el ligando se ligará a protones y favorecerá la disociación del complejo:





Para favorecer la estabilidad de complejos, cuyo ligando es una base de Brönsted-Lowry, es necesario mantener el medio acuoso en rango básico (p. 126).

- a) **Exceso de ligando:** Dado a que la formación del compuesto complejo es un equilibrio iónico; según el principio de Le Chatelier (Harris, 2015) dice que al aumentar la concentración de los reactivos la ecuación se desplaza hacia la derecha, y al aumentar la concentración de los productos se desplaza a la izquierda; entonces si se incrementa la concentración del ligando, L, el equilibrio se desplaza hacia la formación del compuesto complejo. (p.341)
- b) **Temperatura:** La **reacción de formación** de un complejo es exotérmica (libera calor). (Chang, 2021) Según el principio de Le Chatelier, si se incrementa la temperatura del sistema en equilibrio la reacción se desplaza hacia la izquierda; es decir, la disociación del ion complejo es directamente proporcional a la temperatura. (p. 650)

## 2.2 Teoría y Conceptos de Electroquímica de Procesos Electrolíticos

(Chang, 2021) La Electroquímica es un área de la Química que estudia la conversión entre la energía eléctrica y la energía química. Los fenómenos de conversión de energía eléctrica y energía química pueden suceder en una celda electrolítica o celda galvánica. (p. 815)

1.- (Atkins, 2008) Una celda electrolítica es una celda electroquímica en la que una fuente de corriente continua externa impulsa una reacción química no espontánea. (p. 216)

2.- (Harris, 2015) Una celda galvánica es un dispositivo que utiliza una reacción química espontánea para generar electricidad. Para esto se debe oxidar un reactivo y reducir otro. (p. 335)

### 2.2.1 El sistema de electrólisis

En este trabajo de tesis se estudia el sistema de electrolítico de cobre en medio alcalino. Se analiza los sistemas de reacción de compuestos complejos de cobre en solución acuosa.

Las partes principales de un sistema de electrólisis, con frecuencia son los siguientes (La Rosa Toro, 1994):

- Una fuente de corriente eléctrica directa.
- Cables conductores externos.
- Barras de conducción donde se cuelgan los electrodos.
- El recipiente que contiene al electrolito
- El electrolito, puede ser una solución acuosa o sal fundida.
- Los electrodos que permiten el suministro de la energía eléctrica al sistema y es donde ocurren las reacciones químicas. Se denominan **ánodo** y **cátodo**. En el caso del ánodo, puede ser soluble o insoluble.

(p. 6)

En la fig.2.2 se muestra un esquema de una celda electrolítica común y se rotulan las partes principales de ella.

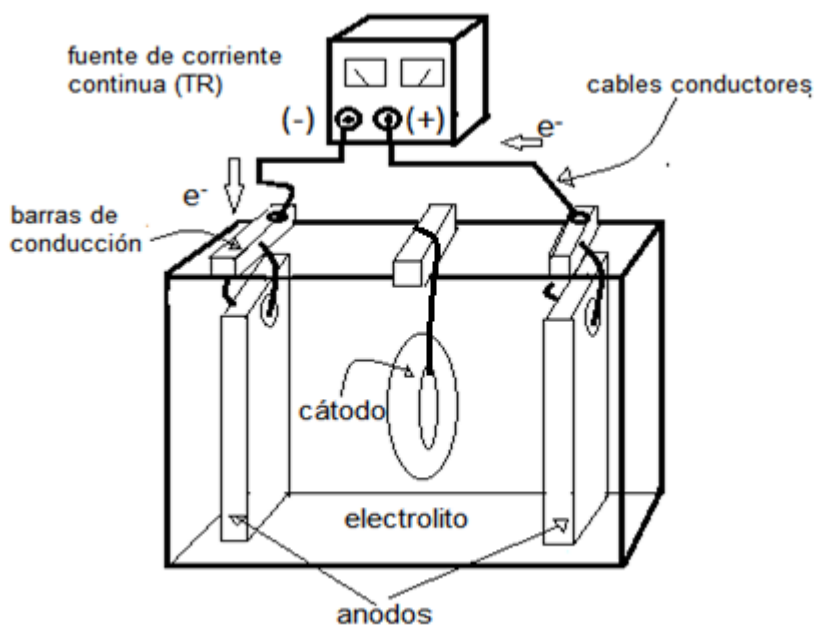


Figura 2.2. Esquema de una celda electrolítica.

Fuente: Elaboración propia.

(Harris, 2015) En todo sistema electroquímico, se lleva a cabo una reacción de óxido-reducción. Esta reacción se puede expresar como la suma de dos medias reacciones: una de oxidación (en el ánodo) y otra de reducción (en el cátodo). El potencial aplicado, en una celda electrolítica, es  $E_{\text{celda}}$ , siendo éste la suma de los potenciales de las dos medias reacciones que intervienen.

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{oxid}} + E_{\text{red.}} \quad (2.6)$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{ánodo}} + E_{\text{cátodo}} \quad (2,7)$$

Los potenciales de las medias reacciones se miden poniéndolos frente al Electrodo Estándar de Hidrógeno (EEH). (p. 336)

(Chang, 2021) Si el potencial de semirreacción, se mide a condiciones de presión 1 atm, temperatura de 25 °C y la concentración de los electrolitos es 1.0 M; se denomina Potencial Estándar y se representan con  $E^\circ$ , el potencial del hidrógeno es cero. (p.820).

### 2.2.2 La ecuación de Nernst

(Chang, 2021) Para una reacción rédox general:



Con un potencial de reacción:  $E^\circ$ ; la función Energía Libre de Gibbs estándar  $\Delta G^\circ$ , está relacionada a este potencial de reacción, según la ecuación:

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

Donde  $n$  = número de electrones transferidos, (Eq/mol).

$E^\circ$  = potencial de reacción, (voltios).

$F$  = Faraday = 96500 (coul/Eq.)

(p.826)

(Harris, 2015) La ecuación de Nernst da el potencial de una celda cuando la concentración de reactivos no es la unidad. Para la semirreacción:



La ecuación de Nernst es:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[B]^b}{[A]^a} \quad (2.10)$$

Donde  $E^\circ$  = potencial estándar de reducción.

$R = 8.314 \text{ J/(K,mol)} = 8.314 \text{ (V.c)/(K.mol)}$

$T$  = temperatura (K)

$n$  = número de electrones en la semirreacción.

$F$  = constante de Fárdaday (=9.6485309 x10<sup>4</sup> C/mol)

[ ] = Concentración de la especie i.

(Harris, 2015) Para la semirreacción de reducción de catión  $M_{(aq)}^{n+}$ , mediante aplicación de corriente eléctrica, a una temperatura T(K) y tiene un potencial estándar  $E^\circ$ , expresada en la ecuación:



El potencial de electrodeposición catódica estará dado por la ecuación:

$$E_{cátodo} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{[M^{n+}]} \quad (2.12)$$

Convirtiendo el logaritmo neperiano en logaritmo decimal en la ecuación 2.12 y haciendo  $T = 298,15 \text{ K}$ ,  $R = 8,314 \text{ Joul/mol. K}$ ,  $F = 9.6485309 \times 10^4 \text{ C/mol.}$  y  $\ln x = 2,303 \log x$ , se tiene una expresión más útil de la ecuación de Nernst:

$$E_{cátodo} = E^\circ - \frac{0,05916}{n} \ln \frac{1}{[M^{n+}]} \quad (2.13)$$

(p. 342 y 343)

### 2.2.3 La Ecuación de Faraday

(Chang, 2021) Faraday observó que la masas del producto formado (o de reactivo consumido) era proporcional a la cantidad de electricidad transferido al electrodo y a la masa molar de la sustancia en cuestión. De los pasos mostrados en se puede obtener la ecuación útil para calcular la masa teórica de sustancia que se libera, o deposita, en el electrodo de una celda electroquímica, y está expresada en la siguiente ecuación:

$$m_t = \frac{\bar{M} I t}{\theta F} \quad (2.14)$$

Siendo:

$m_t$  = masa teórica de sustancia liberada o depositada en electrodos en gramos (g)

$\bar{M}$  = Masa molar o Masa atómica de la sustancia en g/mol

$I$  = Intensidad de corriente en amperios

$\theta$  = Número de equivalente por mol de sustancia

$t$  = tiempo de proceso electroquímico en segundos (s)

$F$  = 1 Faraday = 96500 coul. equiv<sup>-1</sup>

(p. 847).

(Rivas, 2016) Si bien la ley de Faraday es una ley exacta y representa un caso particular de la ley de conservación de la masa y energía, es frecuente que la masa depositada o liberada experimentalmente no coincida en valor con la masa calculada con la ecuación de

la Ley de Faraday, por ello es necesario considerar el **rendimiento de electrodo**, que se define con la relación:

$$\eta = \frac{m_{exp}}{m_t} \quad (2.15)$$

Siendo:  $m_{exp}$ : la masa depositada o liberada, experimentalmente,

$m_t$  : masa depositada o liberada calculada con las leyes de Faraday

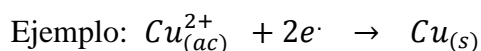
(p. 12)

Generalmente se suele expresar el rendimiento de electrodo en porciento:

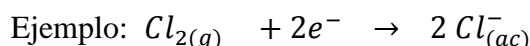
#### 2.2.4 Tipos de Electroodos

(Maron & Prutton, 1993) Los electrodos se han clasificado en varios tipos, de acuerdo a su estructura. En cada electrodo se establece una semi reacción de equilibrio, la misma que puede desplazarse a la izquierda o a la derecha, dependiendo frente a que otro electrodo haya sido confrontado. Los principales tipos de electrodos son:

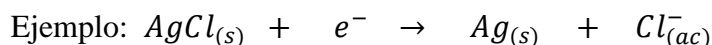
- a) **Electrodo Metal-ion metal:** es aquel tipo de electrodo donde un metal entra en contacto con su ion en solución acuosa.



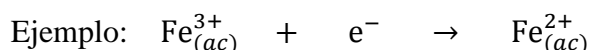
- b) **Electrodos ion-Gas:** es aquel electrodo donde un ion está en contacto con su respectivo gas; para este tipo de electrodo se requiere un tercer elemento metálico e inerte (generalmente Pt)



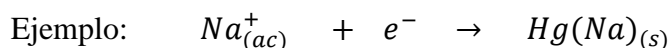
- c) **Electrodo metal-sal insoluble:** es aquel electrodo, donde el metal está en contacto con su sal insoluble algún ion (catión o anión) según sea el sistema.



- d) **Electrodo rédox:** es aquel electrodo, en el cual se hallan en contacto dos iones diferentes de un mismo metal, también se requiere de un tercer componente (generalmente Pt) para la transferencia de electrones.



- e) **Electrodo ion-amalgama metal:** Es aquel electrodo, donde un ion metálico, en solución acuosa, está en contacto con su amalgama correspondiente. Este tipo de electrodos se han desarrollado para los metales alcalinos.



(p. 499 a 505)

## 2.2.5 Tabla de Potenciales Estándar de Reducción

La medición de los potenciales de electrodos con el EEH ha sido registrada en tablas especializadas y que se encuentran en la mayoría de libros de electroquímica.

En la tabla 2.1 se muestra el potencial de reducción estándar de algunos metales, en el cual están incluidos potenciales para el Cu (I) y Cu (II), valores que servirán en los cálculos de potenciales de algunos iones complejos.

Tabla 2.1 Tabla de potenciales de reducción estándar para algunos metales

Concentración de iones = 1.0 M; presión de gases = 1.0 atm; temperatura = 25 °C		
Electrodo	Semi reacción de reducción	E° (Voltios)
Au-Au <sup>3+</sup>	$Au_{(ac)}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Au_{(s)}$	1.500
Cu-Cu <sup>+</sup>	$Cu_{(ac)}^{+} + e^{-} \rightarrow Cu_{(s)}$	0.520
Cu-Cu <sup>2+</sup>	$Cu_{(ac)}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu_{(s)}$	0.340
EEH (*)	$2H_{(ac)}^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)}$	0.000
Co-Co <sup>2+</sup>	$Co_{(ac)}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Co_{(s)}$	-0.290
Fe-Fe <sup>2+</sup>	$Fe_{(ac)}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe_{(s)}$	-0.440
Zn- Zn <sup>2+</sup>	$Zn_{(ac)}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn_{(s)}$	-0.763

Fuente (Dean, 2005).(p.6-9 al 6-20) (\*) Electrodo Estándar de Hidrógeno.

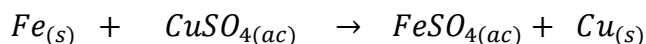
El valor positivo del potencial estándar de reducción de un ion es un índice de su mayor facilidad de reducirse a metal; mientras que el valor negativo de reducción estándar de un metal es un índice de su mayor facilidad a oxidarse o pasar a catión.

## 2.3 Tecnología de los recubrimientos metálicos electrolíticos

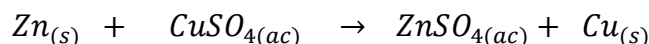
### 2.3.1 Reacciones que ocurren en la celda electrolítica

En general, en las celdas electrolíticas, las reacciones químicas dependen de los electrodos que están presentes en la celda. Respecto a los ánodos, pueden ser inertes o solubles; si son inertes, podría ocurrir la liberación de gas oxígeno u otro gas producto de la oxidación. Si los ánodos son solubles, se disuelven en la solución. Es muy importante que el material de cátodo no reaccione con el electrolito.

Por ejemplo, si se considera un electrolito de sulfato de cobre, 1.0 M; entonces, existe la posibilidad de usar ánodos inertes o solubles y el cátodo debe usar un material que no reaccione con el electrolito; por ejemplo, si el cátodo usado es de hierro metálico o sus aleaciones es posible que se lleve a cabo la siguiente reacción espontánea:



De igual modo, si el cátodo usado es zinc metálico, o sus aleaciones, ocurrirá la siguiente reacción espontánea:



Si el metal de cátodo reacciona con el electrolito, ocasionará deterioro del mismo y formación de nuevas sustancias que podrían interferir en la reacción de electrolisis.

En resumen, el cátodo no debe reaccionar con el electrolito; para permitir llevar a cabo la electrolisis. La función del compuesto complejo es evitar la reacción entre electrolito y cátodo.

### 2.3.2 Factores que influyen sobre la calidad de depósito metálico

Durante la electrodeposición se espera que la calidad de metal depositado sea de buena calidad; es decir, el color del metal sea el característico, también tenga buena adherencia y presente las propiedades típicas del metal tal como la dureza, conductividad eléctrica y buen brillo. Estas características del electro depósito dependen principalmente de:

- Concentración de electrolito,
- Densidad de corriente aplicada,
- Temperatura,
- pH

### 2.3.3 Densidad de corriente ( $\rho_c$ )

La densidad de corriente se define mediante la expresión:

$$\rho_c = \frac{I}{A} \left( \frac{\text{Amperio}}{\text{dm}^2} \right) \quad (2.16)$$

Donde: I: es la intensidad de corriente eléctrica aplicada al electrodo

A: área del electrodo que se halla en contacto con la solución.

Para aplicar la intensidad de corriente adecuada a una electrodeposición es necesario conocer el área de depósito y la densidad de corriente; entonces se aplica la ecuación:

$$I = A(dm^2) \times \rho_c \left( \frac{\text{Amperio}}{dm^2} \right) \quad (2.17)$$

Para determinar el área de depósito en el cátodo es necesario revisar los conocimientos de la geometría; Puesto que los cátodos pueden tener diferente geometría espacial; así, por ejemplo, se tienen cátodos planos, cilíndricos, esféricos, hexaédricos, etc. Existen reglas empíricas que señalan la forma adecuada que deben tener un cátodo para obtener un buen depósito de electro recubrimiento. (Kenneth & Pinkerton, 1975)

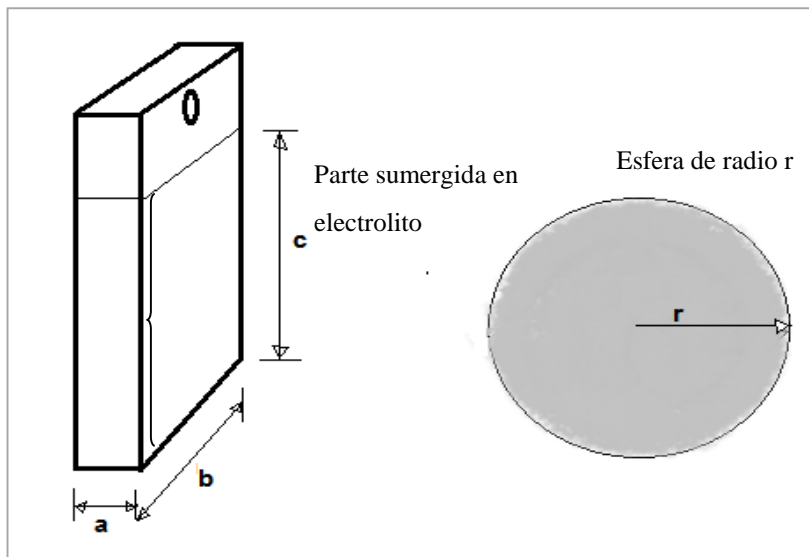


Figura 2.3 Formas comunes de cátodos

Fuente: Elaboración propia.

El área de la parte sumergida en el electrolito, para el cátodo de forma rectangular será:

$$\text{Área de superficie} = axb + 2(axc + bxc) \quad (2.18)$$

El área superficial de una esfera está dada por:

$$\text{Área de superficie} = 4\pi r^2 \quad (2.19)$$

Cuanto más complicado la forma del cátodo se complica también el cálculo del área; así, por ejemplo, calcular el área superficial del eslabón de una cadena o de una arandela o de un tronco de cono, etc.



### 2.3.4 Calidad de depósito metálico

La aplicación de la intensidad de corriente mayor a la necesaria hace que el metal deposite con defectos no deseados tales como: color negruzco, débil adherencia, pulverulento, etc. (Cabello Carusjulca, Humberto, 1992) indica que existen varios defectos de depósito metálico vía electrolítica y se mencionan en la tabla 2.2

Tabla 2.2 Lista de calidad visual en depósitos metálicos, vía electrolítica

<b>Calidad de depósito metálico</b>	<b>Principales causas de las condiciones de operación electrolítica</b>
Brillante	Uso de densidad de corriente óptimo, temperatura óptima y con ayuda de abrillantadores en la dosificación adecuada.,
Semi brillante	Uso de densidad de corriente óptimo, temperatura óptima y con ayuda de abrillantadores en dosis menor de la adecuada.
Mate	Uso de densidad de corriente óptimo, temperatura óptima y sin ayuda de abrillantadores.
Rayado, manchado	Uso de densidad de corriente inadecuado y alta producción de gases en cátodo.
<b>Calidad de depósito metálico</b>	<b>Principales causas de las condiciones de operación electrolítica</b>
Poroso	Uso de densidad de corriente poco más de la óptima.
Ampolladuras	Condiciones de densidad de corriente óptima, temperatura óptima; con posible presencia de grasa sobre la superficie del material base
Áspero, rugoso	Condiciones de densidad de corriente óptima, temperatura óptima; presencia de polvo fino por falta de filtración de la solución electrolítica
Pulverulento	Uso de demasiada densidad de corriente (mayor del doble de la densidad óptima) o muy alta temperatura.

Calidad de depósito metálico	Principales causas de las condiciones de operación electrolítica
Quebradizo	Generalmente, demasiada adición de abrillantadores, muy por encima de la dosis adecuada.
Sin depósito	Falta de energía eléctrica, polarización del ánodo, muy baja densidad de corriente, etc.

Fuente: (Cabello Carusjulca, Humberto, 1992)

(Cabello Carusjulca, Humberto, 1992) resume cuatro tipos de calidad de depósito:

- a) **Rojo Claro:** presenta el color característico del metal, es un depósito mate, con muy ligero brillo, con una buena adherencia. Este tipo de depósito se obtiene cuando el material base presenta buen pulido, ha sido bien desengrasado y se le aplicó una densidad de corriente óptima y a temperatura óptima.
- b) **Rojo cobre débil:** el color del metal no es el característico; es decir, el depósito es totalmente mate con ligera pulverulencia. Este tipo de depósito, se obtiene cuando se excede ligeramente de la densidad de corriente óptima o cuando la solución está demasiado caliente.
- c) **Semi oscuro:** el metal depositado es pulverulento, de fácil remoción y presenta un color marrón oscuro. Se presenta cuando se aplica alta densidad de corriente (el doble del óptimo) y cuando la solución electrolítica está caliente.
- d) **Oscuro:** El depósito es negro, pulverulento, ocurre con muy alta densidad de corriente y la solución electrolítica está muy caliente.

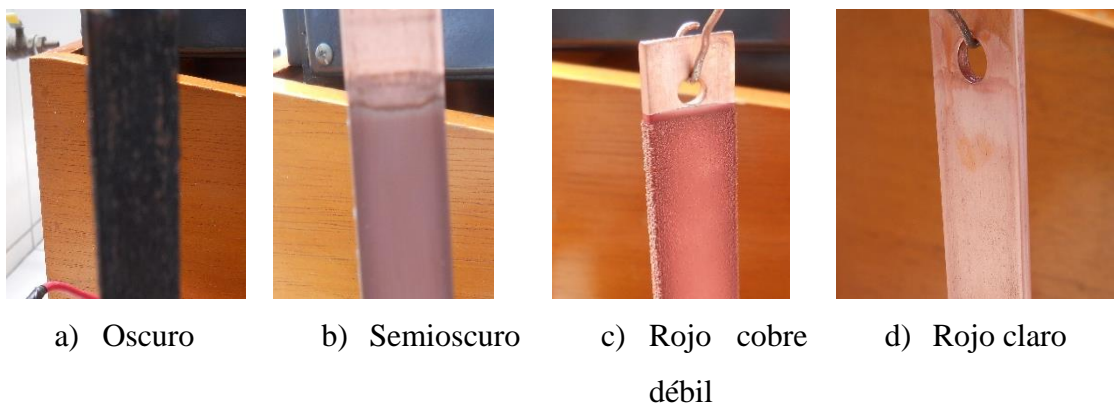


Figura 2.4 Cuadro de calidad de depósito de cobre electrolítico en medio alcalino.

Fuente: Elaboración propia.

### 2.3.5 Objetivos del proceso de recubrimiento electrolítico

Los recubrimientos electrolíticos de metales sobre otros materiales metálicos guardan una serie de objetivos que dependen, generalmente, de las propiedades adicionales a aportar sobre el objeto base. En general, un objetivo frecuente es embellecer la superficie del objeto base recubierto con el metal aportado; además de mejorar la resistencia a la corrosión química y a la fricción.

En todos los casos, cada metal de recubrimiento tiene propiedades específicas y son éstas las que sirven para lograr el objetivo que se quiere alcanzar; por ejemplo, es muy común utilizar cromo como último recubrimiento, en acero ASTM A36, porque aporta resistencia a la abrasión y un color azulino plateado brillante de decoración. (Nasser, Kanani, 2004) Menciona una serie de propiedades que pueden ser aportados o mejorados mediante los recubrimientos electrolíticos y se menciona en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Propiedades alcanzadas sobre el material base según tipo de recubrimiento

<b>Propiedad de recubrimiento</b>	<b>Propósito de la aplicación</b>	<b>Ejemplos</b>
<b>Propiedades ópticas</b>		
Color	Apariencia estética	Accesorios de muebles latonados, accesorios de iluminación, dorado, etc.
Brillo	Apariencia decorativa y Reflectividad	Grifería cromada, espejos plateados, anillos o pulseras rodiadas.
<b>Propiedades Físicas</b>		
Conductividad eléctrica	Conducción de corriente sobre superficies	Pistas de cobre sobre circuitos impresos, plateado de conductores de cobre.
Conductividad térmica	Mejorar la transferencia de calor sobre superficies.	Fondos de ollas cubiertas de cobre para cocinas.
Conductividad magnética	Alta coercividad	Aleaciones níquel cobalto para almacenamiento magnético.

Fuente. (Nasser, Kanani, 2004) (p. 150)

<b>Propiedad de recubrimiento</b>	<b>Propósito de la aplicación</b>	<b>Ejemplos</b>
<b>Propiedades químicas</b>		
Protección química	Resistencia al ataque químico	Cubrimientos de plomo-estaño, cubrimientos de oro sobre plata o acero.
Protección contra la corrosión	Resistencia al ataque de la corrosión	Zinc y otras aleaciones sobre componentes de acero.
<b>Propiedades mecánicas</b>		
Ductilidad	Mejor desempeño en el preformado	Revestimientos de cobre sobre punzones de perforación en circuitos impresos multicapas.
Dureza	Resistencia mejorada al desgaste	Recubrimiento de níquel para equipos minero. Recubrimientos de cromo sobre ejes de cigüeñales o motores.
<b>Propiedades tecnológicas</b>		
Reducción de la fricción	Mejoramiento del funcionamiento en seco.	Recubrimientos de zinc, estaño, plomo y cobre
Adhesión	Mejoramiento de la adhesión	Revestimiento de latón sobre alambres de acero, revestimiento de cobre sobre acero.
Soldabilidad	Soldadura sin fundentes abrasivos	Revestimiento de zinc y plomo sobre las pistas de circuitos impresos.

Fuente. (Nasser, Kanani, 2004) (p.150)

<b>Propiedad de recubrimiento</b>	<b>Propósito de la aplicación</b>	<b>Ejemplos</b>
Lubricidad	Mejoramiento de la movilidad	Recubrimiento de cobre para trefilado
Resistencia al desgaste	Vida útil mejorada	Herramientas cubiertas con cromo duro, rodio sobre aros de matrimonio.
Maquinabilidad	Metal para maquinado	Cubiertas de cobre sobre cilindros de impresión.

Fuente. (Nasser, Kanani, 2004) (p.150)

### 2.3.6 Proceso de electro recubrimiento sobre acero ASTM A36

Los materiales base de mayor uso son los ferrosos, que son aleaciones de alto contenido de hierro, (acero ASTM A36). Estos materiales requieren una secuencia de proceso electrolítico sistemático, principalmente por las propiedades químicas del hierro.

El recubrimiento electrolítico de materiales ferrosos tiene varias etapas, desde el tratamiento mecánico hasta el cromado electrolítico; siendo el cobreado alcalino con cianuro una de estas etapas. Se deposita una primera capa de cobre porque mejora las propiedades de superficie del hierro; tal como: resistencia a la corrosión, conductividad eléctrica, etc.; además, después del depósito de cobre, se puede depositar otros metales en forma sucesiva.

Depositar metal cobre sobre la superficie del acero ASTM A36, ayuda a mejorar algunas de sus propiedades, por ejemplo, la conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión (el Cu tiene potencial de reducción positivo, frente al Fe). En la tabla 2.4 se pueden visualizar algunas propiedades del Fe y Cu.

Tabla 2.4 Algunas propiedades físicas y químicas de los elementos Fe y Cu

<b>Grupo en la TPM</b>	<b>8B</b>	<b>1B</b>
Elemento	Fe	Cu
Número atómico	26	29
Masa Atómica	55.845	63.546
Configuración electrónica		
Átomo M	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	[Ar]4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>
Ion M <sup>2+</sup>	[Ar]4s <sup>0</sup> 3d <sup>6</sup>	[Ar]4s <sup>0</sup> 3d <sup>9</sup>
Ion M <sup>3+</sup>	[Ar]4s <sup>0</sup> 3d <sup>5</sup>	
Conductividad eléctrica (*)	17	96
Punto de fusión (°C)	1536	1083
Punto de ebullición (°C)	3000	2595
Densidad (g. cm <sup>-3</sup> )	7.86	8.96
Potencial de reducción (25°)	-0,44	+0,34

Fuente (Chang, 2021) (p. 998 y 999)

(\*) Conductividad eléctrica relativa respecto a un valor arbitrario de 100 para la plata

### 2.3.7 Secuencia del recubrimiento electrolítico sobre acero ASTM A36

El proceso de recubrimiento sobre acero ASTM A36 tiene varias etapas, cada una de las etapas del proceso de recubrimiento electrolítico tiene un propósito y constituyen un subsistema de proceso físicos y/o químicos, con condiciones de operación, respecto a materiales, reactivos químicos, equipos, energía y tiempo.

En la figura 2.5 se muestra el diagrama de bloques de las etapas que involucran el proceso completo de recubrimiento electrolítico sobre acero ASTM A36.

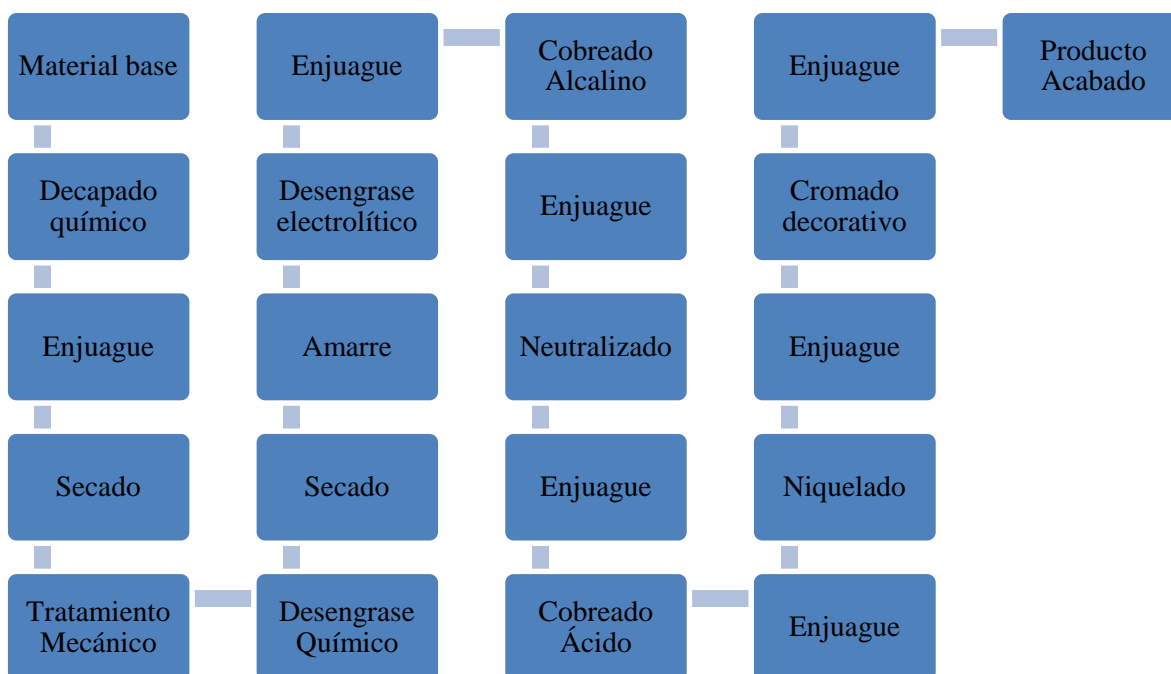


Figura 2.5 Diagrama de bloques del proceso de electrorecubrimiento sobre acero ASTM A36

Fuente: (La Rosa Toro, 1994)(p. 10)

### 2.3.8 Descripción del diagrama de bloques del proceso de electrorecubrimiento sobre acero ASTM A36

1. **Decapado Químico:** El material base es sometido a la acción de ácidos (generalmente solución de  $\text{HCl}_{(ac)}$  al 10%) con el fin de eliminar los óxidos que trae consigo. Para ayudar en la eliminación de óxidos, se hace uso de escobillas de metálicas. Luego de esta etapa el objeto base es sometido a un enjuague con agua limpia.

2. **Secado:** Mediante aserrín u otros materiales secantes se eliminan la humedad que se arrastra de la etapa de enjuague.
3. **Tratamiento mecánico:** Haciendo uso de materiales abrasivos (lijas, escobillas de metal, polvos de pulir, etc) se busca eliminar los defectos de superficie del objeto base, tales como rebabas, asperezas, etc. Al final de esta etapa, el material base debe quedar totalmente brillante como si fuera un objeto nuevo.
4. **Desengrase Químico:** Mediante solventes orgánicos; sencillos como la gasolina u productos comerciales como el Varsol (solvente con patente) etc; se elimina la materia grasa que fue utilizada junto con los materiales abrasivos de la etapa de tratamiento mecánico.
5. **Secado:** El material base es sometido a un secado con materiales secantes, generalmente aserrín u materiales textiles; con el fin de eliminar la materia orgánica utilizada en la etapa de desengrase químico.
6. **Amarre:** El material base debe estar sujeto a gancheras o bastidores metálicos conductores eléctricos; para que pueda entrar en contacto con el polo negativo de la fuente corriente continua; para ello se utilizan alambres de fino diámetro, con el fin de sujetar el objeto, pero que no causen problemas durante el proceso de electro deposición.
7. **Desengrase electrolítico:** En esta etapa, mediante electrólisis, se elimina los últimos vestigios de la grasa que no ha sido eliminada en la etapa de desengrase químico. La solución electrolítica de desengrase, generalmente, es una solución alcalina y el objeto base es el cátodo; mientras que los ánodos son barras de acero inoxidable o grafito.
8. **Cobreado Alcalino:** Esta etapa sirve para recubrir con una primera capa de cobre el objeto base. Esta primera capa de cobre permite continuar con el proceso de Cobreados ácido brillante. El tiempo de electrólisis, en el cobreado alcalino, es generalmente 5 min, con este tiempo se logra un espesor adecuado, de modo que, cuando se lleve al Cobreado Ácido, el material base ferroso no reaccione con la

solución electrolítica. La composición de la solución electrolítica de Cobre Alcalino está basada en compuestos de cianuro; así, el compuesto principal es el tricianocuprato (I) de disodio,  $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ , acompañado de exceso de cianuro de sodio,  $\text{NaCN}$ , y de carbonato de sodio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Los ánodos son electrodos de cobre electrolítico.

**9. Neutralizado:** Dado que el sustrato o material base viene del Cobreado Alcalino con cianuro, habiendo sido enjuagado, es posible que arrastre vestigios de la solución alcalina, en las ranuras o zonas de contacto del amarre y dado que la siguiente solución es de naturaleza ácida (Cobreado ácido), es necesario neutralizar el objeto base con una solución de ácido sulfúrico al 2% volumen de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Esta operación, evita el deterioro de la solución de cobreado ácido, dado de que existe la posibilidad que remanentes de cianuro de sodio o tricianocuprato (I) de disodio estén presentes en algún resquicio del objeto base o en sus amarres.

**10. Cobreado ácido:** Esta etapa sirve para añadir una segunda capa de cobre sobre el material base acero ASTM A36. Se realiza desde una solución electrolítica basada en sulfato de cobre,  $\text{CuSO}_4$ , acompañado de ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y reactivos químicos, protegidos por Patentes, denominados aditivos químicos. En el cobreado ácido, el depósito de cobre tiene alto brillo, gracias a la acción de los abrillantadores. El brillo del depósito de cobre sirve para intensificar el brillo del níquel que se deposita en el baño siguiente: el niquelado brillante. Los ánodos son electrodos de cobre electrolítico fosforado.

**11. Niquelado:** En esta etapa se realiza un depósito de níquel de alto brillo, que sirve para depositar el siguiente metal: cromo o plata u oro o alguna aleación de interés. La solución electrolítica usada generalmente es la Tipo Watts, cuya composición está basada en sulfato de níquel,  $\text{NiSO}_4$ , cloruro de níquel,  $\text{NiCl}_2$ , ácido bórico,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; además, se añaden aditivos, protegidos por patente, los mismos que permiten depositar níquel con una calidad tipo espejo. Los ánodos son electrodos de níquel electrolítico.

**12. Cromado:** En esta etapa, el material base cubierto de cobre-cobre-níquel brillante, se cubre con cromo, a partir de una solución de ácido crómico,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , acompañado



de ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ , El depósito de cromo es una capa muy delgada de cromo que le da un acabado blanco azulino. Este recubrimiento le da al objeto mayor resistencia a la fricción y le confiere un ligero color blanco azulino. Los ánodos son electrodos de plomo electrolítico.

Las etapas que involucran procesos electrolíticos, de las mencionadas en el diagrama de bloques, tienen condiciones propias de operación; tales como: concentración, temperatura, densidad de corriente, pH, tipo de cuba electrolítica, tipo de ánodos, tipo de agitación (mecánica o con aire) aditivos auxiliares, etc. La calidad del depósito depende mucho del control adecuado de las condiciones de operación; así como, también de la preparación y capacitación de los operarios que desarrollan cada tarea.

Se observa, en el diagrama de bloques que, después de cada etapa, existe una línea de enjuague, cada enjuague consiste en una tina de agua limpia, en el cual se sumerge el objeto de sale de una etapa; para eliminar los residuos del electrolito saliente, esto con el fin de evitar contaminar el electrolito de la siguiente etapa.

A nivel industrial, es necesario llevar a cabo, al menos cada mes, el control de la composición y concentraciones de las soluciones electrolíticas. Sucede con frecuencia que las soluciones electrolíticas se contaminan por diferentes causas; o varían sus concentraciones por efectos diversos.

El clima puede jugar un papel importante en la variación de las concentraciones de las soluciones electrolíticas., por ejemplo, en verano la evaporación espontánea de la solución tiende a aumentar ligeramente la densidad de la solución. Del mantenimiento de la composición química de la solución electrolítica, pH, conductividad, aditivos, etc. dependerá la calidad del electro depósito.

### **2.3.9 Electroquímica de los recubrimientos electrolíticos con cobre**

El objetivo de esta tesis es utilizar el Ion trifosfato,  $[P_3O_{10}]^{3-}$ , como ligando del cobre en sustitución del ligando cianuro,  $CN^-$ , para obtener recubrimientos electrolíticos de cobreado alcalino. El electrolito de cobreado alcalino, en base a trifosfato de pentasodio, deber cumplir las siguientes características:

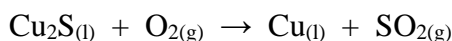
- a) No tóxico
- b) Soluble en agua
- c) Muy estable durante el trabajo de electrólisis
- d) Permitir un trabajo de electrólisis de buen rendimiento.
- e) Fácil disponibilidad.

Para conseguir un complejo de cobre con el ligando diferente al cianuro, es necesario revisar:

- i) Las constantes de formación/disociación del compuesto complejo formado con el ligando ion trifosfato, que forman compuestos complejos con el  $\text{Cu}^+$  o  $\text{Cu}^{2+}$
- ii) El grado de toxicidad del ligando ion trifosfato, en fichas técnicas.
- iii) La disponibilidad del compuesto trifosfato de pentasodio.

### 2.3.10 El metal cobre

El cobre es un metal de color rojizo y un elemento relativamente raro, pues solo forma el 0.0068% en masa de la corteza terrestre. Sus minerales más importantes son los sulfuros, como la calcopirita,  $\text{CuFeS}_2$ . Se obtiene en un proceso de varias etapas: los sulfuros se concentran, se separan del hierro y se convierten en sulfuro de cobre (I) fundido, que a continuación se reduce a cobre elemental haciendo pasar aire por el líquido caliente:



El producto, que contiene un 99 % de cobre, se purifica por electrólisis.

Debido a su gran conductividad eléctrica y potencial positivo de reducción, el cobre se usa mucho en la fabricación de conductores eléctricos, por su resistencia a la corrosión se usa para fabricar tubos para agua. Debido a su conductividad térmica se usa en la fabricación de materiales de cocina. También se usa en la acuñación de monedas y se combina con otros metales, lo que da lugar a aleaciones como el latón (Cu-Zn) y bronce (Cu-Sn). Aunque es menos reactivo que otros metales de la primera serie de transición, el cobre tiende a oxidarse por exposición prolongada al  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y agua en aire húmedo, lo que ocasiona la formación de carbonato básico de cobre (II),  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ .

### 2.3.11 Propiedades del cobre

#### a) Propiedades Físicas

Tanto el cobre como sus aleaciones tienen una buena maquinabilidad, es decir, son fáciles de mecanizar. El cobre posee muy buena ductilidad y maleabilidad lo que permite

producir láminas e hilos muy delgados y finos. Es un metal blando, con un índice de dureza 3 en la escala de Mohs (50 en la escala de Vickers) y su resistencia a la tracción es de 210 MPa, con un límite elástico de 33,3 MPa. Admite procesos de fabricación de deformación como laminación o forja, y procesos de soldadura y sus aleaciones adquieren propiedades diferentes con tratamientos térmicos como temple y recocido. En general, sus propiedades mejoran con bajas temperaturas lo que permite utilizarlo en aplicaciones criogénicas.

Una observación importante es, que un metal enfriado desde su estado líquido hasta el estado sólido, presenta menor dureza que el mismo metal, obtenido por deposición electrolítica; es decir, el metal obtenido por electro deposición, posee mayor dureza que un metal solidificado en su lingotera, tal como se muestra en la tabla 2.5

Tabla 2.5 Comparación de micro dureza Vickers (HV) entre metal metalúrgico y metal electro depositado; para algunos metales.

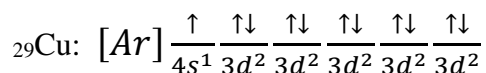
Metal	Proceso de manufactura	
	Metalúrgico	Electrodeposición
Cadmio	30	50
Cromo	350	1000
Cobalto	200	500
Cobre	50	150
Níquel	150	500
Zinc	30	130
Estaño	10	10

Fuente: (Nasser, Kanani, 2004) (p. 156)

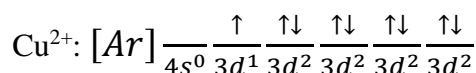
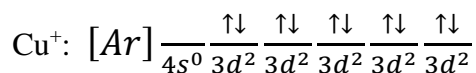
### b) Propiedades Químicas

El cobre es un elemento metálico clasificado en la Tabla Periódica Moderna (TPM) como un elemento de transición. Su número atómico igual a 29, lo ubica en el grupo I-B y en el 4to Periodo de la TPM. En la naturaleza presenta dos isótopos: Cu-63 y Cu-65.

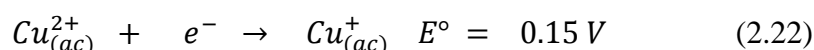
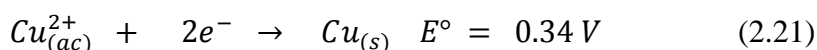
De acuerdo a su número atómico, la configuración electrónica de este metal es:



En la mayoría de sus compuestos, el cobre presenta estados de oxidación bajos, siendo el más común +2 (cúprico), aunque también hay algunos con estado de oxidación +1. (Cuproso). La configuración electrónica de los iones  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$  son, respectivamente:



En solución acuosa los Potenciales de Reducción Estándar para las especies iónicas del cobre son: (Dean, 2005) (p. 6-9)



### 2.3.12 Estudio de la electroquímica de cobreado alcalino con cianuro

El cobreado alcalino con cianuro es la etapa crucial dentro del proceso de electrorecubrimientos con fines suntuarios, debido al contenido de cianuro de sodio ( $\text{NaCN}$ ) y al tricianocuprato (I) de disodio ( $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ )

La composición química de las soluciones electrolíticas de cobreados alcalino con cianuro es muy variada; sin embargo, se pueden clasificar en dos tipos de soluciones, respecto al contenido de cianuro utilizado: de baja concentración y de elevada concentración, como se muestra en la Tabla 2.6 y en la Tabla 2.7.

En las mencionadas tablas, la relación de cianuro/cobre es ligeramente mayor que la relación estequiométrica. Es decir, existe un ligero exceso de cianuro respecto a la relación estequiométrica que deberían guardar. El ligero exceso de cianuro tiene el objetivo de regular la reacción de disociación del complejo cobre-cianuro, aportando ione  $\text{Cu}^+$  a la solución en una concentración muy diluida. Esta concentración diluida está relacionada al potencial negativo de reducción del  $\text{Cu}^+$  (en el electrolito). Además, el ligero exceso de cianuro asegura la corrosión del ánodo de cobre electrolítico.

En la tabla 2.6 se muestra la concentración de los reactivos químicos, de las soluciones cianuradas, expresadas en gramos por litro.

Tabla 2.6 Composición química de las soluciones electrolíticas con cianuro, más comunes

Composición	Baja	Elevada
	concentración g.L <sup>-1</sup>	Concentración g.L <sup>-1</sup>
Cianuro de cobre	22.5	120
Cianuro de sodio	33.7	135
Carbonato de sodio	15	15
Hidróxido de sodio	15	30
Cobre	15.7	84.7
Cianuro libre	7.5	3.7
pH, colorimétrico	12-12.6	>13
Temperatura (°C)	32 - 43	78 – 82
Densidad de corriente A.dm <sup>-2</sup>	1 - 1.5	3 – 6
Agitación	Catódica o aire	Catódica o aire
Eficiencia catódica, %	30	100
Ánodo utilizado	Cobre electrolítico	Cobre electrolítico
Relación de área ánodo-cátodo	2:1	2:1
Filtración	Continua	Continua
Voltios	6	6
Usos	Fijador o depósitos delgados, 1.3 - 2.5 um	Depósitos gruesos o brillantes, 7,6 – 50.8 um

Fuente: (Kenneth & Pinkerton, 1975) (p. 283)

En la tabla 2.7, las concentraciones de las soluciones cianuradas, están en mol por litro.

Tabla 2.7 Composición química de soluciones con cianuro, en mol/L

Composición	Baja concentración		Elevada concentración	
	g.L <sup>-1</sup>	mol.L <sup>-1</sup>	g.L <sup>-1</sup>	mol.L <sup>-1</sup>
Cianuro de cobre	22.5	0.25	120	1.34
Cianuro de sodio	33.7	0.69	135	2.76
Carbonato de sodio	15	0.14	15	0.14
Hidróxido de sodio	Para pH		30	0.75
Cobre (I)	15.7	0.25	84.7	1.34
Cianuro libre	7.5	0.15	3.7	0.075

Fuente: (Kenneth & Pinkerton, 1975) (p. 283)

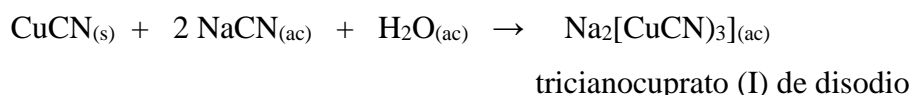
La preparación de la solución de cobreado alcalino con cianuro es relativamente sencillo. Se debe tener cuidado en utilizar los equipos de protección personal (EPP). Se procede disolviendo en agua los siguientes compuestos químicos: cianuro de cobre, cianuro de sodio, carbonato de sodio o hidróxido de sodio en agua cuyo volumen sea la mitad del volumen final deseado. Luego de la disolución, se agrega agua hasta completar el volumen final deseado. La disolución de cobreado alcalino con cianuro es incoloro, de olor característico, de densidad mayor que el agua, el cual depende de la concentración de los reactivos añadidos.

Se debe evitar el contacto de la solución de cobreado alcalino cianurado con cualquier ácido; porque se generaría cianuro de hidrógeno  $\text{HCN}_{(g)}$ , un gas incoloro y venenoso. Se debe evitar derrames en la mesa o suelo. Extremar las medidas de cuidado; para evitar contaminar el ambiente de trabajo.

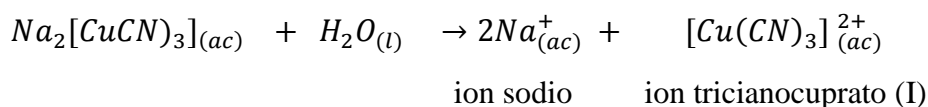
### 2.3.13 Reacciones durante la preparación del cobreado alcalino con cianuro

Las reacciones químicas que suceden durante la preparación del cobreado alcalino cianurado se dan según la siguiente secuencia:

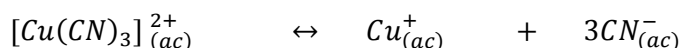
**1ro.** Formación el compuesto complejo de cobre, en medio acuoso:



**2do.** Disolución del compuesto complejo de cobre, en medio acuoso:



**3ro.** Disociación del ion tricianocuprato (I), en medio acuoso, forma un sistema de equilibrio iónico homogéneo:



Según (Dean, 2005) la constante para el sistema de equilibrio homogéneo:

$$\frac{[\text{Cu}_{(ac)}^+][\text{CN}_{(ac)}^-]^3}{[[\text{Cu}(\text{CN})_3]_{(ac)}^{2+}]} = 2.57 \times 10^{-29} \quad (2.23)$$

El sistema de equilibrio anterior obedece al principio de Le Chatelier-Braun, el cual establece “Cuando un sistema en equilibrio es perturbado por un cambio influyente en él; la dirección por la que el sistema vuelve al equilibrio es tal que se contrarresta el cambio” (Harris, 2015)

Cuando se prepara un electrolito de cobreado alcalino con cianurado, es común poner un exceso de cianuro de sodio; para forzar el equilibrio de la reacción de disociación del ion tricianoocuprato (I) hacia la izquierda; con el objetivo de tener menor concentración de iones  $\text{Cu}^+$  y regular el potencial de reducción del cobre (I) haciéndolo más negativo.

### 2.3.14 Estequiometria de formación del compuesto complejo tricianoocuprato (I) de disodio, en una solución de baja concentración

La combinación del cianuro cuproso y el cianuro de sodio, disueltos en agua, permite la formación del complejo tricianoocuprato (I) de disodio.

Las cantidades de cada compuesto químico, que se añaden, para obtener la reacción química, en relación molar, son las siguientes:

	$\text{CuCN}_{(\text{ac})}$	+ 2 $\text{NaCN}_{(\text{ac})}$	+ $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ac})}$	→	$\text{Na}_2[\text{CuCN}_3]_{(\text{ac})}$
Inicio:	0.25 M	0.69 M	suficiente		-----
Reaccionan:	0.25 M	0.50 M	suficiente		-----
Se forma:	-----	-----	-----		0,25 M
Queda en solución:	-----	0.19 M	suficiente		0,25 M

### 2.3.15 Estequiometria de formación del compuesto complejo tricianoocuprato (I) de disodio, en una solución de elevada concentración

Cuando se mezcla el cianuro cuproso y el cianuro de sodio y se forma el complejo, las cantidades añadidas de cada compuesto químico, en relación molar son las siguientes:

	$\text{CuCN}_{(\text{ac})}$	+ 2 $\text{NaCN}_{(\text{ac})}$	+ $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ac})}$	→	$\text{Na}_2[\text{CuCN}_3]_{(\text{ac})}$
Inicio:	1.34 M	2.76 M	suficiente		-----
Reaccionan:	1.34 M	2.68 M	suficiente		-----
Se forma:	-----	-----	-----		1.34 M
Queda en solución:	-----	0.08 M	suficiente		1.34 M

### OBSERVACIÓN

En la solución de baja concentración y en la de elevada concentración, existe un exceso de cianuro de sodio.

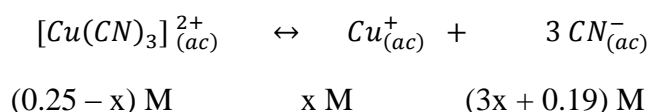
Las razones para tener un exceso de cianuro de sodio en toda solución de cobreado alcalino cianurado son:

- Un exceso de ion cianuro desplaza el equilibrio químico hacia la izquierda, de modo que disminuye la concentración del ion Cu (I) y este valor influye en el valor del potencial de reducción del ion, de acuerdo a la ecuación de Nernst.
- Un exceso de ion cianuro ayuda a corroer el ánodo de cobre electrolítico usado como parte del sistema de electrolisis.

La concentración del ion Cu (I) se puede calcular teóricamente a partir de las reacciones de disociación del ion complejo de cianuro, como se muestra en los siguientes párrafos.

### 2.3.16 Concentración de ion Cu (I) para electrolito de baja concentración

Considerando la reacción de la disociación del ion tricianocuprato(I):



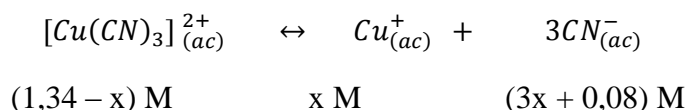
Según (Dean, 2005) la constante de equilibrio de disociación es  $2.57 \times 10^{-29}$ ; entonces, para el sistema puede calcularse la concentración del ion  $Cu^+$ , según:

$$\frac{(x)(3x + 0.19)^3}{(0.25 - x)} = 2.57 \times 10^{-29}$$

$$x = [Cu^+] = 9.37 \times 10^{-28} M$$

Siendo x la concentración del ion Cu (I).

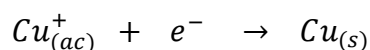
### 2.3.17 Concentración de ion Cu (I) para electrolito de elevada concentración



$$x = [Cu^+] = 6.72 \times 10^{-26} M$$

### 2.3.18 Cálculo de potencial de reducción del Ion cobre (I) en el electrolito con cianuro

El potencial teórico de reducción catódico, del ion Cu (I), en cada solución alcalina con cianuro, de acuerdo a la siguiente reacción:



Se puede calcular con la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - 0.059 \log \frac{1}{[Cu^+]}$$



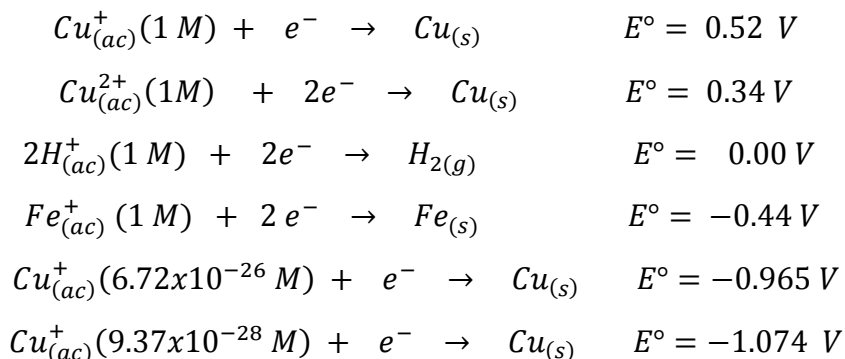
En la Tabla 2.8 se muestra las concentraciones de ion Cu (I) y su potencial de reducción, calculadas con la ecuación de Nernst, para las soluciones de cobreado con cianuro.

Tabla 2.8 Concentración y potenciales de reducción del Cu (I)

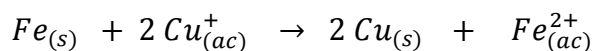
Tipo de solución alcalina cianurada	Concentración del ion $\text{Cu}^+$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	Potencial de reducción del ion $\text{Cu}^+$ (V), de acuerdo a la ecuación de Nernst
Baja concentración	$9.37 \times 10^{-28}$	-1.074
Elevada concentración	$6.72 \times 10^{-26}$	-0.965

Fuente: Elaboración propia.

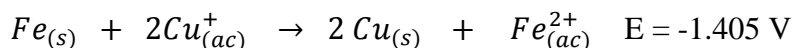
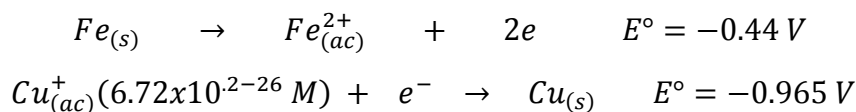
Al calcular los potenciales de reducción estándar; para el Cu (I), a concentraciones generadas por el compuesto complejo, y compararlos con los potenciales de Hierro, hidrógeno y cobre de la tabla 2.1, se tiene los siguientes valores:



Cuanto más baja la concentración del ion  $\text{Cu}_{(ac)}^+$  más negativo es el potencial de reducción del ion  $\text{Cu}^+$ , por tanto, más difícil de que ocurra la reacción de reducción del ion  $\text{Cu}^+$  cuando se pone en contacto con el metal Fe; tal como se representa en la siguiente ecuación química:



Analizando la reacción anterior, desde los potenciales de reducción-oxidación, se tiene:



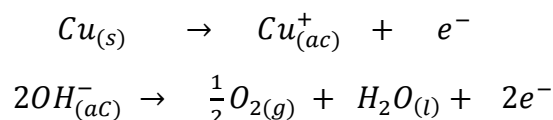
El potencial negativo para esta reacción ( $E = -1.405\text{ V}$ ) significa que es una reacción no espontánea.

A nivel experimental, cuando se pone en contacto un material ferroso con una solución de cobreado alcalino con cianuro, no existe una reacción química entre estas sustancias. Esta situación permite aplicar una corriente eléctrica continua, entre un ánodo de cobre y un cátodo ferroso (acero ASTM A36), para depositar cobre sobre él mediante el proceso electrolítico. Este es el principio de la aplicación de una primera capa de cobre sobre el acero ASTM A36; para luego seguir aplicando otros metales como cobre brillante, níquel, etc.

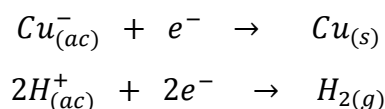
### 2.3.19 Reacciones durante la electrolisis del cobreado alcalino con cianuro

Durante la electrolisis de la solución de cobreado alcalino, suceden los siguientes fenómenos:

a) **Reacciones anódicas:**



b) **Reacciones catódicas:**



Durante la electrolisis del cobreado alcalino con cianuro, se corroe el ánodo de cobre electrolítico y pasa a la solución a estado de ion  $\text{Cu}^+$ ; también ocurre la producción de gas oxígeno; mientras en el cátodo, el ion  $\text{Cu}^+$  se reduce a cobre metálico y también se produce gas hidrógeno. Ambos gases emanan al ambiente.

En la electrolisis del cobreado alcalino con cianuro, se produce la liberación de los gases oxígeno e hidrógeno, debido a que se aplica un potencial de entre 3,0 a 6.0 voltios (Kenneth & Pinkerton, 1975).

La emanación de gases conlleva el arrastre de finas partículas de solución de cobreado alcalino con cianuro, contaminando el aire y tener la necesidad de utilizar los equipos de protección personal. En la figura 2.6 se muestra un equipo de electrolisis para soluciones de cobreado con cianuro.

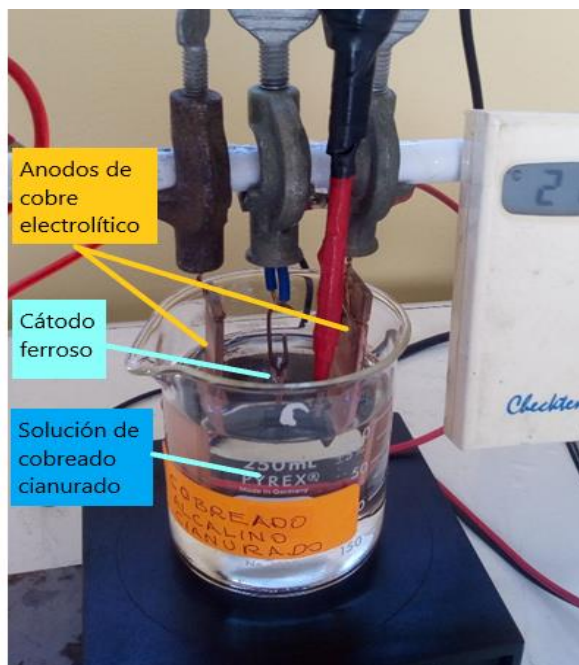


Figura 2.6 Electrolisis de una solución de cobre alcalino con cianuro, a nivel de laboratorio.

Fuente: Elaboración propia

### 2.3.20 Estudio de la electroquímica del complejo de cobre con ligando de ion trifosfato

Para elegir un sustituto del cianuro se ha adoptado los criterios que se muestran en la tabla 2.9

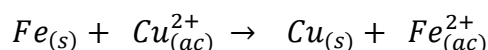
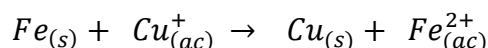
Tabla 2.9 Criterios e indicadores para elegir un ligando diferente al cianuro

Criterio aplicado	Justificación principal	Indicador
No tóxico	Teener una solución de menor riesgo operativo y poca o nula contaminación.	LD50 oral rata, (Merck, 2018)
Compuesto sólido	Los compuestos sólidos no presentan presión de vapor y por lo tanto se mantendrán en la solución electrolítica.	Temperatura de fusión.. (Merck, 2018)
Estabilidad química	Cuanto más estable el compuesto complejo, mayor duración del electrolito a través del tiempo-	La constante de formación. $K_f$ (Dean, 2005)
Solubilidad en agua	Un compuesto soluble permite preparar el electrolito iones $\text{Cu}^+$ o $\text{Cu}^{2+}$ en la solución.	En gramos por litro de solución. (Merck, 2018)

Fuente: Elaboración propia

### 2.3.21 Concentración mínima del ion cobre en la solución electrolítica; para evitar la reacción con el Fe, componente del material ferroso, con la solución electrolítica

Cuando se sumerge un material ferroso en una solución electrolítica de cobre (I) o cobre (II) puede ocurrir las reacciones químicas:



Siempre que las concentraciones de los iones Cu (I) o Cu (II) estén alrededor de 1,0 molar

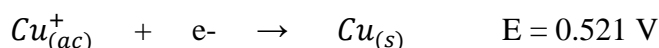
Surge la pregunta: ¿Cuál debería ser la concentración del ion  $Cu^{2+}$  o ion  $Cu^+$ , para evitar la reacción química de estos iones con el metal Fe del material ferroso?

A continuación, se ha realizado cálculos teóricos para hallar la concentración del ion cobre ( $Cu^+$  y  $Cu^{2+}$ ) que eviten la reacción con el metal Fe; para ello, ha sido necesario considerar que el potencial de reducción del ion  $Cu^+$  ó  $Cu^{2+}$  sea igual o menor a -0,44 voltios, que corresponde al potencial de reducción estándar del ion  $Fe^{2+}$ ; según la reacción:



#### a) Ion $Cu^+$

Para la reducción catódica:



Según la ecuación de Nernst, el potencial de reducción para esta semi reacción, estaría dado por:

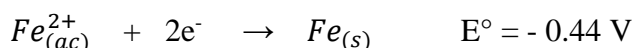
$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{1}{[Cu^+]}$$

$$-0.44 \text{ V} = 0.521 - \frac{0,059}{1} \log \frac{1}{[Cu^+]}$$

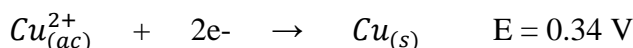
$$[Cu^+] = 5.15 \times 10^{-17} \text{ M} \quad (2.25)$$

#### b) Ion $Cu^{2+}$

Se busca que el potencial del ion  $Cu^{2+}$  sea igual o menor a -0.44 voltios que corresponde al potencial de reducción del ion  $Fe^{2+}$ ; según la reacción:



El potencial de reducción del ion  $Cu_{(ac)}^{2+}$  según la semi reacción:



Estaría dado por la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \ln \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

$$-0.44 \text{ V} = 0.34 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[Cu^{2+}]}$$

$$[Cu^{2+}] = 3.62 \times 10^{-27} \text{ M} \quad (2.26)$$

Entonces, para evitar la reacción del ion Cu (I) o ion Cu (II) con el metal Fe<sub>(s)</sub> las concentraciones mínimas teóricas que los iones respectivos, Cu<sup>+</sup> y Cu<sup>2+</sup>, deben tener son las que se muestran en la tabla 2.10

Tabla 2.10 Concentración de los iones de cobre para no reaccionar con Fe<sub>(s)</sub>

ION	Concentración molar
Cu <sup>+</sup>	5.15x10 <sup>-17</sup>
Cu <sup>2+</sup>	3.62x10 <sup>-27</sup>

Fuente: Elaboración propia

Para lograr concentraciones tan pequeñas, de los iones Cu<sup>+</sup> y Cu<sup>2+</sup>, se recurre al uso de los compuestos químicos que puedan aportar el ligando adecuado, formador de un complejo. Se ha extraído de (Dean, 2005) datos de ligando que forman compuestos complejos con el cobre, tanto inorgánicos como orgánicos; para el Cu<sup>+</sup> y Cu<sup>2+</sup>.

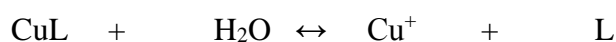
### 2.3.22 Cálculo teórico del valor de la constante de ionización del ion complejo de cobre

Para tener una solución con ion cobre [Cu<sup>+</sup>] = 5.17x10<sup>-17</sup> molar u otra solución con ion cobre [Cu<sup>2+</sup>] = 3.62x10<sup>-27</sup> molar; es necesario tener en cuenta las constantes de formación de los complejos de cobre (I) y Cu (II), respectivamente. También es necesario considerar cuántos ligando se unen al ion cobre (I) o cobre (II).

A continuación, se realizan cálculos para determinar el de las constantes de disociación de los complejos de cobre que permitirían tener, en disolución acuosa, las concentraciones de estos iones mencionados líneas arriba; Para ellos se ha asumido que el ion cobre (I) o ion cobre (II) pueden formar iones complejos de tipos: CuL; CuL<sub>2</sub>; CuL<sub>3</sub> y CuL<sub>4</sub>.

**a) Caso ion Cu<sup>+</sup>**

**a.1** Si el ion Cu<sup>+</sup> forma un complejo de la forma **CuL** y su concentración es C<sub>o</sub> molar, es necesario poner en la solución un exceso de concentración del ligando **L** y que sea **Z** molar; con el fin de forzar el equilibrio hacia la izquierda y tener menor concentración de ion Cu<sup>+</sup>:



En el equilibrio: (C<sub>o</sub> - 5.15 x10<sup>-17</sup>)      5.15x10<sup>-17</sup>      (5.15 x10<sup>-17</sup> + Z)

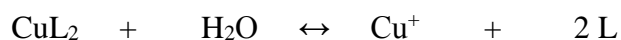
$$K_{dis} = \frac{[\text{Cu}^+][\text{L}]}{[\text{CuL}]}$$

$$K_{dis} = \frac{[5.15 \times 10^{-17}][5.15 \times 10^{-17} + Z]}{[C_o - 5.15 \times 10^{-17}]}$$

Si consideramos que C<sub>o</sub> y Z son 1.00 molar, se tendría:

$$K_{dis} = 5,15 \times 10^{-17}$$

**a.2** Si el ion Cu<sup>+</sup> forma un complejo de la forma CuL<sub>2</sub> y su concentración molar es C<sub>o</sub>, es necesario poner en la solución un exceso de concentración del ligando L y que sea **Z** molar; con el fin de forzar el equilibrio hacia la izquierda y tener menor concentración de ion Cu<sup>2+</sup>:



En el equilibrio: (C<sub>o</sub> - 5.15x10<sup>-17</sup>)      5.15x10<sup>-17</sup>      [2(5.15x10<sup>-17</sup>) + Z]

$$K_{dis} = \frac{[\text{Cu}^+][\text{L}]^2}{[\text{CuL}_2]}$$

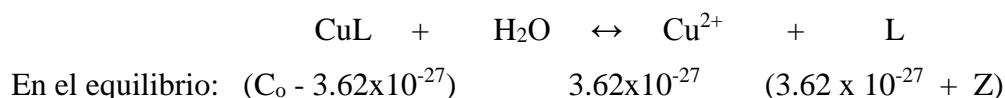
$$K_{dis} = \frac{[5.15 \times 10^{-17}][2(5.15 \times 10^{-17}) + Z]^2}{[C_o - 5.15 \times 10^{-17}]}$$

Si consideramos que C<sub>o</sub> y Z son 1.00 molar, se tendría:

$$K_{dis} = 5.15 \times 10^{-17}$$

**b) Caso ion  $\text{Cu}^{2+}$**

**b.1** Si el ion  $\text{Cu}^{2+}$  forma un complejo de la forma  $\text{CuL}$  y su concentración molar es  $C_o$ , es necesario poner en la solución un exceso de concentración del ligando L y que sea Z molar; con el fin de forzar el equilibrio hacia la izquierda y tener menor concentración de ion  $\text{Cu}^{2+}$ :



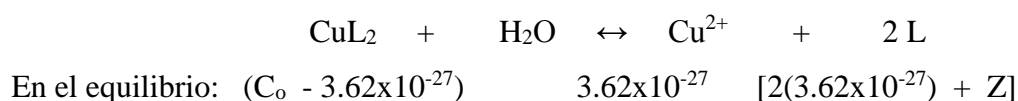
$$K_{dis} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}]}{[\text{CuL}]}$$

$$K_{dis} = \frac{[3.62 \times 10^{-27}][3.62 \times 10^{-27} + Z]}{[C_o - 3.62 \times 10^{-27}]}$$

Si consideramos que  $C_o$  y Z son 1.00 molar, se tendría:

$$K_{dis} = 3.62 \times 10^{-27}$$

**b.2** Si el ion  $\text{Cu}^{2+}$  forma un complejo de la forma  $\text{CuL}_2$  y su concentración molar es  $C_o$ , es necesario poner en la solución un exceso de concentración del ligando L y que sea Z molar; con el fin de forzar el equilibrio hacia la izquierda y tener menor concentración de ion  $\text{Cu}^{2+}$ :



$$K_{dis} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}]^2}{[\text{CuL}_2]}$$

$$K_{dis} = \frac{[3.62 \times 10^{-27}][2(3.62 \times 10^{-27}) + Z]^2}{[C_o - 3.62 \times 10^{-27}]}$$

Si consideramos que  $C_o$  y Z son 1.00 molar, se obtiene el valor de la constante de disociación que debería tener el compuesto complejo formado con el ion Cu (II):

$$K_{dis} = 3.62 \times 10^{-27}$$

**2.3.23 Concentración del Ion Complejo de Cobre**

En tabla 2.11 y tabla 2.12, se muestra los valores de las constantes de disociación de los complejos de cobre con un ligando L y en la tabla 2.13, se muestra los valores de las

constantes de formación que deberían tener los compuestos complejos de cobre (I) y cobre (II) para que no reaccionen con el acero A-36.

Tabla 2.11 Valores de las constantes de disociación del ion complejo de cobre,  $\text{Cu}^+$

Tipo de complejo	Conc. molar	Valor de $K_{\text{dis}}$	Tipo de complejo	Conc. molar	Valor de $K_{\text{dis}}$
CuL	1.0	$5.15 \times 10^{-17}$	CuL	0.1	$5.15 \times 10^{-17}$
CuL <sub>2</sub>	1.0	$5.15 \times 10^{-17}$	CuL <sub>2</sub>	0.1	$5.15 \times 10^{-17}$
CuL <sub>3</sub>	1.0	$5.15 \times 10^{-17}$	CuL <sub>3</sub>	0.1	$5.15 \times 10^{-17}$
CuL <sub>4</sub>	1.0	$5.15 \times 10^{-17}$	CuL <sub>4</sub>	0.1	$5.15 \times 10^{-17}$

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 2.12 Valores de las constantes de disociación del ion complejo de cobre,  $\text{Cu}^{2+}$

Tipo de complejo	Conc. molar	Valor de $K_{\text{dis}}$	Tipo de complejo	Conc. molar	Valor de $K_{\text{dis}}$
CuL	1.0	$3.62 \times 10^{-27}$	CuL	0.1	$3.62 \times 10^{-27}$
CuL <sub>2</sub>	1.0	$3.62 \times 10^{-27}$	CuL <sub>2</sub>	0.1	$3.62 \times 10^{-27}$
CuL <sub>3</sub>	1.0	$3.62 \times 10^{-27}$	CuL <sub>3</sub>	0.1	$3.62 \times 10^{-27}$
CuL <sub>4</sub>	1.0	$3.62 \times 10^{-27}$	CuL <sub>4</sub>	0.1	$3.62 \times 10^{-27}$

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 2.13 Valores teóricos de las constantes de disociación y formación de los compuestos complejos de cobre que no reaccionarían con el metal Fe

Tipo de ion cobre	Valor de la constante de disociación, $K_{\text{dis}}$	Valor de la constante de formación, $K_{\text{f}}$	$\text{p}K_{\text{f}}$ $\text{p}K_{\text{f}} = -\log K_{\text{f}}$
$\text{Cu}^+$	$5.15 \times 10^{-17}$	$1.94 \times 10^{16}$	16.28
$\text{Cu}^{2+}$	$3.62 \times 10^{-27}$	$2.76 \times 10^{26}$	26.44

Fuente: Elaboración propia.

De la tabla 2.13 se deduce que es necesario buscar compuestos químicos, inorgánicos u orgánicos, libre de cianuro, no tóxicos, que puedan formar compuestos complejos con el cobre, con valores igual o mayores a  $\text{p}K_{\text{f}} = 16,28$  (ion  $\text{Cu}^+$ ) y  $\text{p}K_{\text{f}} = 26,44$  (ion  $\text{Cu}^{2+}$ ).



De Tablas de (Dean, 2005) (5-80 hasta 5-99) se ha seleccionado cuatro compuestos químicos aportantes del ligando de formación de complejo con  $\text{Cu}^{2+}$ , en función de la disponibilidad de los reactivos químicos en el comercio. La propiedad de estos cuatro reactivos químicos, comparados con cianuro de sodio, se muestran en la tabla 2.14, siguiente.

Tabla 2.14 Propiedades principales de los reactivos químicos aportantes de ligando sin cianuro para iones cuproso y cúprico.

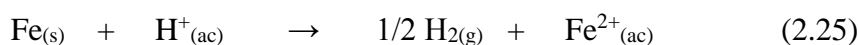
ION	Valor mínimo de $K_f$ que debería tener el complejo formado.	Compuesto químico aportante ligando	$K_f$ de complejo.	del compuesto.	Solubilidad en agua del compuesto químico.	Solubilidad en agua del complejo de cobre
$\text{Cu}^+$	16.28	Cianuro de sodio	$K_4 = 30.30$		A $10^\circ\text{C}$ 480 g/L	Muy soluble
$\text{Cu}^{2+}$	26.44	Citrato de sodio	$K_3 = 12.5$		Muy soluble	Soluble
$\text{Cu}^{2+}$	26.44	Hidróxido	$K_4 = 18.5$		Soluble en agua	Insoluble
$\text{Cu}^{2+}$	26.44	Tartrato e hidróxido	$K_3 = 19.6$		Soluble en agua	Soluble
$\text{Cu}^{2+}$	26.44	Trifosfato de pentasodio	$K_3 = 6.8$		Soluble en agua	Soluble

Fuente: Elaboración propia.

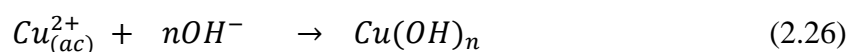
### 2.3.24 Influencia de pH

Es necesario que el pH de la solución electrolítica tenga un valor que impida la reacción del Fe con el electrolito; para ello, es posible realizar un cálculo teórico de los valores de pH que debería tener el electrolito, en base a las siguientes reacciones:

- a) Reacción de reducción de iones hidrógeno a gas hidrógeno por oxidación del metal hierro.



- b) Reacción de formación de especies iónicas o compuestos de hidróxido de cobre (I) o cobre (II)



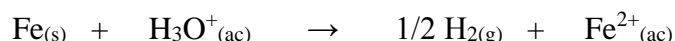
Siendo  $n = 2, 3, 4$

### 2.3.25 Reacción de reducción de iones hidrógeno a gas hidrógeno por oxidación del hierro

Es conocido que el potencial de reducción del ion hidrógeno, en función del pH, a 25 C, (Harris, 2015) está dado por:

$$E = - 0.059 \text{ pH}$$

Entonces a cierto pH (concentración de iones hidronio) es posible que ocurra la siguiente reacción:



Teniendo en cuenta que el potencial de reducción estándar de los iones hierro es:



Se puede calcular que el valor mínimo de pH que debería tener la solución es:

$$- 0.44 \text{ V} = - 0.059 \text{ pH}$$

$$\text{pH}_{\min} = 7.46$$

De acuerdo a este resultado, el pH de la solución electrolítica debería tener valores mayores a 7.46; con el fin de evitar la reacción del metal ferroso con los iones hidronio.

### 2.3.26 Reacción de formación complejos de cobre (I) y (II) con ligando hidróxido

Dado que el pH de la solución electrolítica debe ser, al menos, mayor a 7.46; es necesario conocer si a este pH, o mayores valores, los iones  $\text{Cu}^+_{(ac)}$  o  $\text{Cu}^{2+}_{(ac)}$  pueden formar especies iónicas o compuestos complejos de cobre con ligando hidróxido.

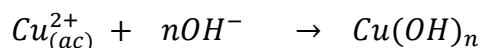
De Manual de Química (Dean, 2005) se ha obtenido datos de las constantes de formación de los complejos de cobre con ligando hidróxido y se muestran en la tabla 2.15.

Tabla 2.15 Valores de constantes acumulativas de formación de complejos

LIGANDO INORGANICO	Log K <sub>1</sub>	Log K <sub>2</sub>	Log K <sub>3</sub>	Log K <sub>4</sub>
Hidróxido: OH <sup>-</sup>				
Cu (I)				
Cu (II)	7.0	13.68	17.0	18.5

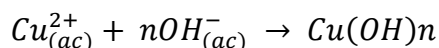
Fuente: (Dean, 2005) (p. 5-82)

Según la tabla 2.15, los datos la formación de especies iónicas o compuestos hidróxidos de cobre corresponden solo al ion  $\text{Cu}^{2+}$ ; entonces, según ello, la reacción de formación sería la siguiente:



Siendo  $n = 1, 2, 3, 4$

Se puede calcular el pH mínimo de formación del hidróxido de cobre:



x            nx

$$[\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^n = K_f$$

Así, si  $K_f = 10^7$  y asumiendo  $n=1$ , para el primer complejo formado:

$$[x][x]^1 = 10^7$$

$$x = [\text{OH}^-] = 3.16 \times 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 3.5$$

$$\text{y dado que } \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pH} = 10.5$$

Sucesivamente, para cada especie de complejo formado y su respectiva  $K_f$ , se calcula el pH de formación y los resultados se muestran en la tabla 2.16.

Tabla 2.16 Especies iónicas de complejos de cobre con ion hidróxido y el valor de pH a la que se forman

Ion	Especie	$K_f$	$K_{\text{dis}}$	Conc. molar	$[\text{OH}^-]$	pH
$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}(\text{OH})^+$	$10^7$	$10^{-7}$	1.0	$3.6 \times 10^{-4}$	10.5
				0,1	$10^{-4}$	10
	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$4.79 \times 10^{13}$	$2.09 \times 10^{-14}$	1.0	$3.4 \times 10^{-5}$	9.54
				0.1	$1.6 \times 10^{-5}$	9.20
	$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	$10^{17}$	$10^{-17}$	1.0	$7.4 \times 10^{-5}$	9.86
				0.1	$4.2 \times 10^{-5}$	9.67
	$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	$3.16 \times 10^{18}$	$3.16 \times 10^{-19}$	1.0	$6.6 \times 10^{-5}$	9.82
				0.1	$4.1 \times 10^{-5}$	9.61

Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo a los valores de pH, mostrados en la tabla 2.16, el pH de la solución electrolítica del complejo de cobre, con ligando no cianurado, no debería ser mayor de 9.2; para evitar la formación de complejos de cobre -  $(OH)_n$

### 2.3.27 Influencia de la temperatura

Si se tiene un sistema de equilibrio iónico de disociación de un compuesto complejo de cobre, de la forma:



Un aumento de temperatura del sistema favorecerá la disociación hacia la derecha y provoca un aumento de las concentraciones de iones cobre y éste afecta en el potencial de reducción catódica, haciéndolo más positivo. Por lo tanto, conviene que la temperatura del sistema de electrolisis sea igual a la del ambiente (25 °C).

## 2.4 Marco Conceptual:

**Compuesto tóxico** (Johll, 2015) Compuestos químicos que son peligrosos incluso en pequeñas cantidades (p. 385)

**Compuesto de coordinación.** (Harris, 2015) Es la combinación entre un ion metálico de transición (que contiene orbitales **d** vacíos) y una especie que aporta pares de electrones (ligandos) mediante una reacción de ácido y base de Lewis. El producto de la reacción se llama aducto y es el ion complejo. (p. 121)

**Constantes de Formación de compuestos complejos,  $K_f$ .** (Harris, 2015) Es la constante de equilibrio de la reacción de un ion metálico de transición con un ligando, también se denomina constante de estabilidad. (p.302)

**Densidad de Corriente.** (La Rosa Toro, 1994) Es la relación que mide la cantidad de intensidad de corriente (en amperios) por unidad de área del cátodo o ánodo y se denota con  $\rho_c$ . En electrólisis de recubrimientos metálicos, está relacionada a la velocidad de depósito metálico en el cátodo o disgregación de metal en el ánodo. (p.7)

**Electrolisis.** (Harris, 2015) Define que es un proceso químico en el que se fuerza a que tenga lugar una reacción en la dirección que no es espontánea, mediante una corriente eléctrica impuesta. (p.435)

**Ion complejo.** (Chang, 2021) Define que consiste, generalmente, de un ion metálico de transición rodeado de especies iónica o neutras, que aportan pares de electrones y forman enlace con los orbitales vacíos del ion metálico de transición. (p.883)

**Ligandos.** (Chang, 2021) Son las moléculas o iones que rodean al ion metálico, en un ion complejo. (p.883)

**Principio de Le Chatelier.** (Johll, 2015) Cuando se altera un sistema en equilibrio, el sistema buscará una manera de compensar la alteración y restablecer el equilibrio. (p-394).

**Veneno.** (Johll, 2015) Es cualquier compuesto químico que lesione o dañe un organismo vivo. (p. 385)

**Voltaje o Potencial de Celda.** (Harris, 2015) Define como el voltaje necesario para que pase corriente (iones) a través de la celda electrolítica. Y viene dado por la Ley de Ohm ( $V=IR$ ) donde I es la corriente o intensidad y R la resistencia de la celda. El voltaje aplicado a una celda de electrolisis debe ser lo suficientemente grande para vencer la resistencia de la celda. (p.437)

## **CAPITULO III**

### **METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN**

#### **3.1 Tipo, nivel y diseño de la investigación, población, muestra, técnicas e instrumentos para recoger información, técnicas de procedimiento de datos**

##### **3.1.1 Tipo, nivel y diseño de la investigación**

El presente trabajo de investigación es de tipo científica aplicada y se ha diseñado una secuencia que permite el logro de los objetivos propuestos:

- a) Reconocimiento de las variables dependientes y variables independientes.
- b) Preparación de probetas de material acero A36, que van ser utilizados en las pruebas experimentales.
- c) Revisión de las propiedades fisicoquímicas del compuesto trifosfato de pentasodio, como aportante del ligando ion trifosfato, para formar compuesto complejo con el cobre y reemplazar al ion cianuro,  $CN^-$ , respecto a:
  - i. Toxicidad
  - ii. Estabilidad química.
- d) Preparación de soluciones de complejo de cobre-trifosfato, a diferentes concentraciones y diferentes pH.
- e) Pruebas experimentales de electrolisis de las soluciones del complejo de cobre-trifosfato a diferentes concentraciones y pH; aplicando diferentes densidades de corriente y diferentes temperaturas sobre acero A36.
- f) Evaluación de los resultados de deposición electrolítica de cobre sobre material de acero A36 respecto a: color de metal, calidad de depósito, rendimiento catódico, micro dureza y adherencia y microestructura superficial.
- g) Análisis de los datos tomados y discusión de resultados.
- h) Conclusiones.

### 3.1.2 Población y muestra

En el diseño de los experimentos se ha decidido considerar los valores de las siguientes variables independientes para obtener las condiciones de operación:

- Concentración de  $\text{Cu}^{2+}$ : 0.1 M, 0.2 M y 0.3 M
- Concentración de ion trifosfato: 0.2, 0.3 y 0.4 M, para cada concentración de ion  $\text{Cu}^{2+}$
- pH: 7, 8, 9
- densidad de corriente: 0.75, 1.0 y 1.5 A/dm<sup>2</sup>
- Temperatura: 20 y 40 °C.

Realizando un cálculo de combinaciones de las variables independientes, se halla que es necesario realizar 162 pruebas experimentales sobre 162 probetas de acero A36.

### 3.1.3 Instrumentos para recoger información

- 01 Mufla de 0 a 250 °C,
- 01 Secador de aire
- 01 Balanza analítica, de 4 decimales, marca Boeco, ubicación Lab. 21 FIQT-UNI
- 01 Termostatizador de baño maría, marca GLF, ubicación Lab. 21
- 01 Conductímetro, marca SI Analytics. Ubicación Lab. 21
- 01 pHmetro marca Oakton, ubicación Lab. 21.
- 01 Agitador magnético, marca Hanna, ubicación Lab. 21.
- 01 Fuente de corriente continua programable, marca EXTECH, ubicación Lab. 21 FIQT-UNI
- 01 Transformador rectificador de corriente de 15 V y 20 A,
- 01 Equipo de baño maría
- 01 Multímetro marca
- 01 Electrodo de calomel saturado, marca Hach
- 100 Electrodo de 2.3 x 5.0 x 0.2 cm<sup>3</sup>, de acero A36, utilizados como cátodo.
- 02 electrodo de 2.0 x 5.0 x 0.2 cm<sup>3</sup>, de cobre electrolítico, utilizados como ánodo.
- 01 Bureta de vidrio de 100 mL
- 10 Vasos de ppdo. de 400 mL
- 10 Vasos de ppdo. de 100 mL
- 10 Vasos de ppdo. de 600 mL

10 Fiolas de 250 mL

10 Fiolas de 100 mL

30 Lijas Nro. 100, 600 y 1000; para el tratamiento mecánico de las muestras.



Figura 3.1 Balanza electrónica de 4 decimales

Fuente: Elaboración propia



Figura 3.2 Equipo de baño maría

Fuente: Elaboración propia





Figura 3.3 Mufla de secado de 25 °C a 250 °C

Fuente: Elaboración propia



Figura 3.4 Medidor de Conductividad

Fuente: Elaboración propia



Figura 3.5 Equipo pH-metro

Fuente: Elaboración propia



Figura 3.6 Fuente de corriente continua programable

Fuente: Elaboración propia



Figura 3.7 Agitador magnético

Fuente: Elaboración propia



Figura 3.8 Multímetro digital

Fuente: Elaboración propia



Figura 3.9 Secador de aire

Fuente: Elaboración propia



Figura 3.10 Sistema de electrodeposición, nivel laboratorio

Fuente: Elaboración propia

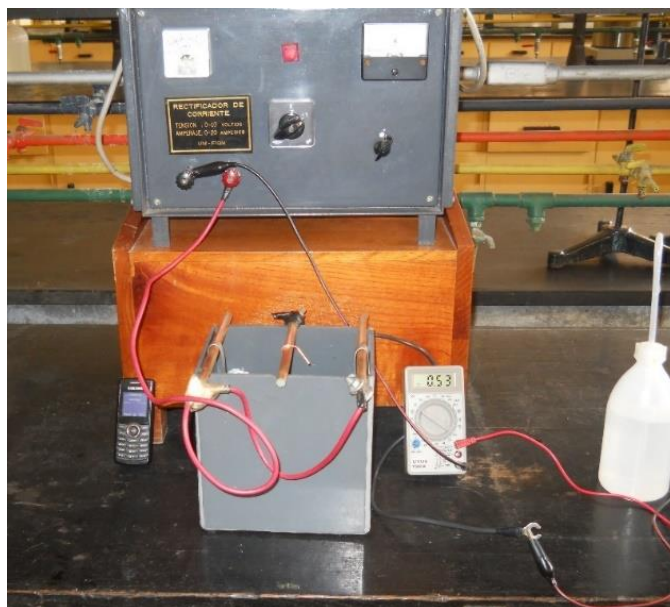


Figura 3.11 Transformador rectificador de corriente, nivel piloto

Fuente: Elaboración propia

### 3.1.4 Reactivos Químicos

Tabla 3.1 Relación de reactivos químicos utilizados en las pruebas experimentales

Nº	Nombre Reactivos Químicos	Fórmula	% Pureza	Marca
1.-	Trifosfato de pentasodio	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	99.8	Merck
2	Sulfato de cobre pentahidratado	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	99.8	J.T. Baker Chemical
3	Hidróxido de sodio	$\text{NaOH}$	99.8	May and Baker LTD DAGENHAM ENGLAND
4	Agua deionizada Conductiv. $k = 1,0 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\text{H}_2\text{O}$	99.99	Lab. Físicoquímica de la FIQT-UNI
5	Cobre electrolítico 99.99 %	$\text{Cu}$	99.99	Producido en Lab. 21 de la FIQT-UNI
6	Acero A36	$\text{Fe}$	ND	ferretería comercial.

Fuente: Elaboración propia.

### 3.2 Desarrollo experimental del trabajo de tesis

#### 3.2.1 Fabricación de las probetas de acero ASTM A36, a utilizarse en las pruebas experimentales

Se ha construido probetas de material acero ASTM A36 de las siguientes dimensiones: largo: 5 cm, ancho: 2.5 cm y espesor: 0.15 mm.

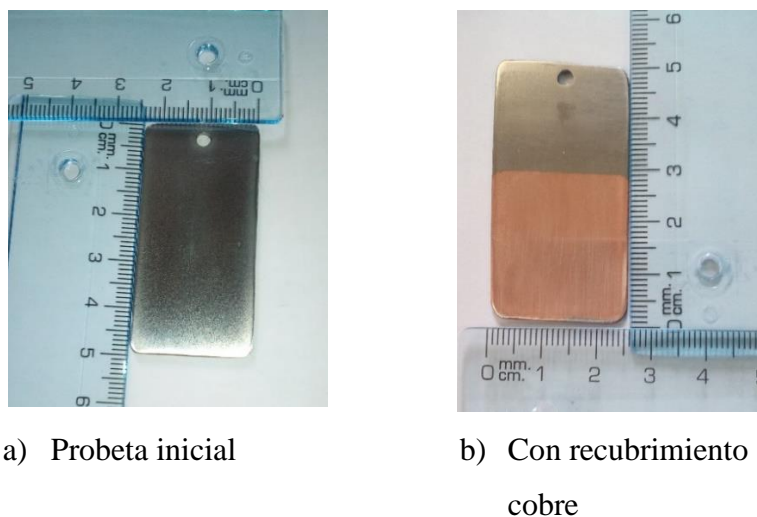


Figura 3.12 Dimensiones de probetas utilizadas en las pruebas

Fuente: Elaboración propia

El área de recubrimiento con cobre es:

$$\text{Área total} = 2 \times (2.8 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}) + 2 \times (0.15 \text{ cm} \times 2.8 \text{ cm}) + 0.15 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$$

$$\text{Área total de recubrimiento} = 15.215 \text{ cm}^2 = 0.152 \text{ dm}^2.$$

#### 3.2.2 Evaluación de las propiedades fisicoquímicas de los ligandos que pueden formar compuestos complejos con el cobre y permitan reemplazar al ligando cianuro

De (Dean, 2005) (p. 5-80 a 5-99) se ha obtenido las constantes de formación acumulativas para complejos con ligandos Inorgánicos y con ligantes orgánicos, entre los que se hallan compuestos complejos, de cobre (I) y cobre (II).

De tal información, se ha seleccionado al ion trifosfato, que presenta la factibilidad de formar complejos de cobre (II) y que se adquiere fácilmente en el comercio. En la tabla 3.2, se presentan algunas propiedades fisicoquímicas del trifosfato de pentasodio comparado con el del cianuro de sodio.

Tabla 3.2 Algunas propiedades del trifosfato de pentasodio y cianuro de sodio

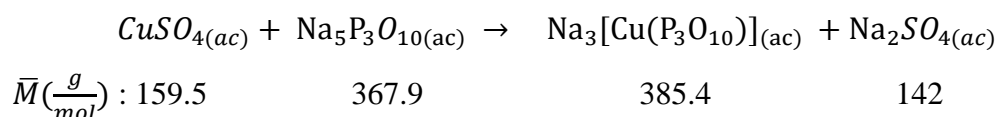
N°	Nombre Químico	Reactivo	Fórmula Química	Estado físico	Solubilidad 25° C, (g.L <sup>-1</sup> )	DL50 Oral rata (mg.kg <sup>-1</sup> )
1.-	Trifosfato de pentasodio		Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	sólido	150	3120
1	Cianuro de sodio		NaCN	sólido	370	4.7

Fuente (Merck, 2018)

Comparando el DL50 oral rata, el cianuro de sodio es altamente tóxico, respecto al trifosfato de pentasodio.

### 3.2.3 Formación de complejo de cobre con trifosfato de pentasodio

El ion Cu<sup>2+</sup> y el anión trifosfato, pueden formar un compuesto complejo a partir de la reacción química del sulfato de cobre y del trifosfato de pentasodio:



La relación molar del ion Cu<sup>2+</sup> y el anión trifosfato es de 1:1

### 3.2.4 Reacción de la solución de trifosfato-cobre (II) frente al acero A36

Se preparó electrolitos de complejos de cobre con los reactivos químicos presentados en la Tabla 3.1, a una concentración de 0.1 M, se ajustó el pH a rango básico (pH = 7, 8 y 9) y se realizaron pruebas de reactividad frente acero A-36; para ello, sumergiendo la probeta en cada solución, se esperó 5 min para ver algún cambio de color sobre la superficie de la probeta. La figura 3.13 muestra los resultados de tales pruebas.



a) Probeta, antes de sumergir en la solución de Cu-trifosfato



b) Probeta, después de sumergir, no presenta reacción con la solución de Cu-trifosfato

Figura 3.13 Probetas que muestran el antes y después de sumergirlos en solución de complejo

Fuente: Elaboración propia

### 3.2.5 Pruebas de estabilidad del complejo respecto al tiempo y a agentes externos

En esta parte del estudio, las soluciones de Cu (II)-trifosfato han sido expuestas a la acción de la luz solar, en fioas de 100 mL, de vidrio transparente, 4 horas diarias, durante cuatro semanas y se observó que la solución se mantiene estable, sin cambios que denoten una reacción química como: cambio de color de la solución, formación de precipitados o liberación de gases.

### 3.2.6 Pruebas experimentales de electrolisis de las soluciones de complejo de cobre seleccionado a diferentes concentraciones y pH; aplicando diferentes densidades de corriente y diferentes temperaturas

Se preparó diferentes soluciones de cobreado alcalino con trifosfato como ligando del  $\text{Cu}^{2+}$  bajo condiciones de concentración, pH, densidad de corriente y temperaturas que se muestran en las siguientes tablas: Tabla 3.3 Condiciones de operación con concentración de  $\text{Cu}^{2+} = 0.1$  Molar, Tabla 3.4 Condiciones de operación con concentración de  $\text{Cu}^{2+} = 0.2$  Molar y Tabla 3.5 Condiciones de operación con concentración de  $\text{Cu}^{2+} = 0.3$  Molar.

Tabla 3.3 Condiciones de operación con concentración de  $\text{Cu}^{2+} = 0.1$  Molar

[Cu <sup>2+</sup> ]	0.1 M								
[P <sup>3</sup> O <sub>10</sub> ] <sup>3-</sup>	0.2 M			0.3 M			0.4 M		
pH	7.0	8.0	9.0	7.0	8.0	9.0	7.0	8.0	9.0
$\rho_c$	0.75, 1.0, 1.5			0.75, 1.0, 1.5			0.75, 1.0, 1.5		
T(°C)	20, 40			20, 40			20, 40		
Tiempo	10 min			10 min			10 min		

Fuente: Elaboración propia

Tabla 3.4 Condiciones de operación con concentración de  $\text{Cu}^{2+} = 0.2$  Molar

[Cu <sup>2+</sup> ]	0.2 M								
[P <sup>3</sup> O <sub>10</sub> ] <sup>3-</sup>	0.3 M			0.4 M			0.5 M		
pH	7.0	8.0	9.0	7.0	8.0	9.0	7.0	8.0	9.0
$\rho_c$	0.75, 1.0, 1.5			0.75, 1.0, 1.5			0.75, 1.0, 1.5		
T(°C)	20, 40			20, 40			20, 40		
Tiempo	10 min			10 min			10 min		

Fuente: Elaboración propia



Tabla 3.5 Condiciones de operación con concentración de  $\text{Cu}^{2+} = 0.3$  Molar

$[\text{Cu}^{2+}]$	0.3 M								
$[\text{P}^3\text{O}_{10}]^{3-}$	0.4 M			0.5 M			0.6 M		
pH	7.0	8.0	9.0	7.0	8.0	9.0	7.0	8.0	9.0
$\rho_c$	0.75, 1.0, 1.5			0.75, 1.0, 1.5			0.75, 1.0, 1.5		
T(°C)	20, 40			20, 40			20, 40		
Tiempo	10 min			10 min			10 min		

Fuente: Elaboración propia

### 3.2.7 Datos e información que debe recogerse de la deposición electrolítica de cobre sobre acero ASTM A36

Al obtener la deposición electrolítica del cobre sobre acero ASTM A36, a partir de la solución de cobre-trifosfato, se debe evaluar las propiedades que caracterizan al cobre, siendo principalmente las siguientes:

- Color:** El cobre tiene un color rojizo característico. El color de depósito puede variar de acuerdo a las condiciones de operación.
- Calidad de depósito:** La calidad del depósito puede tener varios matices, dependen de las condiciones de operación. (Cabello Carusjulca, Humberto, 1992) ha resumido a cuatro tipos de depósitos, las cuales se han adaptado en la figura 3.14

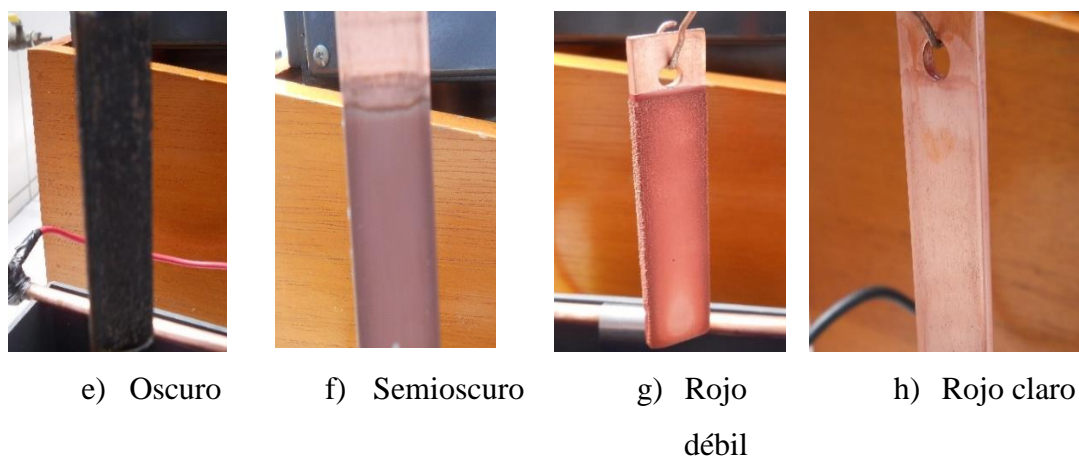


Figura 3.14 Cuadro comparativo de calidad de depósito de cobre electrolítico en medio alcalino.

Elaboración propia.

- c) **Rendimiento catódico:** El rendimiento catódico se mide de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\% \text{ de rend.} = \frac{m_{\text{experimental}}}{m_{\text{teórica}}} \times 100$$

Siendo:

$m_{\text{experimental}}$  = Valor de masa de cobre experimental.

$m_{\text{teórica}}$  = Valor de masa de cobre hallado con Ley de Faraday.

Para la evaluación del rendimiento catódico es necesario determinar la masa de cobre depositado sobre el cátodo ( $m_{\text{experimental}}$ ), en cada experimento; para ello, es necesario tomar datos de: la masa inicial de cátodo, la intensidad de corriente, el tiempo de electrolisis, luego la masa final posterior a la electrolisis.

Cada probeta, de acero ASTM A36, ha sido pulido, lavado con detergente, desengrasado con solvente alcohol, atacado con ácido de HCl al 5%, secado con aire caliente, antes de pesarlo y someterlo al proceso de electrodeposición.

Posterior al tiempo de deposición (10 min, 20 min y 40 min) se extrae la probeta de la celda electrolítica, se enjuaga con agua desionizada, se seca con aire caliente y se vuelve a pesar. Cada prueba se ha realizado por duplicado.

Para el pesaje de cada probeta, se ha utilizado una balanza electrónica, digital, de cuatro decimales.

- d) **Micro dureza y espesor:** Se ha obtenido valores de micro dureza Vickers, de cada probeta, para compararlos con el valor dado para el cobre en la Tabla 3.5. También se ha medido el espesor de algunos de ellos y se muestran en el anexo 2.1. Para determinar el valor de micro dureza y espesor de recubrimiento de cobre se ha contado con la colaboración del Laboratorio de Microscopía de la FIGMM-UNI.

- e) **Adherencia del cobre depositado sobre el material ferroso:** En esta prueba se tomó al azar, tres probetas con depósito de cobre, durante 10 min y se ha sometido a la prueba de doblado con tenazas. Al doblar la probeta, es posible que el depósito de cobre se desprenda de la superficie del material ferroso, todo depende de la calidad de adherencia y de las condiciones de operación. Esta operación se realizó en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la FIQT.UNI.
- f) **Composición química y tamaño de grano de cobre electro depositado:** Mediante análisis de microscopía electrónica de la Facultad de Ciencias. UNI, se determinó los metales presentes en el depósito de cobre sobre el material ferroso. También se visualizó el tamaño de grano del cobre depositado mediante electrolisis con una solución libre de cianuro; para compararlo con el depósito a partir de una solución con cianuro. Para las pruebas de microscopía electrónica se han preparado 02 probetas de acero ASTM A36, con cobre libre de cianuro y 02 probetas de acero ASTM A36, con cobre con cianuro. Las dimensiones de estas probetas son de 2,0 cm x 0,5 cm x 1,5 mm de espesor. En la figura 3.15, en (a) se muestra las dimensiones de una probeta recubierta utilizada para el análisis por microscopía electrónica y en (b) se muestra una probeta sin recubrimiento al lado de otra con recubrimiento; utilizados para el análisis por microscopía electrónica.



a) Dimensiones de probeta para microscopía electrónica



b) Probeta sin y con recubrimiento de cobre

Figura 3.15 Probetas construidas y recubiertas con cobre, para análisis por microscopía electrónica.

Fuente: Elaboración propia

### Experimento Nro.1: Preparación de complejos de ion $\text{Cu}^{2+}$ con ion trifosfato

#### Procedimiento:

- En base a la estequiometria, se ha preparado soluciones 0.1 M del correspondiente complejo, mezclando solución de  $\text{CuSO}_4$  0,1 M y soluciones de trifosfato de pentasodio en concentraciones que guardan relación con la del sulfato de cobre, según las relaciones mencionadas en las tablas nro. 3.3, 3.4 y 3.5.
- Luego de mezclar las soluciones correspondientes y obtener el complejo se dejó durante una hora, a 25 °C, para luego obtener información acerca de su solubilidad.

Tabla 3.6 Resultados de la reacción de los iones cobre proveniente del complejo de cobre con el acero ASTM A36

Reacción de $\text{Cu}^{2+}$ Con	Complejo que se forma	Observación efectuada al momento de formar la solución	pH	Reacción con metal ferroso
Trifosfato de pentasodio	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	Formación de compuesto soluble en agua	8.0	Negativo

Fuente: Elaboración propia

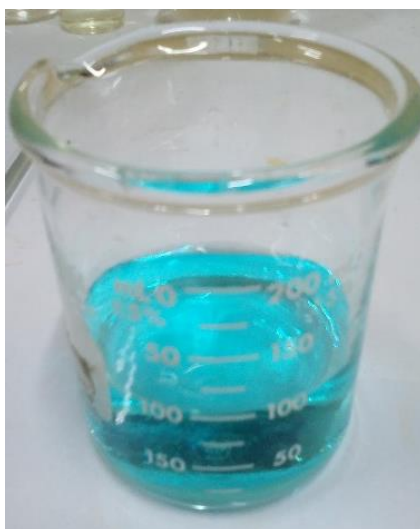


Figura 3.16 Solución de  $\text{Cu}^{2+}$  con ligando anión trifosfato

Fuente: Elaboración propia

## Experimento Nro. 2: Preparación de soluciones del complejo de cobre Cu (II)-trifosfato, $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{P}_3\text{O}_{10})]$

### Procedimiento. -

- Se ha preparado, a 20 °C, soluciones de complejos de  $\text{Cu}^{2+}$  con ligando de trifosfato, para formar el complejo  $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{P}_3\text{O}_{10})]$ .
- En un primer caso la concentración de ion cobre es 0.1 M; y del ion trifosfato es de 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 M. (Tabla 3.7)
- En un segundo caso, la concentración de ion cobre es 0.2 M; y del ion trifosfato es de 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 M. (Tabla 3.8)
- En un tercer caso, la concentración de ion cobre es 0.3 M; y del ion trifosfato es de 0.3, 0.4, 0.5 y 0.6 M. (Tabla 3.9)

Tabla 3.7 Soluciones de ion  $\text{Cu}^{2+}$ , 0.1 M, e iones de trifosfato, a 20 °C

Nro	$[\text{Cu}^{2+}]$	volumen (mL)	$[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{3-}$	Conductividad		Apariencia de solución	Reacción con Fe
				k ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	pH(*)		
1	0.1	200	0.1	51.0	8	Ppdo. blanco	negativo
2	0.1	200	0.2	60.5	8	Azul intenso	negativo
3	0.1	200	0.3	75.7	8	Azul intenso	negativo
4	0.1	200	0.4	80.4	8	Azul intenso	negativo

(\*) pH ajustado con adición de gotas de NaOH 4.0 M

Fuente: Elaboración propia

Tabla 3.8 Soluciones de ion  $\text{Cu}^{2+}$ , 0.2 M, e iones de trifosfato, a 20 °C

Nro	$[\text{Cu}^{2+}]$	volumen (mL)	$[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{3-}$	Conductividad		Apariencia de solución	Reacción con Fe
				k ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	pH(*)		
1	0.2	200	0.2	72.8	8	Ppdo. blanco	Negativo
2	0.2	200	0.3	80.3	8	Ppdo. blanco	Negativo
3	0.2	200	0.4	85.5	8	Ppdo. blanco	Negativo
4	0.2	200	0.4	89.7	8	Ppdo. blanco	Negativo

(\*) pH ajustado con adición de gotas de NaOH 4.0 M

Fuente: Elaboración propia

Tabla 3.9 Soluciones de ion  $\text{Cu}^{2+}$ , 0.3 M, e iones de trifosfato, a 20 °C

Nro	$[\text{Cu}^{2+}]$	volumen (mL)	$[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{3-}$	Conductividad		Apariencia de solución	Reacción con Fe
				k	pH(*)		
1	0.3	200	0.3	80.4	8	Ppdo. blanco	Negativo
2	0.3	200	0.4	85.6	8	Ppdo. blanco	Negativo
3	0.3	200	0.5	90.4	8	Ppdo. blanco	Negativo
4	0.3	200	0.6	95.4	8	Ppdo. blanco	Negativo

(\*) pH ajustado con adición de gotas de NaOH 4.0 M

Fuente: Elaboración propia

Las soluciones de la tabla 3.8 y tabla 3.9 se descartaron, para preparar soluciones de cobreado alcalino, por presentar un sólido blanco insoluble en agua, lo que indica que el complejo cobre (II)-trifosfato es insoluble en trifostato 0.2 M.

#### **Experimento Nro. 5. Electrolisis de soluciones del complejo de cobre Cu (II)-trifosfato, $\text{Na}_3[\text{Cu}(\text{P}_3\text{O}_{10})]$ para depositar cobre sobre materiales acero ASTM A36.**

Se realizó pruebas de deposición electrolítica de cobre, sobre acero ASTM A36, con las tres últimas soluciones de la Tabla 3.7 Soluciones de ion  $\text{Cu}^{2+}$ , 0.1 M, e iones de trifosfato, a 20 °C, siendo la concentración de ion  $\text{Cu}^{2+}$  0.1 M y la del ion trifosfato son 0.2 M, 0.3 M y 0.4 M y se estabilizó el pH a valores de 7.0, 8.0 y 9.0; dando lugar a la preparación de una serie de 9 soluciones.



Figura 3.17 Serie de nueve soluciones de cobre-trifosfato

Fuente: Elaboración propia

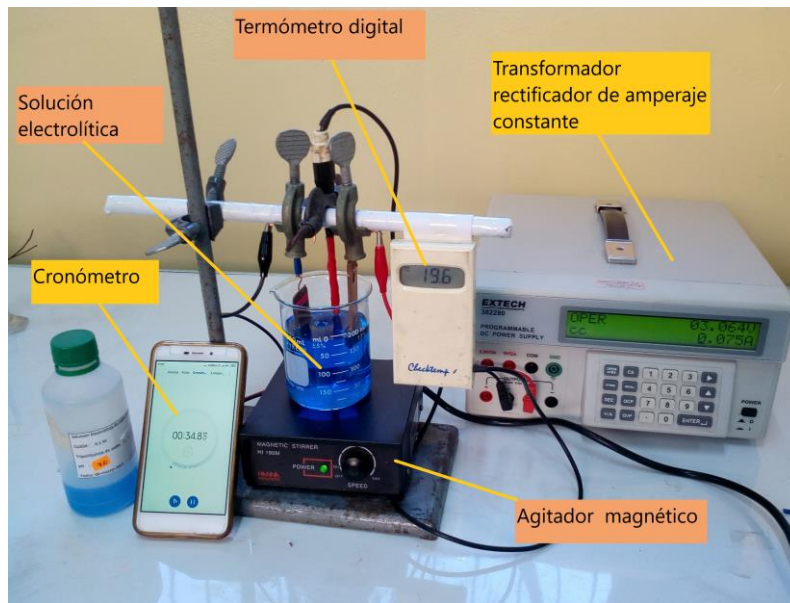


Figura 3.18 Vista de equipo completo utilizado para la electrolisis de las soluciones de cobreado alcalino

Fuente: Elaboración propia

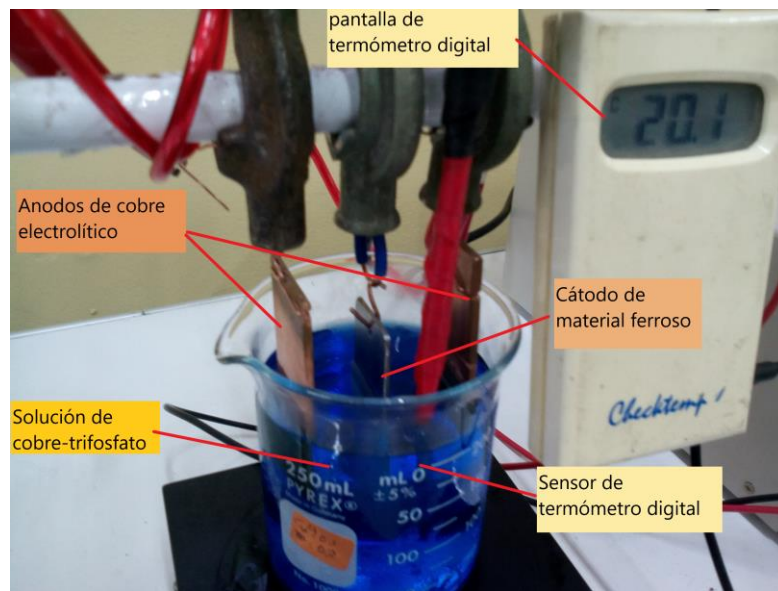


Figura 3.19 Detalles de la celda electrolítica de nivel laboratorio para deposición de cobre desde una solución de cobre- trifosfato.

Fuente: Elaboración propia

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN

#### 4.1 Presentación de resultados de la investigación

Las probetas de acero ASTM A36, cubiertas con cobre, productos de las electrolisis de las soluciones de Cu (II)-ion trifosfato, a diferentes temperaturas y densidad de corriente; para tiempos de 10 min, se muestran en las siguientes figuras:

Figura 4.1 Probetas cubiertas con cobre electrolítico, 20 °C,  $\rho_c = 0,75$  A/dm<sup>2</sup>;

Figura 4.2 Probetas cubiertas con cobre electrolítico, 20 °C,  $\rho_c = 1,0$  A/dm<sup>2</sup> ;

Figura 4.3 Probetas cubiertas con cobre electrolítico, 20 °C,  $\rho_c = 1,5$  A/dm<sup>2</sup>

Figura 4.4 Probetas cubiertas con cobre electrolítico, 40 °C,  $\rho_c = 0,75$  A/dm<sup>2</sup> ;

Figura 4.5 Probetas cubiertas con cobre electrolítico, 40 °C,  $\rho_c = 1.0$  A/dm<sup>2</sup> ; y

Figura 4.6 Probetas cubiertas con cobre electrolítico, 40 °C,  $\rho_c = 1,5$  A/dm<sup>2</sup>

En la figura 4.1 se muestra las fotografías del depósito de cobre sobre acero ASTM A36; tomados por microscopía electrónica. Las fotografías de la columna izquierda muestran los granos de cobre depositado a partir de una solución de Cu (II)-ion trifosfato (pH= 8.0, t = 20 °C y  $\rho_c = 1,5$  A/dm<sup>2</sup>); mientras que la columna derecha muestra los granos de cobre depositados a partir de una solución de Cu (I)-cianuro (pH = 10, t = 20 °C y  $\rho_c = 1,5$  A/dm<sup>2</sup>). También se muestra el tamaño y forma de los granos electro depositado en diferentes rangos de micrómetros, donde se aprecia que los granos de la solución de Cu (II)-ion trifosfato son alargados; mientras que los de la solución de Cu (I)-cianuro son redondeados.

Desde la figura 4.7 hasta la figura 4.12 se muestran gráficos de la masa experimental depositada en solución de 0.1 M CuSO<sub>4</sub>, y diferentes concentraciones de trifosfato de pentasodio a T= 40 °C; para tiempos de 10 minutos.



Desde la Figura 4.13 hasta la Figura 4.18, se muestran gráficos de la masa teórica en solución de 0.1 M  $\text{CuSO}_4$ , y diferentes concentraciones de trifosfato de pentasodio,  $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ ; para tiempos de 10 minutos, con el objetivo de comparar con las masas experimentales dados en las figuras 4.7 al 4.12.

En el anexo 2.1, se muestra resultado de pruebas experimentales llevados a cabo en condiciones diferentes, poniendo como parámetro de control la densidad de corriente, pH, temperatura, voltaje y tiempo. Los valores de estos parámetros se han tomado de acuerdo al diseño experimental mostrados en las tablas 3.3; 3.4 y 3.5.

**RESULTADOS DE PRUEBAS EXPERIMENTALES**










t = 10 min		$\rho_c = 0.75 \text{ A/dm}^2$		pH = 7		Fecha: 15-08-2019	
	Cód: 31A13		Cód: 31B13		Cód: 31C13		
	$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		
	$M_{TP} = 0.2 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.3 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.4 \text{ M}$		
	$T = 18.2 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 18.2 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 18.2 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$I = 0.105 \text{ A}$		$I = 0.105 \text{ A}$		$I = 0.105 \text{ A}$		
	$V = 02.922 \text{ V}$		$V = 01.677 \text{ V}$		$V = 02.724 \text{ V}$		
	$m_i = 14.9158 \text{ g}$		$m_i = 14.6734 \text{ g}$		$m_i = 14.7130 \text{ g}$		
	$m_f = 14.9319 \text{ g}$		$m_f = 14.6913 \text{ g}$		$m_f = 14.7311 \text{ g}$		
t = 10 min		$\rho_c = 0.75 \text{ A/dm}^2$		pH = 8		Fecha: 15-08-2019	
	Cód: 11A13		Cód: 11B13		Cód: 11C13		
	$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		
	$M_{TP} = 0.2 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.3 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.4 \text{ M}$		
	$T = 18.4 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 18.5 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 19 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$I = 0.105 \text{ A}$		$I = 0.105 \text{ A}$		$I = 0.105 \text{ A}$		
	$V = 02.938 \text{ V}$		$V = 02.022 \text{ V}$		$V = 01.769 \text{ V}$		
	$m_i = 14.5931 \text{ g}$		$m_i = 14.4916 \text{ g}$		$m_i = 14.9629 \text{ g}$		
	$m_f = 14.6113 \text{ g}$		$m_f = 14.5096 \text{ g}$		$m_f = 14.9825 \text{ g}$		
t = 10 min		$\rho_c = 0.75 \text{ A/dm}^2$		pH = 9		Fecha: 16-08-2019	
	Cód: 21A13		Cód: 21B13		Cód: 21C13		
	$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		
	$M_{TP} = 0.2 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.3 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.4 \text{ M}$		
	$T = 19.7 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 19.6 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 19.6 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$I = 0.105 \text{ A}$		$I = 0.105 \text{ A}$		$I = 0.105 \text{ A}$		
	$V = 02.941 \text{ V}$		$V = 01.788 \text{ V}$		$V = 01.404 \text{ V}$		
	$m_i = 14.4108 \text{ g}$		$m_i = 14.2101 \text{ g}$		$m_i = 14.8012 \text{ g}$		
	$m_f = 14.4233 \text{ g}$		$m_f = 14.2289 \text{ g}$		$m_f = 14.8201 \text{ g}$		

Figura 4.1 Probetas cubiertas con cobre electrolítico, 20 °C,  $\rho_c = 0,75 \text{ A/dm}^2$

Fuente: Elaboración propia

**RESULTADOS DE PRUEBAS EXPERIMENTALES**

t = 10 min		$\rho_c = 1 \text{ A/dm}^2$	pH = 7		Fecha: 17-08-2019
	Cód: 31A11		Cód: 31B11		Cód: 31C11
	$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$
	$M_{TP} = 0.2 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.3 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.4 \text{ M}$
	$T = 20.9 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 20.7 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 21.1 \text{ }^\circ\text{C}$
	$I = 0.14 \text{ A}$		$I = 0.14 \text{ A}$		$I = 0.14 \text{ A}$
	$V = 02.930 \text{ V}$		$V = 01.565 \text{ V}$		$V = 02.594 \text{ V}$
	$m_i = 15.2287 \text{ g}$		$m_i = 15.2317 \text{ g}$		$m_i = 14.9955 \text{ g}$
	$m_f = 15.2488 \text{ g}$		$m_f = 15.2547 \text{ g}$		$m_f = 15.0160 \text{ g}$
t = 10 min		$\rho_c = 1 \text{ A/dm}^2$	pH = 8		Fecha: 17-08-2019
	Cód: 11A11		Cód: 11B11		Cód: 11C11
	$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$
	$M_{TP} = 0.2 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.3 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.4 \text{ M}$
	$T = 20.2 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 20.2 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 20.8 \text{ }^\circ\text{C}$
	$I = 0.14 \text{ A}$		$I = 0.14 \text{ A}$		$I = 0.14 \text{ A}$
	$V = 02.732 \text{ V}$		$V = 03.143 \text{ V}$		$V = 01.737 \text{ V}$
	$m_i = 14.5464 \text{ g}$		$m_i = 14.4409 \text{ g}$		$m_i = 15.4874 \text{ g}$
	$m_f = 14.5728 \text{ g}$		$m_f = 14.4617 \text{ g}$		$m_f = 15.5083 \text{ g}$
t = 10 min		$\rho_c = 1 \text{ A/dm}^2$	pH = 9		Fecha: 17-08-2019
	Cód: 21A11		Cód: 21B11		Cód: 21C11
	$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$
	$M_{TP} = 0.2 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.3 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.4 \text{ M}$
	$T = 21.2 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 21.3 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 21.8 \text{ }^\circ\text{C}$
	$I = 0.14 \text{ A}$		$I = 0.14 \text{ A}$		$I = 0.14 \text{ A}$
	$V = 02.916 \text{ V}$		$V = 01.888 \text{ V}$		$V = 01.465 \text{ V}$
	$m_i = 14.7921 \text{ g}$		$m_i = 14.8846 \text{ g}$		$m_i = 14.5032 \text{ g}$
	$m_f = 14.8133 \text{ g}$		$m_f = 14.9087 \text{ g}$		$m_f = 14.5390 \text{ g}$

Figura 4.2 Probetas cubiertas con cobre electrolítico, 20 °C,  $\rho_c = 1,0 \text{ A/dm}^2$

Fuente: Elaboración propia

**RESULTADOS DE PRUEBAS EXPERIMENTALES**













t = 10 min		$\rho_c = 1.5 \text{ A/dm}^2$		pH = 7		Fecha: 24-08-2019	
	Cód: 31A14		Cód: 31B14		Cód: 31C14		Cód: 31C14
	$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		
	$M_{TP} = 0.2 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.3 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.4 \text{ M}$		
	$T = 20.5 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 21.3 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 21.3 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$I = 0.21 \text{ A}$		$I = 0.21 \text{ A}$		$I = 0.21 \text{ A}$		
	$V = 03.512 \text{ V}$		$V = 03.318 \text{ V}$		$V = 03.039 \text{ V}$		
	$m_i = 14.7218 \text{ g}$		$m_i = 14.3022 \text{ g}$		$m_i = 14.9237 \text{ g}$		
$m_f = 14.7400 \text{ g}$	$m_f = 14.3231 \text{ g}$	$m_f = 14.9465 \text{ g}$					
<hr/>							
t = 10 min		$\rho_c = 1.5 \text{ A/dm}^2$		pH = 8		Fecha: 24-08-2019	
	Cód: 11A14		Cód: 11B14		Cód: 11C14		Cód: 11C14
	$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		
	$M_{TP} = 0.2 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.3 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.4 \text{ M}$		
	$T = 20.9 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 21.3 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 20.6 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$I = 0.21 \text{ A}$		$I = 0.21 \text{ A}$		$I = 0.21 \text{ A}$		
	$V = 03.313 \text{ V}$		$V = 03.147 \text{ V}$		$V = 03.075 \text{ V}$		
	$m_i = 15.6175 \text{ g}$		$m_i = 15.0260 \text{ g}$		$m_i = 14.4799 \text{ g}$		
$m_f = 15.6444 \text{ g}$	$m_f = 15.0528 \text{ g}$	$m_f = 14.5033 \text{ g}$					
<hr/>							
t = 10 min		$\rho_c = 1.5 \text{ A/dm}^2$		pH = 9		Fecha: 26-08-2019	
	Cód: 21A14		Cód: 21B14		Cód: 21C14		Cód: 21C14
	$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		
	$M_{TP} = 0.2 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.3 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.4 \text{ M}$		
	$T = 21.5 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 21.2 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 21.1 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$I = 0.21 \text{ A}$		$I = 0.105 \text{ A}$		$I = 0.21 \text{ A}$		
	$V = 03.357 \text{ V}$		$V = 03.172 \text{ V}$		$V = 03.183 \text{ V}$		
	$m_i = 15.2538 \text{ g}$		$m_i = 14.9220 \text{ g}$		$m_i = 14.6608 \text{ g}$		
$m_f = 15.2743 \text{ g}$	$m_i = 14.9460 \text{ g}$	$m_f = 14.6803 \text{ g}$					

Figura 4.3 Probetas cubiertas con cobre electrolítico,  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho_c = 1.5 \text{ A/dm}^2$

Fuente: Elaboración propia

**RESULTADOS DE PRUEBAS EXPERIMENTALES**



t = 10 min		$\rho_c = 0.75 \text{ A/dm}^2$		pH = 7		Fecha: 21-08-2019	
	Cód: 31A33		Cód: 31B33		Cód: 31C33		
	$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		
	$M_{TP} = 0.2 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.3 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.4 \text{ M}$		
	$T = 39.6 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 40.5 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 40.1 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$I = 0.105 \text{ A}$		$I = 0.105 \text{ A}$		$I = 0.105 \text{ A}$		
	$V = 01.608 \text{ V}$		$V = 00.881 \text{ V}$		$V = 00.724 \text{ V}$		
	$m_i = 15.1952 \text{ g}$		$m_i = 14.3065 \text{ g}$		$m_i = 14.6530 \text{ g}$		
$m_f = 15.2145 \text{ g}$	$m_f = 14.3267 \text{ g}$	$m_f = 14.6718 \text{ g}$					
t = 10 min		$\rho_c = 0.75 \text{ A/dm}^2$		pH = 8		Fecha: 21-08-2019	
	Cód: 11A33		Cód: 11B33		Cód: 11C33		
	$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		
	$M_{TP} = 0.2 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.3 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.4 \text{ M}$		
	$T = 39.6 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 40.7 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 41.6 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$I = 0.105 \text{ A}$		$I = 0.105 \text{ A}$		$I = 0.105 \text{ A}$		
	$V = 02.529 \text{ V}$		$V = 01.209 \text{ V}$		$V = 00.803 \text{ V}$		
	$m_i = 14.0762 \text{ g}$		$m_i = 14.2741 \text{ g}$		$m_i = 14.4727 \text{ g}$		
$m_f = 14.0969 \text{ g}$	$m_f = 14.2932 \text{ g}$	$m_f = 14.4892 \text{ g}$					
t = 10 min		$\rho_c = 0.75 \text{ A/dm}^2$		pH = 9		Fecha: 21-08-2019	
	Cód: 21A33		Cód: 21B33		Cód: 21C33		
	$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		
	$M_{TP} = 0.2 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.3 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.4 \text{ M}$		
	$T = 41.9 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 40.3 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 40.1 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$I = 0.105 \text{ A}$		$I = 0.105 \text{ A}$		$I = 0.105 \text{ A}$		
	$V = 01.624 \text{ V}$		$V = 01.420 \text{ V}$		$V = 00.884 \text{ V}$		
	$m_i = 14.9359 \text{ g}$		$m_i = 13.3957 \text{ g}$		$m_i = 14.5951 \text{ g}$		
$m_f = 14.9553 \text{ g}$	$m_f = 13.4151 \text{ g}$	$m_f = 14.6144 \text{ g}$					

Figura 4.4 Probetas cubiertas con cobre electrolítico,  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho_c = 0,75 \text{ A/dm}^2$

Fuente: Elaboración propia

**RESULTADOS DE PRUEBAS EXPERIMENTALES**






t = 10 min		$\rho_c = 1 \text{ A/dm}^2$	pH = 7		Fecha: 24-08-2019
	Cód: 31A31		Cód: 31B31		Cód: 31C31
	$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$
	$M_{TP} = 0.2 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.3 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.4 \text{ M}$
	$T = 40.1 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 40.1 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 40.0 \text{ }^\circ\text{C}$
	$I = 0.14 \text{ A}$		$I = 0.14 \text{ A}$		$I = 0.14 \text{ A}$
	$V = 01.378 \text{ V}$		$V = 01.265 \text{ V}$		$V = 01.152 \text{ V}$
	$m_i = 14.6188 \text{ g}$		$m_i = 14.5100 \text{ g}$		$m_i = 14.4424 \text{ g}$
$m_f = 14.6453 \text{ g}$	$m_f = 14.5367 \text{ g}$	$m_f = 14.4694 \text{ g}$			
t = 10 min		$\rho_c = 1 \text{ A/dm}^2$	pH = 8		Fecha: 24-08-2019
	Cód: 11A31		Cód: 11B31		Cód: 11C13
	$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$
	$M_{TP} = 0.2 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.3 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.4 \text{ M}$
	$T = 40.3 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 40.1 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 40.5 \text{ }^\circ\text{C}$
	$I = 0.14 \text{ A}$		$I = 0.14 \text{ A}$		$I = 0.14 \text{ A}$
	$V = 01.682 \text{ V}$		$V = 01.335 \text{ V}$		$V = 01.225 \text{ V}$
	$m_i = 14.6305 \text{ g}$		$m_i = 15.0932 \text{ g}$		$m_i = 15.4164 \text{ g}$
$m_f = 14.6570 \text{ g}$	$m_f = 15.1212 \text{ g}$	$m_f = 15.4409 \text{ g}$			
t = 10 min		$\rho_c = 1 \text{ A/dm}^2$	pH = 9		Fecha: 23-08-2019
	Cód: 21A31		Cód: 21B31		Cód: 21C31
	$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$
	$M_{TP} = 0.2 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.3 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.4 \text{ M}$
	$T = 40.1 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 40.1 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 40.1 \text{ }^\circ\text{C}$
	$I = 0.14 \text{ A}$		$I = 0.14 \text{ A}$		$I = 0.14 \text{ A}$
	$V = 02.680 \text{ V}$		$V = 01.216 \text{ V}$		$V = 01.290 \text{ V}$
	$m_i = 15.4933 \text{ g}$		$m_i = 14.3397 \text{ g}$		$m_i = 14.5516 \text{ g}$
$m_f = 15.5152 \text{ g}$	$m_f = 14.3673 \text{ g}$	$m_f = 14.5758 \text{ g}$			

Figura 4.5 Probetas cubiertas con cobre electrolítico, 40 °C,  $\rho_c = 1.0 \text{ A/dm}^2$

Fuente: Elaboración propia

**RESULTADOS DE PRUEBAS EXPERIMENTALES**










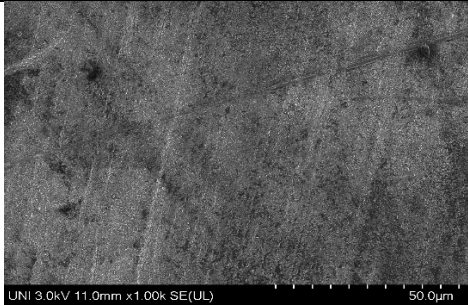
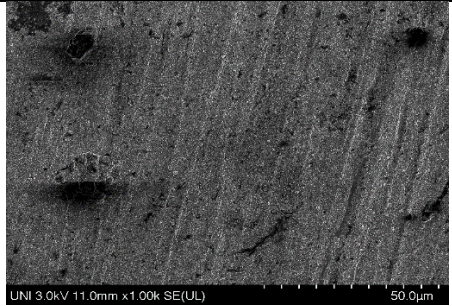
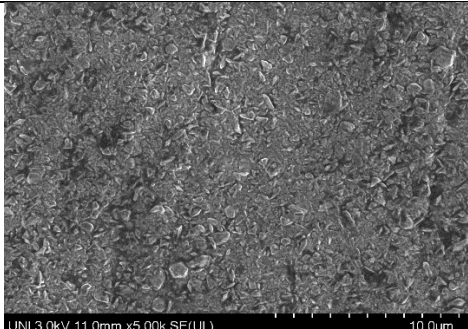
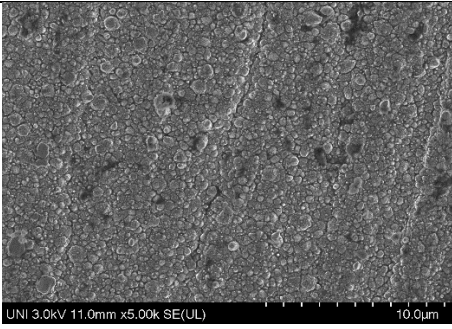
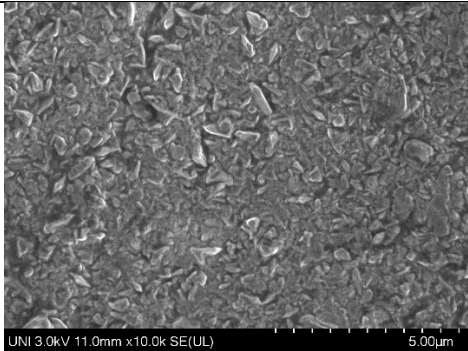
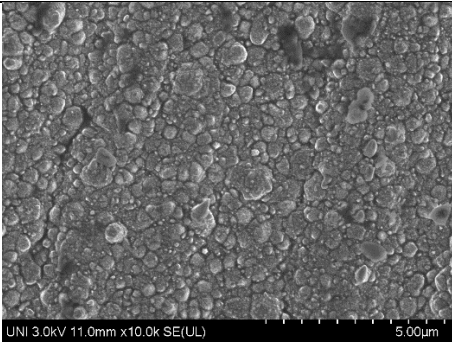
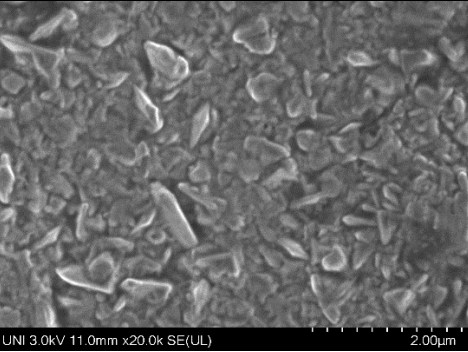
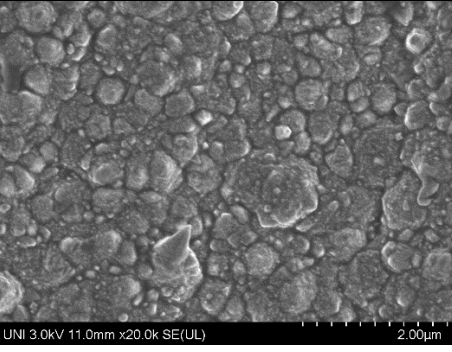
t = 10 min		$\rho_c = 1.5 \text{ A/dm}^2$		pH = 7		Fecha: 26-08-2019	
	Cód: 31A34		Cód: 31B34		Cód: 31C34		
	$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		
	$M_{TP} = 0.2 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.3 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.4 \text{ M}$		
	$T = 40.3 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 40.3 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 40.1 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$I = 0.21 \text{ A}$		$I = 0.21 \text{ A}$		$I = 0.21 \text{ A}$		
	$V = 02.889 \text{ V}$		$V = 01.706 \text{ V}$		$V = 03.057 \text{ V}$		
	$m_i = 14.5997 \text{ g}$		$m_i = 13.9536 \text{ g}$		$m_i = 14.8253 \text{ g}$		
$m_f = 14.6200 \text{ g}$	$m_f = 13.9788 \text{ g}$	$m_f = 14.8504 \text{ g}$					
t = 10 min		$\rho_c = 1.5 \text{ A/dm}^2$		pH = 8		Fecha: 26-08-2019	
	Cód: 11A34		Cód: 11B34		Cód: 11C34		
	$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		
	$M_{TP} = 0.2 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.3 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.4 \text{ M}$		
	$T = 40.3 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 40.1 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 40.1 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$I = 0.21 \text{ A}$		$I = 0.21 \text{ A}$		$I = 0.21 \text{ A}$		
	$V = 02.091 \text{ V}$		$V = 02.771 \text{ V}$		$V = 01.674 \text{ V}$		
	$m_i = 15.3668 \text{ g}$		$m_i = 14.4643 \text{ g}$		$m_i = 14.7912 \text{ g}$		
$m_f = 15.3937 \text{ g}$	$m_f = 14.4918 \text{ g}$	$m_f = 14.8173 \text{ g}$					
t = 10 min		$\rho_c = 1.5 \text{ A/dm}^2$		pH = 9		Fecha: 26-08-2019	
	Cód: 21A34		Cód: 21B34		Cód: 21C34		
	$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		$M_{Cu} = 0.1 \text{ M}$		
	$M_{TP} = 0.2 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.3 \text{ M}$		$M_{TP} = 0.4 \text{ M}$		
	$T = 40.1 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 40.1 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = 40.1 \text{ }^\circ\text{C}$		
	$I = 0.21 \text{ A}$		$I = 0.21 \text{ A}$		$I = 0.21 \text{ A}$		
	$V = 03.040 \text{ V}$		$V = 02.860 \text{ V}$		$V = 02.818 \text{ V}$		
	$m_i = 14.7578 \text{ g}$		$m_i = 14.6796 \text{ g}$		$m_i = 12.8511 \text{ g}$		
$m_f = 14.7832 \text{ g}$	$m_f = 14.7078 \text{ g}$	$m_f = 12.8766 \text{ g}$					

Figura 4.6 Probetas cubiertas con cobre electrolítico, 40 °C,  $\rho_c = 1,5 \text{ A/dm}^2$

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4.1 Microscopia electrónica de electro depósitos de cobre

Medición ( $\mu\text{m}$ )	Desde solución de Cobre (II)-trifosfato	Desde solución de Cobre (I)-cianuro
0 - 50		
0 - 10		
0 - 5		
0 - 2		

Fuente: Elaboración propia



#### 4.1.1 Gráficos de resultados experimentales

##### 4.1.1.1 Masa experimental depositada, a 20°C y 40 °C; a diferentes relaciones de concentración de CuSO<sub>4</sub> y trifosfato de pentasodio; para tiempos de 10 min

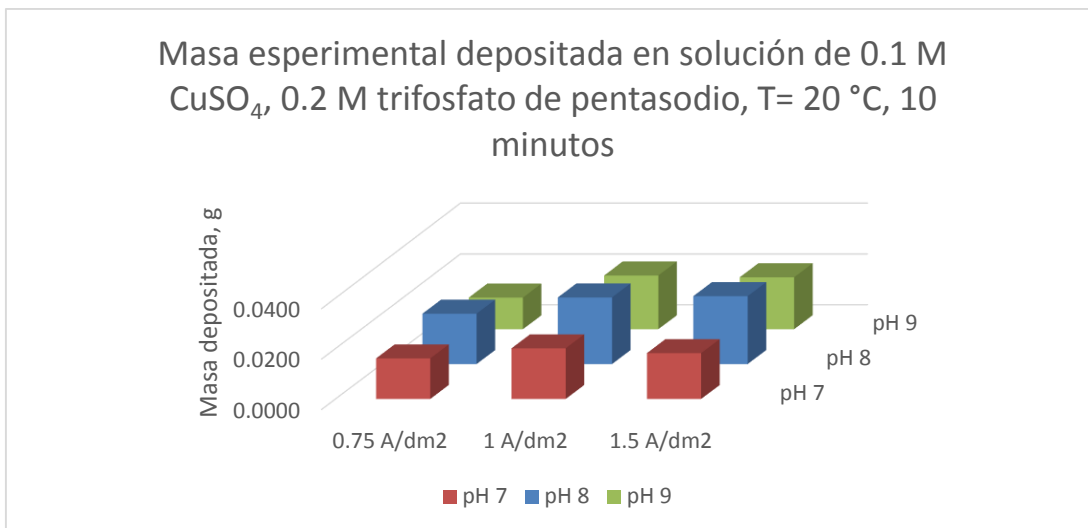


Figura 4.7 Masa experimental depositada en solución de 0.1 M CuSO<sub>4</sub>, 0.2 M trifosfato de pentasodio, T= 20 °C, 10 minutos

Fuente: Elaboración propia

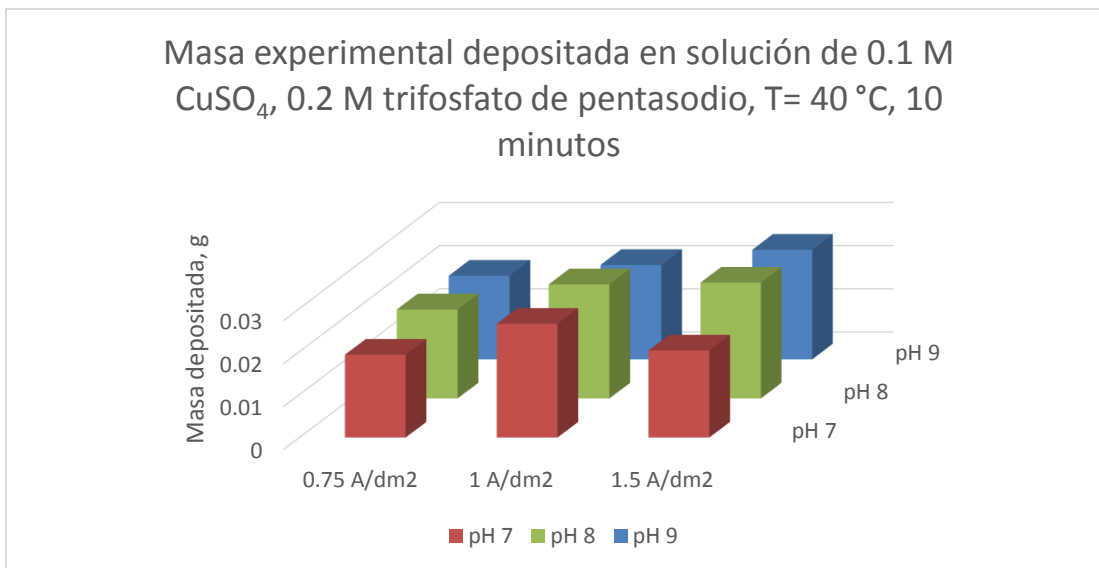


Figura 4.8 Masa experimental depositada en solución de 0.1 M CuSO<sub>4</sub>, 0.2 M trifosfato de pentasodio, T= 40 °C, 10 minutos

Fuente: Elaboración propia

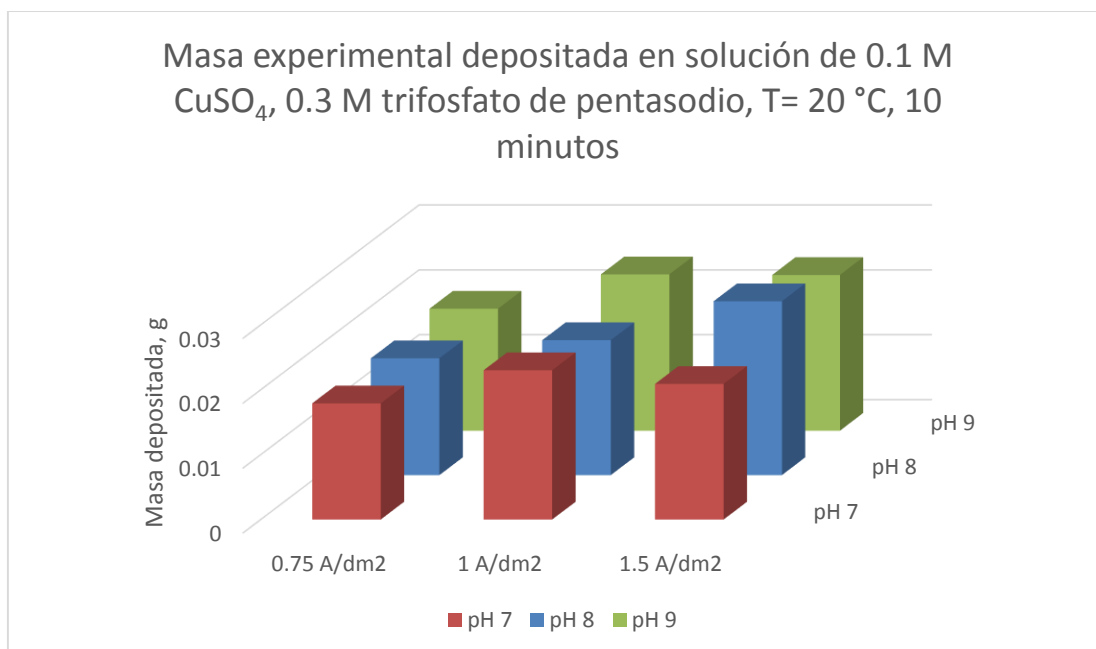


Figura 4.9 Masa experimental depositada en solución de 0.1 M  $\text{CuSO}_4$ , 0.3 M trifosfato de pentasodio,  $T= 20\text{ }^\circ\text{C}$ , 10 minutos

Fuente: Elaboración propia

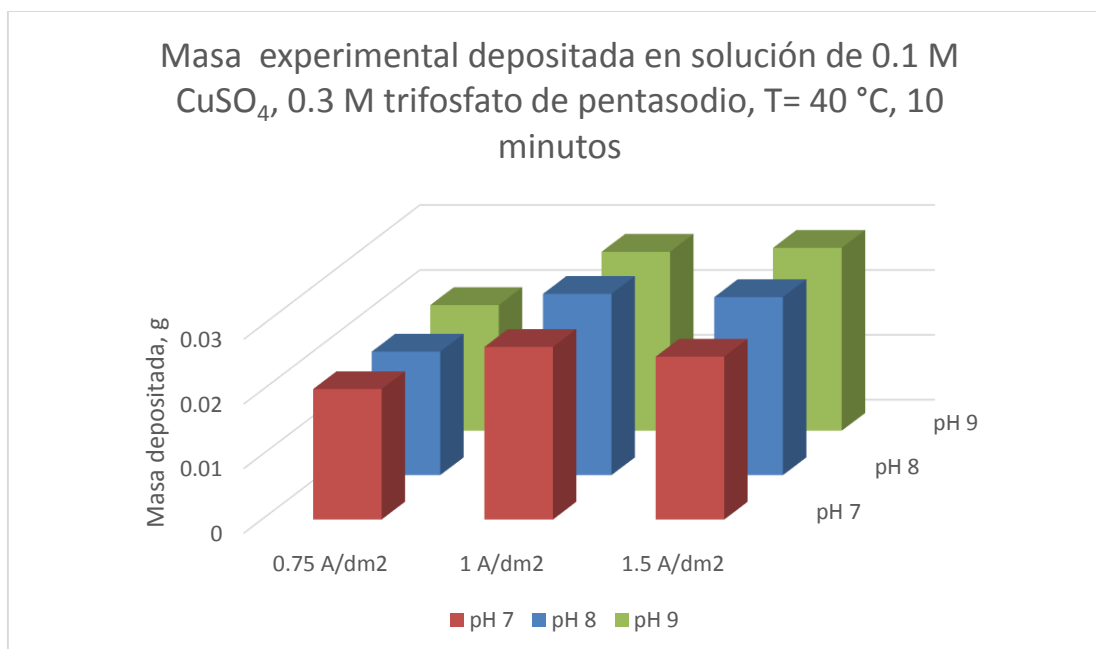


Figura 4.10 Masa experimental depositada en solución de 0.1 M  $\text{CuSO}_4$ , 0.3 M trifosfato de pentasodio,  $T= 40\text{ }^\circ\text{C}$ , 10 minutos

Fuente: Elaboración propia

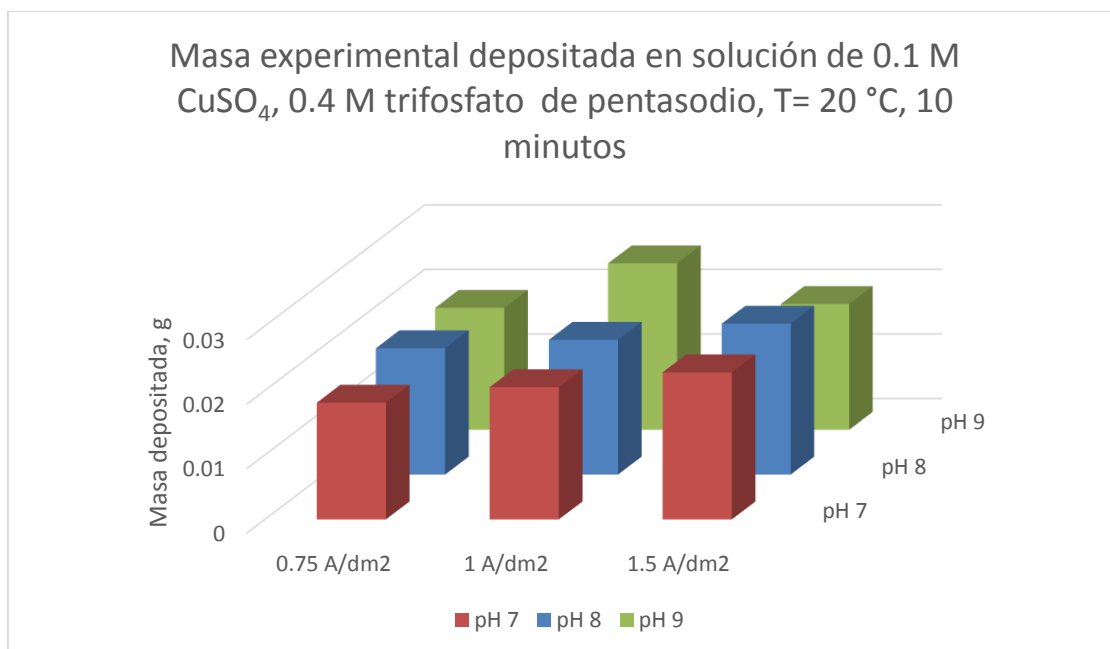


Figura 4.11 Masa experimental depositada en solución de 0.1 M  $\text{CuSO}_4$ , 0.4 M trifosfato de pentasodio,  $T= 20\text{ }^\circ\text{C}$ , 10 minutos

Fuente: Elaboración propia

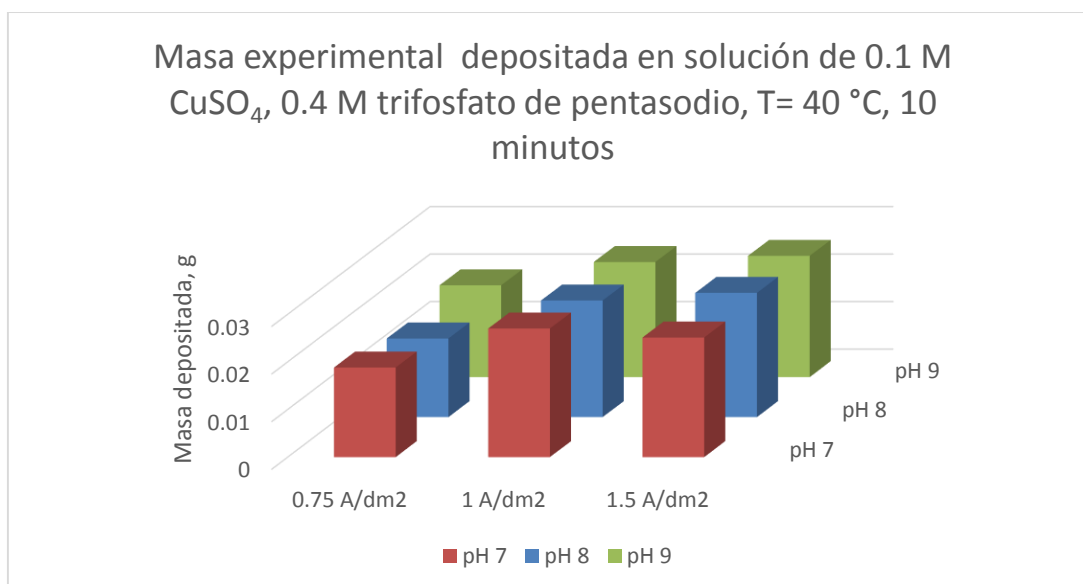


Figura 4.12 Masa experimental depositada en solución de 0.1 M  $\text{CuSO}_4$ , 0.4 M trifosfato de pentasodio,  $T= 40\text{ }^\circ\text{C}$ , 10 minutos

Fuente: Elaboración propia

**4.1.1.2 Masa Teórica depositada, a 20 °C y 40 °C; a diferentes relaciones de concentración de CuSO<sub>4</sub> y trifosfato de pentasodio; para tiempo de 10 min**

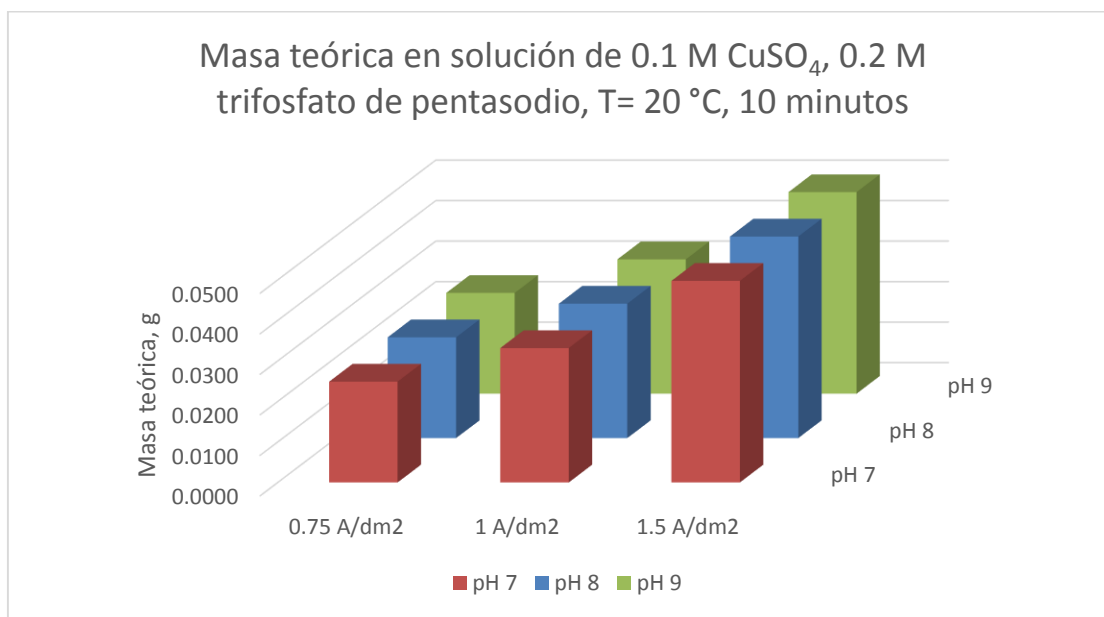


Figura 4.13 Masa teórica en solución de 0.1 M CuSO<sub>4</sub>, 0.2 M trifosfato de pentasodio, T= 20 °C, 10 minutos.

Fuente: Elaboración propia

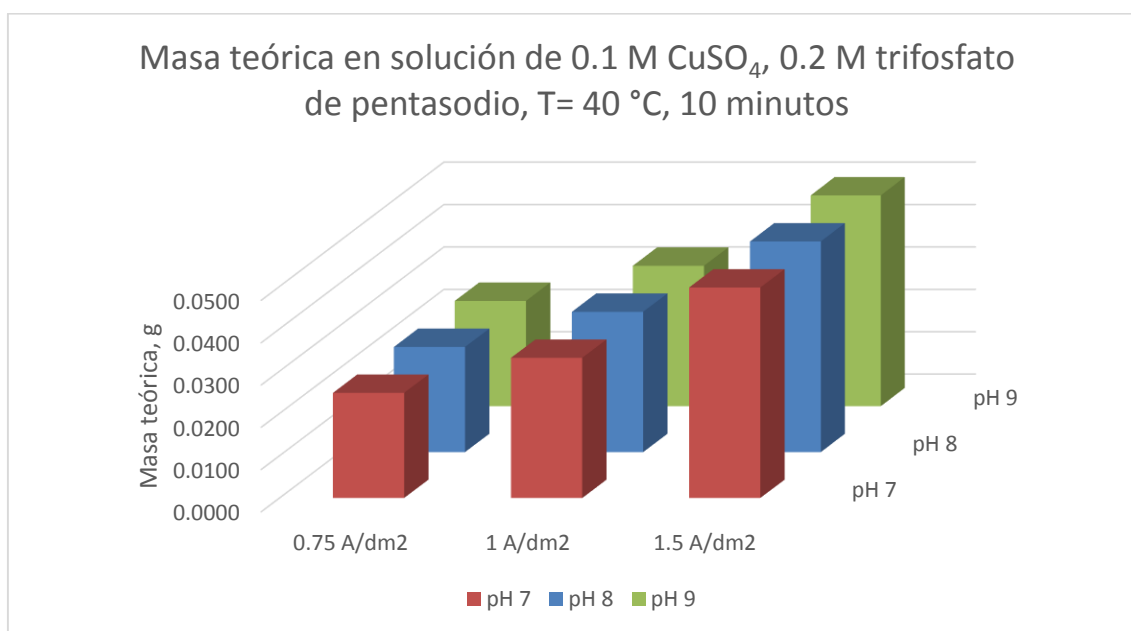


Figura 4.14 Masa teórica en solución de 0.1 M CuSO<sub>4</sub>, 0.2 M trifosfato de pentasodio, T= 40 °C, 10 minutos.

Fuente: Elaboración propia

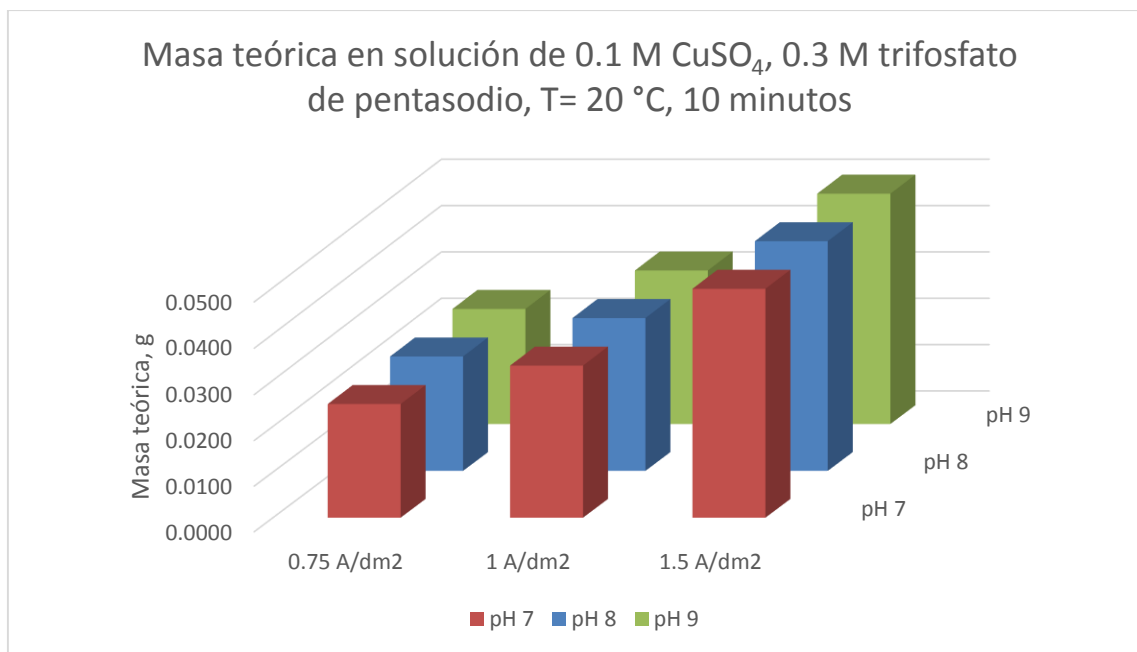


Figura 4.15 Masa teórica en solución de 0.1 M  $\text{CuSO}_4$ , 0.3 M trifosfato de pentasodio,  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ , 10 minutos

Fuente: Elaboración propia

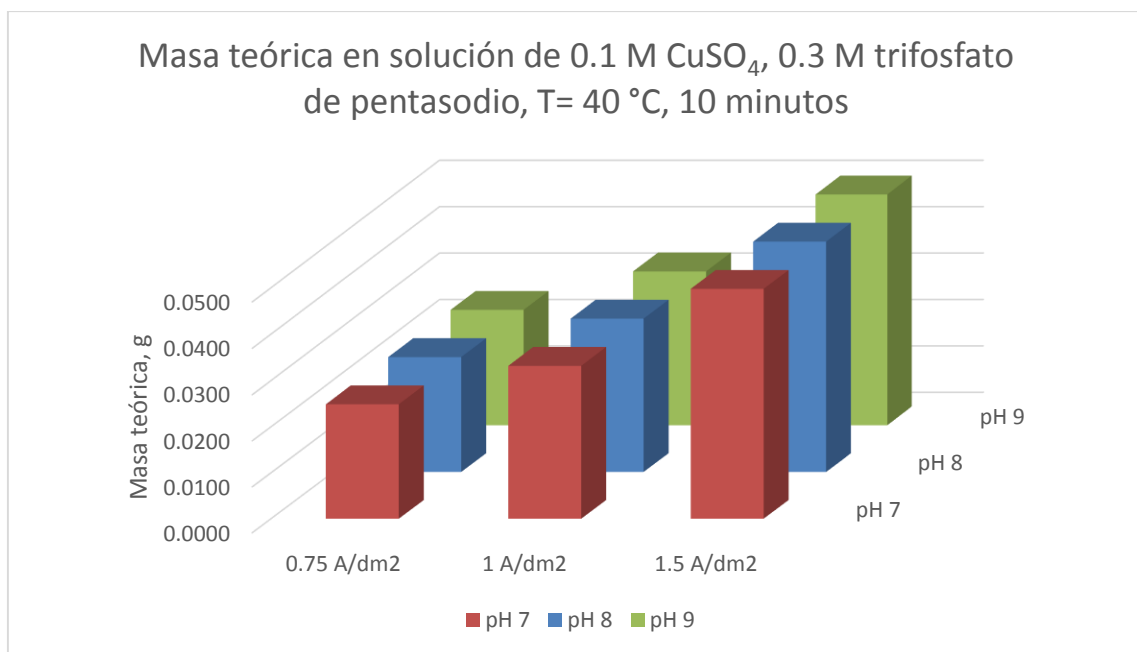


Figura 4.16 Masa teórica en solución de 0.1 M  $\text{CuSO}_4$ , 0.3 M trifosfato de pentasodio,  $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$ , 10 minutos

Fuente: Elaboración propia

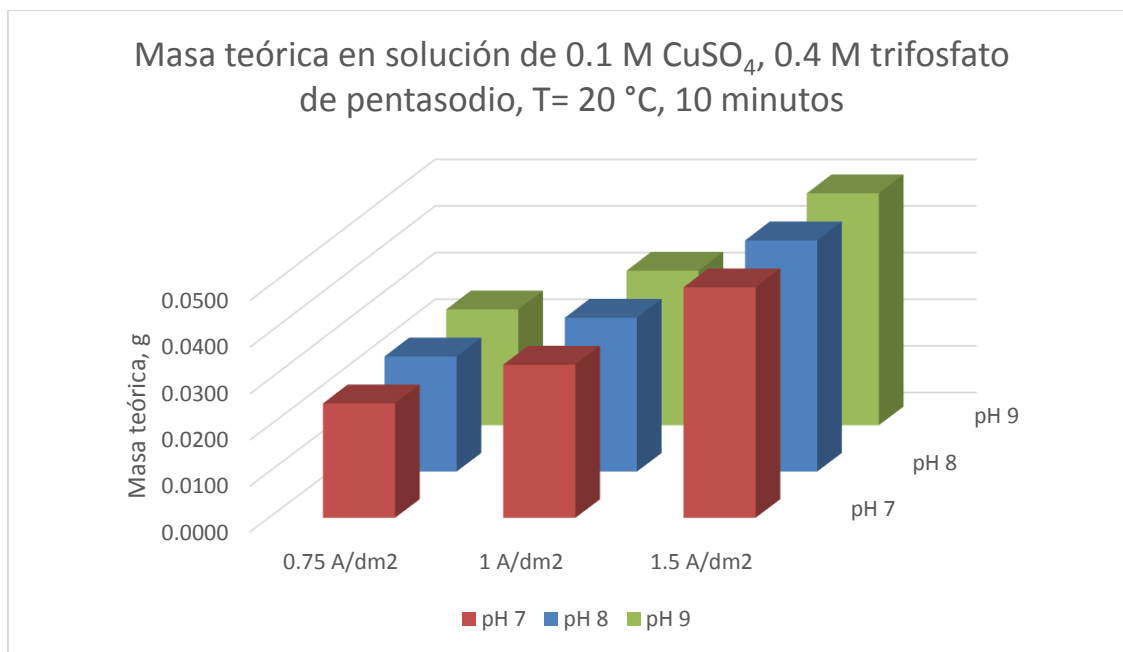


Figura 4.17 Masa teórica en solución de 0.1 M  $\text{CuSO}_4$ , 0.4 M trifosfato de pentasodio,  $T= 20\text{ }^\circ\text{C}$ , 10 minutos

Fuente: Elaboración propia

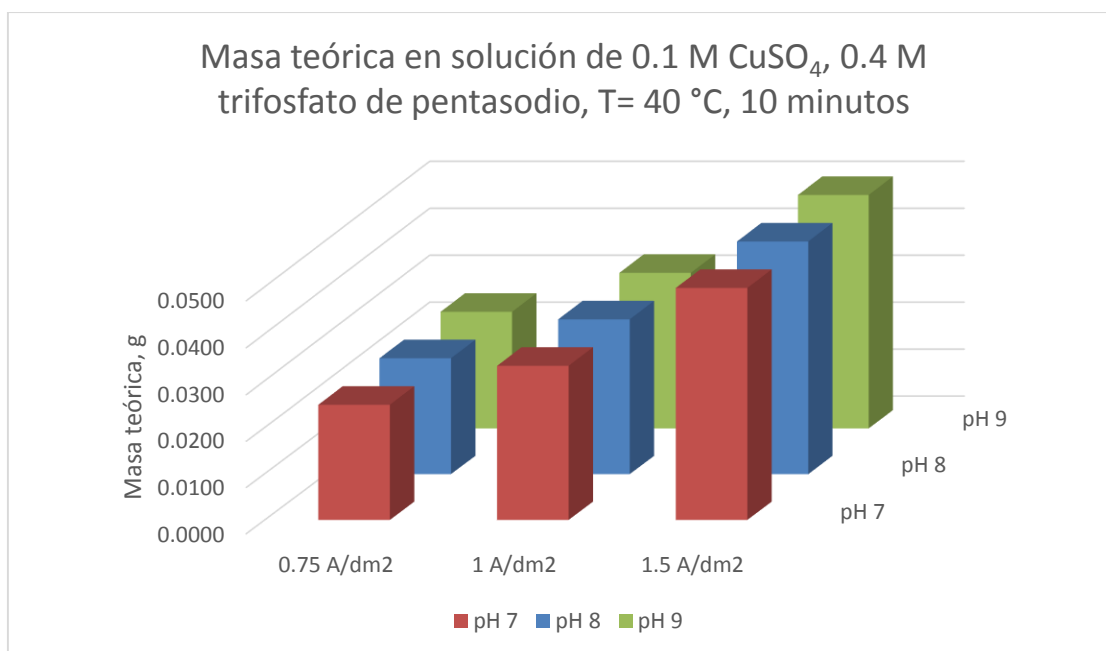


Figura 4.18 Masa teórica en solución de 0.1 M  $\text{CuSO}_4$ , 0.4 M trifosfato de pentasodio,  $T= 40\text{ }^\circ\text{C}$ , 10 minutos

Fuente: Elaboración propia

#### 4.2 Análisis de los resultados de la Investigación y contrastación de Hipótesis

- a) Sí es posible formar soluciones alcalinas de complejo cobre-trifosfato que presenta buena estabilidad para la formulación de soluciones de cobreado alcalino, para aplicarlo sobre acero ASTM A36.
- b) Por razones la solubilidad del complejo formado, solo es posible preparar soluciones de concentración de iones  $\text{Cu}^{2+} = 0.1 \text{ M}$  y la concentración del ion trifosfato = 0.2 M, 0.3 M y 0.4 M.
- c) Se obtienen buenos resultados de calidad de cobre depositados sobre acero A36 respecto al color rojo claro, buena adherencia, que permite además depositar más cobre en solución de cobreado ácido ( $\text{pH} = 1$ ) sin deteriorar la probeta.
- d) Se ha utilizado agitación magnética en todas las pruebas; sin embargo, el fenómeno de ligero vórtice, originado por la rotación del magneto, ha originado ciertos defectos de manchas, en la deposición de cobre electrolítico. Lo cual, indica que la agitación debería ser mediante movimiento catódico o mediante aire insuflado.
- e) Ha sido necesario la filtración continua de la solución electrolítica, de lo contrario se origina electro depósitos de cobre ligeramente oscuro.
- f) Las pruebas de electro deposición cobre haciendo requiere el uso de dos ánodos. Se ha utilizado dos ánodos planos, de manera que la relación de área ánodo/cátodo, debería ser; al menos, de 2 a 1.
- g) Los datos de medición de micro dureza están entre 130 vickers y 190 vickers. Este rango de valores cubre lo registrado en la tabla 2.5, donde la dureza del cobre de fundición es 50 vickers; mientras que la dureza de un cobre electrolítico es de 150 vickers.
- h) No se puede establecer una relación directa entre los valores de micro dureza (que varían entre 130 vickers y 190 vicker) con las condiciones de operación. De todas maneras, la dureza de cualquiera de los depósitos electrolíticos siempre es mayor que la del cobre de fundición.

## CONCLUSIONES

- a) El compuesto complejo de cobre trifosfatocuprato (II) de sodio sí permite la electrodeposición de cobre, en medio alcalino, sobre acero A36, para ser aplicado e nivel industrial y puede reemplazar a las soluciones con cianuro.
- b) El compuesto complejo cobre-trifosfato, presenta buena estabilidad frente a la luz y durante las operaciones de electrolisis; además el ligando trifosfato es 664 veces menos tóxico que el cianuro [trifosfato de pentasodio. (LD50 = 3120 mg/kg) y del cianuro de sodio (DL50= 4.7 mg/kg)].
- c) La densidad de corriente adecuada, para un buen electro depósito de cobre sobre acero ASTM A36, desde una solución de cobre-trifosfato puede variar entre 0.75 y 1.5 A/dm<sup>2</sup>.; además el cobre electro depositados presenta color rojo característico y de buena adherencia.
- d) El pH de la solución, para un buen electro depósito de cobre, desde una solución de cobre-trifosfato varía entre 7.0 y 8.0. Cuando el pH es 9.0 el electro depósito de cobre resulta oscuro.
- e) El rendimiento catódico, desde una solución de cobre-trifosfato, está en un rango de 63-83; dando un promedio de 73 %.
- f) La microscopía electrónica del cobre depositado durante la electrolisis de las soluciones de cobre-trifosfato y cobre-cianuro permite visualizar diferencias en el tamaño y forma del grano formado. En líneas generales: el grano de cobre de la solución de Cobre-trifosfato tienen forma alargada (forma de granos de arroz) y existen de diferente tamaño con rangos de 2 a 5 micras de largo y 1 a 2 micras de ancho, con arista filudas; mientras que el grano de cobre de la solución Cobre-cianuro es de forma esférica en su mayor parte con tamaños que varían entre 2 a 6 micras de diámetro.



- g) Se ha establecido un resumen de las condiciones de operación para la solución de cobreado alcalino, en base al complejo cobre-trifosfato; con el fin de obtener buenos resultados de recubrimiento, el mismo que se menciona a continuación: Sulfato de cobre pentahidratado, 0.1 M; Trifosfato de pentasodio, 0.3 M a 0.4 M; Hidróxido de sodio 4.0 M, para ajustar a pH; pH, 8.0 a 9.0; temperatura 20 °C a 40 °C; densidad de corriente, 0.75 a 1.5; agitación, mecánica o insuflación de aire; eficiencia catódica promedio 73 %; ánodo, cobre electrolítico; relación área ánodo/cátodo, 2:1; voltaje, 1 a 3 voltios; usos, primer recubrimiento sobre acero A36.

## RECOMENDACIONES

- a) Se recomienda investigar la electrolisis de soluciones de cobreado alcalino Cobre (I) y cobre (II) con otros ligandos.
- b) Promover la investigación de formación de complejos de cobre no comunes, no tóxicos, respecto a sus propiedades fisicoquímicas, para reemplazar al cianuro.
- c) Promover la investigación en el campo de la electroquímica industrial, en estrecha relación con las empresas que laboran en este rubro.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Atkins, P. (2008). *Química Física*. México: Panamericana, pp. 932-940
- Bagotsky, V. S. (2006). *Fundamentals of Electrochemistry*. Moscow: John Wiley and Sons. pp. 34-47.
- Ballesteros, J. C., Chainet, E., Ozil, P., Trejo, G., & Meas, Y. (12 de diciembre de 2020). Obtenido de Centro de Investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica: <https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/96/1/Estudio%20in%20situ%20del%20mecanismo%20de%20adsorci%C3%B3n%20de%20mol%C3%A9culas%20org%C3%A1nicas%20polietoxiladas%20en%20la%20interface%20metalsoluci%C3%B3n.pdf>
- Cabello Carusjulca, Humberto. (1992). *Control de Calidad en las Industrias de Recubrimientos Metálico por Via Electrolítica de Cromo Brillante*. Lima: Tesis FIQT-UNI. pp.37.
- Cruz-Garritz, Diana. (1991). *Estructura Atómica, un enfoque químico*. EUA: Addison-Wesley Iberoamericana, S. A. pp.20-40.
- Dean, J. A. (2005). *Lange's handbook of chemistry*. New York: Mc Graw Hill. Vol 5 pp. 5.81-5.99.
- Demitras, G. C., Russ, C. R., Salmon, J. F., Weber, J. H., Weiss, G. S., & Yunis, E. (1973). *Química Inorgánica*. Colombia: Prentice Hall International. pp. 462-485.
- Departamento de Salud y Servicios para Personas Mayores de New Jersey. (2006). *New jersey department of health and senior services*. EE.UU. Revista. pp. 1 a 6.
- Eric Olander. (1994) *Alkaline Cyanide-Free Copper Process for Funcional and Decorate Plating*. Alemania: Electrochemical Products Inc. pp. 17
- Gaskell. D. *Introduction to metallurgical thermodynamics*. (1981). EE. UU: Mc Graw Hill. pp 522-577.
- Gorbachev. (1989). *Química Física Práctica*. URSS: Mir. pp.289-308.
- Harris, D. C. (2015). *Quantitative Chemical Analysis*. México: Reverté. pp. 341-342.
- Jie Zhang, A. L. (2014). *Electrodeposit copper from alkaline cyanide-free bath containing 5,5-dimethylhidantiyn and citrate as complexing agents*. Paper de Researchgate. pp.1-16.
- Kenneth, G., & Pinkerton, H. L. (1975). *Manual de Ingeniería de los Recubrimientos Electrolíticos*. México: CECSA. pp. 283.

- La Rosa Toro, A. (1994). *Curso Taller de Procesos en Tecnología Galvánica*. Perú. pp.3-6.
- Levine, I. (1996). Físicoquímica. España: Mc Graw Hill. Vol 2, pp. 542-545.
- Maron, S. H., & Prutton, C. F. (1993). *Fundamentos de fisicoquímica*. México: Noriega-Limusa. pp. 485-544
- Mc Murry, J., & Fay, R. (2009). *Química*. México: Pearson Educacion. pp. 813-840.
- Merck. (2015-2018). Reactivos y productos químicos. Alemania: Merck KGaA. pp. 1552,1586.
- Misari Ch., Fidel. (2010). Metalurgia del oro. Perú: San Marcos. pp. 23-24.
- Nasser, Kanani. (2004). *Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice*. Madrid: Atotech. pp.150.
- Ramirez, A. (25 de octubre de 2010). Toxicidad del cianuro. Investigación bibliográfica de sus efectos en animales y en el hombre. *Anales de la Facultad de Medicina UNMSM-PERÚ*, Obtenido de [http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1025-55832010000100011](http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1025-55832010000100011). pp. 1-5
- Slominski, L., & Landa, A. (1971). *EE. UU Patente n° 3,617,451*. pp. 5-7.
- Smith-Van Ness. (2008). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. México: Mc Graw-Hill. pp. 42, 256.
- Tomaszewski, L. C., & Tremmel, R. (1984). *EE. UU Patente n° 4,462,874*. pp.4-6
- Traelsa Comercial. (2018). Lima: Artículos Técnicos para Galvanotecnia, pdf. pp. 4-5.

**ANEXOS**

Anexo 1 Matriz de consistencia.

MATRIZ DE CONSISTENCIA

TÍTULO: “Evaluación de una solución electrolítica de cobre basado en trifosfato de sodio para electro recubrimiento de acero A-36”

FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPÓTESIS	VARIABLES	INDICADORES	DISEÑO METODOLÓGICO
<p><b>Problema General</b></p> <p>¿Puede la solución electrolítica de cobreado, en base a trifostato de pentasodio, reemplazar a la solución electrolítica de cobreado alcalino con cianuro, durante el proceso de electro recubrimiento sobre objetos de acero ASTM A36; para obtener un cobreado de buena calidad?</p> <p><b>Problemas específicos</b></p> <p><b>a.-</b> ¿Presenta menor toxicidad el trifosfato de pentasodio que el cianuro de sodio?</p>	<p><b>Objetivo General</b></p> <p>Formular y evaluar una solución de cobreado electrolítico libre de cianuro, en medio alcalino, utilizando el ion trifosfato como ligando; para lograr la electrodeposición de cobre sobre materiales de acero ASTM A36.</p> <p><b>Objetivos Específicos</b></p> <p><b>1.-</b> Revisar la estabilidad química del complejo formado por el Cu (II) con ligando trifosfato; para preparar soluciones electrolíticas de cobreado sobre acero ASTM A36.</p>	<p><b>Hipótesis General</b></p> <p>Es posible obtener una solución electrolítica de cobre (II) con ligando trifosfato que permita electro depositar cobre, en medio alcalino, sobre materiales de acero ASTM A 36.</p> <p><b>Hipótesis específicas</b></p> <p><b>1.</b> La naturaleza fisicoquímica del Cobre (II) con ligando trifosfato, permite obtener una solución electrolítica para lograr un buen cobreado sobre acero ASTM A36.</p>	<p><b>Variable dependiente</b></p> <p><b>Y1:</b> Deposición electrolítica de cobre sobre acero ASTM A 36, en medio alcalino, libre de cianuro, desde una solución de complejo de cobre (II) con ligando trifosfato; obteniendo cobre de buena apariencia, excelente adherencia y buen rendimiento catódico.</p> <p><b>Variables Independientes</b></p> <p><b>X1:</b> Estabilidad química del compuesto.</p> <p><b>X2:</b> Concentración molar del complejo de cobre en la solución.</p>	<p><b>Indicadores de variable dependiente</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Solución electrolítica que no reacciona con el acero ASTM A36.</li> <li>- Color rojo naranja del electro depósito de cobre.</li> <li>- Dureza Vickers y resistencia al lijado.</li> </ul> <p><b>Indicadores de variables independientes</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Constante de formación del complejo de cobre.</li> <li>- Contenido de cobre (II), en mol//litro, en la solución electrolítica.</li> </ul>	<p><b>Tipo de Investigación</b></p> <p>Científica de diseño experimental, método cualitativo y cuantitativo.</p> <p><b>Población</b></p> <p>Muestra de 9 soluciones de trifosfato de pentasodio de diferente concentración y pH.</p> <p><b>Técnicas de recolección</b></p> <p><b>1.-</b> Datos de Manuales de propiedades fisicoquímicas.</p> <p><b>2.-</b> Pruebas experimentales.</p> <p><b>Instrumentos:</b></p> <p><b>1.-</b> Celda electrolítica nivel laboratorio.</p>

FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPÓTESIS	VARIABLES	INDICADORES	DISEÑO METODOLÓGICO
<p><b>b.-</b> ¿Puede el trifosfato de pentasodio formar ligando para formar un compuesto complejo con el cobre (II), que sea utilizable en el cobreado electrolítico de acero ASTM A36?</p> <p><b>c.-</b> ¿Cuál es la concentración adecuada del cobre (II) con ligando trifosfato, en la solución electrolítica, para lograr un buen electro cobreado sobre acero ASTM A36?</p> <p><b>d.-</b> ¿Qué rango de pH es adecuado de la solución de cobre (II) con ligando trifosfato; para lograr un buen electro cobreado sobre acero ASTM A36?</p>	<p><b>2.-</b> Buscar la concentración adecuada de las soluciones, de complejo de cobre con ligando trifosfato; para el cobreado de acero ASTM A36.</p> <p><b>3.-</b> Diseñar experimentos de electrolisis del compuesto complejo formado por el cobre con ligando trifosfato; para determinar el rango de la densidad de corriente adecuada; para el cobreado de acero ASTM A36.</p> <p><b>4.-</b> Determinar el rango de pH de la solución del cobre (II) con ligando Trifosfato, para lograr un buen electro cobreado sobre acero ASTM A36.</p>	<p><b>2.</b> Es posible hallar un rango de concentraciones adecuadas del Cobre (II) con ligando trifosfato, para lograr un buen electro cobreado sobre acero ASTM A36.</p> <p><b>3.</b> Existe una densidad de corriente óptima en la electrolisis de Cobre (II) con ligando trifosfato, para lograr un buen electro cobreado sobre acero ASTM A36.</p> <p><b>4.</b> Existe un rango de pH adecuado de la solución de Cobre (II) con ligando trifosfato, para lograr un buen electro cobreado sobre acero ASTM A36.</p>	<p><b>X3:</b> Densidad de corriente aplicado durante la electrolisis.</p> <p><b>X4:</b> pH alcalino de la solución.</p> <p><b>X5:</b> Rendimiento catódico obtenido durante la electrolisis.</p>	<p>- pH alcalino de solución electrolítica.</p> <p>- Color característico de electro depósito de cobre.</p> <p>- Rendimiento catódico mayor de 80%.</p>	<p><b>2.-</b> Fuente de corriente continua o potenciostato.</p> <p><b>3.-</b> Electrodo de calomel y Multímetro</p> <p><b>4.-</b> Balanza electrónica de 4 decimales</p> <p><b>5.-</b> Medidor de espesor de recubrimiento.</p> <p><b>6.-</b> Microdurómetro</p> <p><b>7.-</b> Microscopio electrónico.</p>

<b>FORMULACIÓN DEL PROBLEMA</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>HIPÓTESIS</b>	<b>VARIABLES</b>	<b>INDICADORES</b>	<b>DISEÑO METODOLÓGICO</b>
<p>e.- ¿Qué rango de densidad de corriente es óptimo para lograr un buen electro cobreado, con el compuesto de cobre (II) con ligando trifosfato sobre acero ASTM A 36?</p> <p>f.- ¿Qué valor de voltaje es necesario en la electrolisis del compuesto químico de cobre (II) con ligando trifosfato; para obtener un cobreado sobre acero ASTM A36?</p> <p>g.- ¿Qué valor de rendimiento catódico tiene la electrolisis de una solución de cobreado, con el compuesto de cobre (II) con ligando trifosfato, sobre acero ASTM A36?</p>	<p>5.- Determinar el rendimiento catódico en la electrolisis del cobre (II) con ligando Trifosfato, en la solución electrolítica, para lograr un buen depósito de cobre sobre acero ASTM A36.</p>	<p>5. Existe un buen rendimiento catódico en la electrolisis del Cobre (II) con ligando trifosfato, para lograr un buen electro cobreado sobre acero ASTM A36.</p>			



## Anexo 2 OTROS

### Anexo 2.1 Datos de pruebas experimentales a diferentes condiciones de concentración, pH, densidad de corriente.

Código	Parámetros de proceso				Condiciones Iniciales				Condiciones Finales				Resultados		
	Densidad de corriente, A/dm <sup>2</sup>	Temp, °C	Voltaje V	Tiempo, min	pH inicial	Conductividad inicial, mS/cm	Masa inicial, g	pH final	Conductividad final, mS/cm	Masa final, g	Masa depositada, g	Masa Teórica, g	Microdureza (Vickers)	Espesor, µm	% REND
11 <sup>a</sup> 11-1	1	22.1	3.5	20	8.03	34.7	12.5562	7.96	35	12.6138	0.0576	0.0663	145.8	10	86.8
11 <sup>a</sup> 11-2	1	27.7	2.98	40	8.01	40.4	13.0071	7.99	40.9	13.1253	0.1182	0.1327	110	10	89.1
11 <sup>a</sup> 12_2	0.5	28.4	2.28	40	7.99	40.9	12.4079	7.97	40.8	12.4752	0.0673	0.0663	173.4	23	101.5
11 <sup>a</sup> 13_1	0.75	26.1	2.674	20	8.07	30.5	11.8296	8.09	35.4	11.8764	0.0468	0.0497	162	22	94.1
11 <sup>a</sup> 13_2	0.75	28.3	2.74	40	7.97	40.8	11.9582	7.84	41.1	12.0475	0.0893	0.0995	160.9	20	89.8
11 <sup>a</sup> 31_1	1	39.6	2.73	20	8.02	41	14.5847	8.01	42.9	14.6478	0.0631	0.0663	175.5	10	95.1
11 <sup>a</sup> 32_1	0.5	40.3	1.78	20	8.01	42.9	12.8886	8	45.2	12.9206	0.032	0.0332	141	8	96.5
11 <sup>a</sup> 33_1	0.75	40.4	2.16	20	8	45.2	13.4498	7.94	44.1	13.4977	0.0479	0.0497	132.8	10	96.3
11B11_1	1	27.3	3.1	20	8.03	45	12.9778	8.09	44	13.0304	0.0526	0.0663	141	55	79.3
11B11_2	1	27.7	3.185	40	8.06	45.3	12.3564	8.07	45.4	12.4604	0.104	0.1327	161.4	17	78.4
11B12_2	0.5	27.7	1.85	40	8.07	45.4	12.1044	8.07	45.7	12.1562	0.0518	0.0663	161.3	22	78.1
11B13_1	0.75	25	3.03	20	8.04	44.3	12.5038	8.04	44.6	12.545	0.0412	0.0497	131.4	43	82.8
11B13_2	0.75	27.7	1.9	40	8.07	45.7	13.8137	8.03	45.5	13.8924	0.0787	0.0995	152.4	50	79.1
11B31_1	1	41	1.9	20	8.03	45.2	13.4801	8.21	49.3	13.5448	0.0647	0.0663	171.8	17	97.5
11B32_1	0.5	39.1	0.86	20	8.06	49.3	13.5756	8.08	49.6	13.6086	0.033	0.0332	195.3	13	99.5
11B33_1	0.75	40	1.25	20	8.08	48.9	12.9524	8.07	48.9	13.0008	0.0484	0.0497	163.4	8	97.3
11C11_1	1	24.8	3.06	20	8.09	49.1	12.3688	8.12	49.3	12.4259	0.0571	0.0663	147.2	21	86.1
11C11_2	1	28.9	2.9	40	8.06	51.2	14.1796	8.07	51.3	14.2858	0.1062	0.1327	164.4	18	80.1
11C12_1	0.5	23.7	1.45	20	8.12	49.3	12.0757	8.18	49.5	12.1074	0.0317	0.0332	116.4	21	95.6
11C12_2	0.5	28.5	1.24	40	8.08	51.3	14.4658	8.06	51.3	14.5261	0.0603	0.0663	148.8	24	90.9

## Datos de pruebas experimentales a diferentes condiciones de concentración, pH, densidad de corriente (...continuación)

Código	Parámetros de proceso				Condiciones Iniciales			Condiciones Finales			Resultados				
	Densidad de corriente, A/dm <sup>2</sup>	Temp, °C	Voltaje, V	Tiempo, min	pH inicial	Conductividad inicial, mS/cm	Masa inicial, g	pH final	Conductividad final, mS/cm	Masa final, g	Masa depositada g	Masa teórica g	Microdureza (Vickers)	Espesor, µm	% REND
11C13_1	0.75	23.7	2.09	20	8.18	49.5	12.3811	8.19	49.4	12.4243	0.0432	0.0497	133.1	21	86.8
11C13_2	0.75	27.9	1.82	40	8.07	53.1	13.4317	8.13	51.3	13.5166	0.0849	0.0995	176.9	8	85.3
11C31_1	1	39.2	1.48	22	7.99	54.3	13.2578	8.11	55.6	13.3285	0.0707	0.0730	151.6	20	96.9
11C31_12	1	39.3	1.67	20	8.01	56.4	13.3414	8.23	56.6	13.4065	0.0651	0.0663	161.6	28	98.1
11C32_1	0.5	39.4	0.86	20	8.04	55.6	13.6998	8.1	55.7	13.7288	0.029	0.0332	157.4	8	87.4
11C32_12	0.5	39.2	0.75	20	8.02	56.8	13.8675	7.96	55.7	13.9014	0.0339	0.0332	157.1	7	102.2
11C33_1	0.75	39.9	1.18	20	8	56.9	13.0488	8.02	57.2	13.0978	0.049	0.0497	147.4	33	98.5
11C34_1	1.5	39.5	2.13	20	8.02	56.6	13.8915	8.02	56.8	13.9723	0.0808	0.0995	166.1	28	81.2
21A11_1	1	21.8	3.23	20	9.12	35.1	12.5273	9.06	35.1	12.5787	0.0514	0.0663	141.2	28	77.5
21A12	0.5	21.8	2.5	20	9.06	35.1	13.4648	8.99	35.1	13.4938	0.029	0.0332	150.2	8	87.4
21A13	0.75	22.7	2.94	20	8.99	35.1	12.7927	8.74	35.4	12.8132	0.0205	0.0497	148.3	20	41.2
31A11_1	1	23.3	3.3	20	7.16	36	12.2767	7.3	36.3	12.3249	0.0482	0.0663	156.6	20	72.7
31A11_2	1	28.1	2.83	40	7.01	39.7	13.7405	7.06	40.2	13.8228	0.0823	0.1327	190.8	18	62.0
31A12_1	0.5	22.4	2.58	20	7.16	36.3	12.7266	7.24	36.9	12.7522	0.0256	0.0332	137.2	20	77.2
31A12_2	0.5	30	1.24	40	7.06	40.2	13.8286	7.07	40.1	13.8849	0.0563	0.0663	183.3	38	84.9
31A13_1	0.75	22.4	2.85	20	7.16	36.9	12.9251	7.22	36.2	12.9599	0.0348	0.0497	162.2	25	70.0
31A13_2	0.75	28.6	3.02	40	7.07	40.1	13.8155	7.08	40.2	13.8911	0.0756	0.0995	143.2	40	76.0
31A31_1	1	40.1	1.45	20	7.01	41.5	14.4176	7.03	42.1	14.4829	0.0653	0.0663	137.7	18	98.4
31A32_1	0.5	40.3	0.83	20	7.02	42.1	13.7581	7.03	42.4	13.7922	0.0341	0.0332	197.7	10	102.8
31A33_1	0.75	39.5	1.16	20	7.01	42.4	13.1567	7.03	42.8	13.2057	0.049	0.0497	137.3	15	98.5
31B11_1	1	24.5	2.31	20	7.16	47.1	13.0133	7.33	47.4	13.0598	0.0465	0.0663	133.4	30	70.1
31B11_2	1	28.2	2.3	40	7.09	48.9	13.6556	7.09	48.3	13.7527	0.0971	0.1327	165.5	30	73.2

## Datos de pruebas experimentales a diferentes condiciones de concentración, pH, densidad de corriente. (...continuación)

Código	Parámetros de proceso				Condiciones Iniciales			Condiciones Finales				Resultados			
	Densidad de corriente, A/dm <sup>2</sup>	Temp, °C	Voltaje, V	Tiempo, min	pH inicial	Conductividad inicial, mS/cm	Masa inicial, g	pH final	Conductividad final, mS/cm	Masa final, g	Masa depositada, g	Masa teorica, g	Microdureza (Vickers)	Espesor, μm	% REND
31B12_1	0.5	24.5	2.58	20	7.17	47.8	9.4754	7.25	48.1	9.5054	0.03	0.0332	131.9	78	90.5
31B12_2	0.5	29.1	1.08	40	7.09	48.3	14.0321	7.08	49	14.0951	0.063	0.0663	139.3	10	95.0
31B13_1	0.75	23.9	2.77	20	7.15	48.1	13.2059	7.19	48.1	13.2411	0.0352	0.0497	138.7	20	70.8
31B13_2	0.75	29.4	1.5	40	7.08	49	13.7292	7.03	49.1	13.8138	0.0846	0.0995	169.7	28	85.0
31B31_1	1	39.1	1.19	20	7.02	51.4	13.3576	7.03	51.7	13.4235	0.0659	0.0663	133.5	10	99.4
31B32_1	0.5	40	0.71	20	7.01	51.7	14.8006	7.02	51.9	14.8358	0.0352	0.0332	189.5	9	106.1
31B32_12	0.5	39.7	0.76	20	7.01	53.2	13.887	7.03	53.5	13.9205	0.0335	0.0332	168.5	13	101.0
31B33_1	0.75	39	0.97	20	7.01	52.4	13.7382	7.05	53.2	13.7855	0.0473	0.0497	163.9	20	95.1
31C11_1	1	25	1.76	20	7.16	53.6	12.8953	7.46	54	12.939	0.0437	0.0663	147.2	70	65.9
31C11_2	1	27.7	2.4	40	7.04	55.5	14.5074	7.07	55.9	14.6299	0.1225	0.1327	153.5	19	92.3
31C12_1	0.5	26.5	1.8	20	7.07	48.8	12.6432	7.2	56.4	12.671	0.0278	0.0332	134.7	20	83.8
31C12_2	0.5	28.4	0.97	40	7.07	55.9	13.6492	7.1	56.2	13.7155	0.0663	0.0663	154.7	11	100.0
31C13_1	0.75	27.7	2.01	20	7.07	56.4	12.8898	7.14	56.3	12.9282	0.0384	0.0497	135	20	77.2
31C13_2	0.75	28.7	1.3	40	7.02	56.1	14.7817	7.05	56.6	14.8798	0.0981	0.0995	152.3	37	98.6
31C31_1	1	39.6	1.75	20	7	59.5	15.4148	7.08	60.2	15.4785	0.0637	0.0663	154	17	96.0
31C32_1	0.5	40.4	0.78	20	7.01	60.2	14.6346	7.1	59.5	14.6694	0.0348	0.0332	142.3	8	104.9
31C33_1	0.75	40	1.04	20	7.03	59.5	13.9798	7.08	60.1	14.0277	0.0479	0.0497	146	8	96.3

Elaboración propia.

## Anexo 3



**Ley N° 30035**  
Respositorio Nacional Digital



**UNIVERSIDAD  
NACIONAL DE  
INGENIERIA**

**FORMULARIO DE AUTORIZACIÓN PARA LA PUBLICACIÓN  
ELECTRÓNICA EN EL PORTAL DEL REPOSITORIO INSTITUCIONAL  
DE LA UNI**

**1. DATOS PERSONALES**

Apellidos y nombres: CÁRDENAS MENDOZA, TEODARDO JAVIER

D.N.I: 09995942

Teléfono casa: SN

celular: 997 006 672

Correos electrónicos: tcardenasm@uni.edu.pe , tjcarm@yahoo.es

**2. DATOS ACADÉMICOS**

Grado académico: Bachiller

Mención: Ingeniería Química

**3. DATOS DE LA TESIS**

Título:

“Evaluación de una Solución Electrolítica de Cobre, Libre de Cianuro, usando Trifosfato de Pentasodio; para Electro Recubrimiento de Acero Astm-36”.

Año de publicación: 2021

A través del presente, autorizo a la Biblioteca Central de la Universidad Nacional de Ingeniería, la publicación electrónica a texto completo en el Repositorio Institucional, el citado título.

Firma:

Fecha de recepción: 24/03/2022

**Anexo 4****CURRÍCULUM VITAE****TEODARDO JAVIER CÁRDENAS MENDOZA**

Ingeniero Químico, egresado UNSCH, estudios de Maestría en Ingeniería Metalúrgica, FIGMM-UNI. Docente categoría Auxiliar de Fisicoquímica en la FC-UNI desde 1989 hasta 1994. Docente categoría Asociado de Fisicoquímica y Electroquímica Industrial en la FIQT-UNI, desde 1994 a la fecha. Asesor de Procesos electrolíticos: Celdas Galvánicas, Recubrimientos Electrolíticos y Refinación de Metales. Jefe de Laboratorio de Investigación y Química Aplicada de la FIQT UNI de 2016 al 2021.

**DATOS PERSONALES**

Género: Masculino  
 Documento de Identidad: DNI: 09995942  
 Fecha de Nacimiento: 10/09/1961 Ayacucho-Perú  
 E-mail: tcardenasm@uni.edu.pe  
 Dirección: Av. Oscar R Benavides 4977- Depto. 701-B  
 Provincia: Callao  
 Departamento: Lima  
 Celular: 997006672

**FORMACIÓN ACADÉMICA****BACHILLER**

Título: BACHILLER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA QUÍMICA  
 UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN CRISTOBAL DE HUAMANGA PERU

**TÍTULO**

Título: INGENIERO QUÍMICO

UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN CRISTOBAL DE  
HUAMANGA PERÚ**FORMACIÓN COMPLEMENTARIA**

12/1989 **ESTUDIOS DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA  
METALÚRGICA** UNIVERSIDAD NACIONAL DE  
INGENIERÍA - PERÚ - Carga horaria: 2  
AÑOS

**IDIOMAS**

IDIOMA:	Inglés	Quechua
NIVEL:	Intermedio	Intermedio

**EXPERIENCIA PROFESIONAL**

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

08/1989 – a la fecha Cargo: Docente ordinario-asociado

Docente de Fisicoquímica

Docente de Electroquímica Industrial

Jefe de Laboratorio de Investigación y Química Aplicada.

VITALI S. A. C. PERÚ

08/2008 12/2009 Cargo: Consultor

Asesoría en la construcción y puesta en marcha de un prototipo de adsorción de gases contaminantes en el aire proveniente de procesos industriales. Capacitación del personal permanente encargado de las pruebas y del diseño del prototipo de interés para la empresa.

**PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN**

05/2016 06/2018 “Decoloración de efluentes textiles provenientes del teñido de fibras celulósicas con colorantes reactivos y directos mediante métodos electroquímicos de electro-oxidación con electrodos de titanio” VRI-UNI.

03/2006 12/2008 “Diseño y Construcción de Calorímetro para Determinar el Calor de Reacción a Presión Constante” VRI-UNI

**DERECHOS DE PROPIEDAD**

PATENTE DE INVENCION:

“MÉTODO PARA MANUFACTURAR COMPUESTOS DE POLIESTIRENO Y NANOTUBOS DE CARBONO LBRES DE AGENTE DISPERSANTE Y/O AGENTE EMULSIFICANTE EMPLEADOS”

RESOLUCIÓN INDECOPI CIP 8 C08F 2/00; CO8F 2/01, a favor de la Universidad Nacional de Ingeniería, Teodardo Javier Cárdenas Mendoza y Teodosio Juan Chávez Campos.

## CURRÍCULUM VITAE

### TEODARDO JAVIER CÁRDENAS MENDOZA



Chemical Engineer, UNSCH graduate, Master's studies in Metallurgical Engineering, FIGMM-UNI. Assistant Professor of Physical Chemistry at FC-UNI from 1989 to 1994. Associate Professor of Physical Chemistry and Industrial Electrochemistry at FIQT-UNI, from 1994 to date. Electrolytic Processes Advisor: Galvanic Cells, Electrolytic Coatings and Metal Refining. Head of the Research and Applied Chemistry Laboratory of the FIQT UNI from 2016 to 2021.

### PERSONAL INFORMATION

Gender: Male

Identification document: 09995942

Date of birth: 10/09/1961 Ayacucho-Perú

E-mail: tcardenasm@uni.edu.pe

Direction: Av. Oscar R Benavides 4977- Depto. 701-B

Departament: Lima.

Province: Callao

Téléphone: 997006672

### ACADEMIC TRAINING

#### BACHELOR

Title: BACHELOR'S DEGREE IN CHEMICAL ENGINEERING SCIENCES  
NATIONAL UNIVERSITY OF SAN CRISTOBAL DE HUAMANGA PERU

#### QUALIFICATION

Title: CHEMICAL ENGINEER  
NATIONAL UNIVERSITY OF SAN CRSITOBAL DE HUAMANGA PERU

### FURTHER TRAINING

12/1989 MASTER'S STUDIES IN METALLURGICAL ENGINEERING NATIONAL UNIVERSITY OF ENGINEERING - PERU - Workload: 2 YEARS



**LANGUAGES**

<b>LANGUAGES:</b>	English	Quechua
<b>LEVEL:</b>	Intermediate	Intermediate

**PROFESIONAL EXPERIENCE****NATIONAL UNIVERSITY OF ENGINEERING**

08/1989 – to the date

Position: Ordinary-associate professor

Professor of Physical Chemistry

Professor of Industrial Electrochemistry

Head of Research Laboratory and Applied Chemistry

.

**VITALI S. A. C. PERÜ**

08/2008 12/2009 Position: Consultant

Advice on the construction and commissioning of a prototype for the adsorption of polluting gases in the air from industrial processes. Training of permanent personnel in charge of testing and designing the prototype of interest to the company.

**RESEARCH PROJECTS**

05/2016 06/2018 "Decolorization of textile effluents from the dyeing of cellulosic fibers with reactive and direct dyes by electrochemical methods of electro-oxidation with titanium electrodes" VRI-UNI.

“Design and Construction of a Calorimeter to Determine the Heat of Reaction at Constant Pressure” VRI-UNI

03/2006 12/2008

**PROPERTY RIGHTS****INVENTION PATENT:**

“METHOD FOR MANUFACTURING POLYSTYRENE COMPOUNDS AND CARBON NANOTUBES FREE OF DISPERSING AGENT AND/OR EMULSIFYING AGENT USED”

RESOLUTION INDECOPI CIP 8 C08F 2/00; CO8F 2/01, in favor of the National University of Engineering, Teodoro Javier Cárdenas Mendoza and Teodosio Juan Chávez Campos.