



ABER DE MIS HIJOS  
RÁ MI GRANDEZA

# UNIVERSIDAD DE SONORA

---

---

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
Y METALURGIA

**ESTRATEGIA PARA EL ANÁLISIS DE IMPUREZAS  
EN SOLUCIONES DE LA PLANTA DE EXTRACCIÓN  
POR SOLVENTES Y DEPOSITACIÓN  
ELECTROLÍTICA DE MINERA BUENAVISTA DEL  
COBRE, MEDIANTE LA TÉCNICA DE EMISIÓN  
ATÓMICA (ICP-OES)**

**Trabajo Profesional**

**Que para obtener el título de:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**Presenta**

**Adriana Zavala García**

Hermosillo, Sonora

Junio de 2014

# Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## ÍNDICE DE CONTENIDO

DEDICATORIA	I
AGRADECIMIENTOS	II
INDICE DE CONTENIDO	III
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABLAS	VI
RESUMEN	VII
<b>I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</b>	<b>1</b>
1.1. Justificación	1
1.2. Objetivos	1
1.2.1. Objetivo General	1
1.2.2. Objetivos Particulares	2
<b>II. ANTECEDENTES</b>	<b>3</b>
2.1. Historia de la Planta de Extracción por Solventes y Deposición Electrolítica (E.S.D.E.) de Buenavista del Cobre	3
2.2. Principales Impurezas y su Efecto en Electrodeposición de Cobre	6
2.3. Funcionamiento de un Equipo de Análisis de Emisión Atómica	10
2.3.1. Fundamento Teórico	11
2.3.2. Descripción del Equipo ICP-OES	12
2.3.3. Tipo de Visión	13
2.3.4. Calibración del Equipo ICP-OES	14
2.3.5. Interferencias	16
2.3.6. Preparación de Reactivos y Muestra	16
<b>III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>18</b>
3.1. Método Experimental y Reactivos Utilizados	18
3.2. Ajuste de Parámetros del Equipo de Espectroscopia de Plasma Acoplado Inductivamente	20

3.3.	Determinación de Factores de Dilución de Muestras, Para el Análisis de As, Sn, Fe y Pb -----	22
3.4.	Determinación de la Longitud de Onda Para el Análisis de As, Sn, Fe y Pb-----	22
3.5.	Cuantificación de la Concentración de As, Fe, Pb y Sn, Mediante la Técnica de Espectroscopia de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) y Análisis de Resultados -----	26
3.6.	Validación de Calibración y Método-----	27
<b>IV.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN-----</b>	<b>33</b>
4.1.	Validación del Método de Análisis: Estudio Estadístico para Verificar la Aplicación de los Procedimientos Desarrollados -----	33
4.2.	Determinación General del Efecto de las Impurezas en la Electrodeposición de Cobre -----	41
4.3.	Determinación General del Efecto de la Concentración de As en la Electrodeposición de Cobre -----	42
4.4.	Determinación General del Efecto de la Concentración de Fe en la Electrodeposición de Cobre -----	43
4.5.	Determinación General del Efecto de la Concentración de Pb en la Electrodeposición de Cobre -----	45
4.6.	Determinación General del Efecto de la Concentración de Sn en la Electrodeposición de Cobre -----	46
<b>V.</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES -----</b>	<b>47</b>
<b>VI.</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----</b>	<b>49</b>
<b>ANEXO 1</b>	<b>-----</b>	<b>51</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1 Solución de alimentación a la Planta E.S.D.E., del represo Quebalix.....	4
Figura 2. Cosecha de cobre catódico y embalaje para su venta.....	6
Figura 3. Fenómeno de emisión atómica.....	11
Figura 4. ICP-OES- ThermoScientific, Modelo: iCAPDUO 6500.....	12
Figura 5. Diferentes tipos de visión en equipos ICP-OES.....	14
Figura 6. Diagrama esquemático de la metodología para el análisis de impurezas con el equipo ICP-OES iCAP DUO 6500.....	18
Figura 7. Grafica submosaico para la longitud de onda 259.94 nm del Fe. ....	24
Figura 8. Gráfica submosaico para la longitud de onda 239.56 nm del Fe. ....	24
Figura 9. Gráfica submosaico para la longitud de onda 238.203 nm del Fe. ....	25
Figura 10. Gráfica Huella Completa” de la muestra “Rico Sección 2”.....	25
Figura 11. Calibración lineal del Fe a L.O 238.204 nm.....	34
Figura 12. Calibración lineal del As a L.O 197.262 nm.....	34
Figura 13. Calibración lineal del Pb a L.O 168.215 nm.....	35
Figura 14. Calibración lineal del Sn a L.O 189.989 nm.....	35
Figura 15. Impurezas en solución de celdas de electrodeposición.....	41
Figura 16. Impurezas en solución de celdas de electrodeposición (trazas).....	42
Figura 17. Distribución de la concentración de As (ppm) en cobre catódico.....	43
Figura 18. Correlación concentración de Fe vs eficiencia de corriente.....	43
Figura 19. Distribución de la concentración de Fe (ppm) en cobre catódico.....	44
Figura 20. Distribución de la concentración de Pb (ppm) en cobre catódico.....	45
Figura 21. Distribución de la concentración de Sn (ppm) en el cobre catódico.....	46

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla I. Especificaciones estándar cobre catódico, Norma ASTM B115-10.....	7
Tabla II. Concentración en mg/l de patrones de calibración. ....	20
Tabla III. Parámetros y condiciones de operación del Equipo iCAP DUO 6500. .	21
Tabla IV. Preferencias de análisis. ....	21
Tabla V. Longitudes de onda (nm) inicial para los elementos analizados. ....	23
Tabla VI. Criterios de aceptación para la validación del método. ....	32
Tabla VII. Resultados de Análisis de Blanco, para As a L.O 197.262 nm para determinación de MDL. ....	36
Tabla VIII. Resultados de Análisis de Blanco, para Fe a L.O 238.204 nm para determinación de MDL. ....	36
Tabla IX. Resultados de Análisis de Blanco, para Pb a L.O 168.215 nm para.....	37
Tabla X. Resultados de Análisis de Blanco, para Sn a L.O 189. 989 nm para determinación de MDL. ....	37
Tabla XI. Resultados de determinación de Sesgo.....	38
Tabla XII. Resultados de determinación DPR. ....	39
Tabla XIII. Resultados del estudio estadístico realizado para verificar la aplicación de los procedimientos desarrollados.....	40
Tabla XIV. Tabla de valores críticos de la distribución "t" de Student. ....	51

## RESUMEN

La planta de extracción por solventes y deposición electrolítica (E.S.D.E. II) de la Compañía Minera Buenavista del Cobre, produce alrededor de 120 toneladas diarias de cobre catódico, con una pureza de 99.99% a partir de una solución electrolítica (electrolito) de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) y otras impurezas. La calidad del cobre catódico es vital para la planta E.S.D.E. II. Los efectos dañinos que tienen las impurezas en el proceso de deposición, o bien, sobre las propiedades físicas y químicas del cobre, se traduce en costos directos para la empresa. Es por ello que el análisis químico de impurezas en soluciones de deposición electrolítica tiene gran importancia. Adicionalmente, es necesaria la estandarización de los métodos de medición, así como la manera de interpretar los resultados, asegurando la validez y confiabilidad de los mismos. La presente estrategia permite el análisis de elementos en soluciones provenientes de extracción por solventes y deposición electrolítica a través de la cuantificación mediante la técnica de emisión atómica (ICP). El resultado final fue la obtención del análisis confiable de 16 analitos. Los resultados demuestran que es posible determinar cuantitativamente, y con una confiabilidad del 98%, los elementos de interés tales como Ag, As, Fe, Ni, Pb, Sb, Se, Sn y Zn, por su control según la Norma ASTM B115-10 (Especificaciones estándar para cobre catódico); además de otros elementos, no mencionados en la Norma, tales como Al, Ca, Cd, Co, Mg y Mn, mismos que podrían afectar los procesos extracción por solventes y electrodeposición.

## **I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

### **1.1. Justificación**

La planta de extracción por solventes y deposición electrolítica II (E.S.D.E II) de la compañía Minera Buenavista del Cobre, produce alrededor de 120 toneladas diarias de cobre catódico, con una pureza de 99.99% a partir de una solución electrolítica (electrolito) de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) y otras impurezas.

La calidad del Cobre catódico es vital para la planta E.S.D.E. II. Los efectos dañinos que tienen las impurezas en el proceso de deposición, o bien, sobre las propiedades físicas y químicas del cobre, se traduce en costos directos para la empresa debido a que se producen cátodos química y físicamente irregulares, los cuales son rechazados por no cumplir con los criterios de calidad.

Es por ello que el análisis químico de impurezas en soluciones de deposición electrolítica tiene gran importancia, por lo que es necesario contar con resultados confiables que permitan tomar las decisiones adecuadas. Adicionalmente, es necesaria la estandarización de los métodos de medición, así como la manera de interpretar los resultados, asegurando la validez y confiabilidad de los mismos.

Mediante la técnica de Espectroscopia de Emisión Atómica es posible cuantificar e identificar los elementos químicos de una muestra con gran rapidez, precisión y exactitud, lo que la hace alcanzar una consideración especial en la investigación analítica.

### **1.2. Objetivos**

#### **1.2.1. Objetivo General**

Implementar un nuevo método de análisis elemental de soluciones provenientes del proceso de extracción por solventes y deposición electrolítica, mediante la cuantificación por medio de la técnica de Emisión Atómica (ICP-OES), con buena



precisión y exactitud, y una mayor rapidez en la obtención de resultados mediante el análisis simultáneo de elementos a partir de una única preparación de la muestra.

Determinar el efecto de impurezas tales como el arsénico (As), estaño (Sn), hierro (Fe) y plomo (Pb) en el comportamiento de la electrodeposición de cobre, o bien, sobre la calidad del cobre catódico en la Planta E.S.D.E. II, de Buenavista del Cobre, mediante la cuantificación por medio de la técnica de Emisión Atómica (ICP-OES).

### **1.2.2. Objetivos Particulares**

1. Encontrar el factor de dilución adecuado para cada tipo de muestra y elemento a analizar.
2. Seleccionar las longitudes de onda óptimas para la energía emitida por cada elemento a analizar.
3. Cuantificación de la concentración As, Sn, Fe y Pb mediante un equipo de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).
4. Validación de la metodología a través de métodos estadísticos (precisión, exactitud, etc.).
5. Determinar el efecto de la concentración de As, Sn, Fe y Pb en la electrodeposición de cobre.

## II. ANTECEDENTES

### 2.1. Historia de la Planta de Extracción por Solventes y Deposición Electrolítica (E.S.D.E.) de Buenavista del Cobre

Buenavista del Cobre opera una mina de cobre de tajo abierto que está catalogada como una de las más grandes del mundo en depósitos de mineral de cobre. Se encuentra ubicada en el Municipio de Cananea, en el Estado de Sonora.

La unidad produce concentrados de cobre y molibdeno y cátodos de cobre; como subproducto están el oro y la plata.

El complejo minero Buenavista del Cobre, para la extracción de cobre, cuenta con los procesos metalúrgicos de concentradora por flotación y extracción por solventes y depositación electrolítica.

Las operaciones del sistema de lixiviación junto con las tres plantas de quebradoras y bandas para mineral lixiviable (Quebalix) y dos Plantas de Extracción por Solventes y Deposición Electrolítica (E.S.D.E. I y II) conforman el área de Hidrometalurgia.

#### Hidrometalurgia

La capacidad total del sistema de hidrometalurgia es de 152 toneladas por día de cátodos de cobre, siendo 32 toneladas de la Planta E.S.D.E.I y 120 toneladas de la Planta ESDE II. En la actualidad, este proceso es de significativa importancia, ya que la producción actual representa la cuarta parte del cobre total producido.

En el área de Hidrometalurgia el proceso se inicia con la construcción de terreros de mineral lixiviable (mineral de baja ley de cobre, entre  $0.15 < \text{Cu}\% < 0.35$ ). El mineral lixiviable es depositado a razón de 275 mil toneladas por día, de las cuales 100 mil toneladas son trituradas en las Plantas Quebalix a tamaños menores de 8 pulgadas y depositadas en terreros que alcanzan de 30 hasta 45 metros de altura.

El mineral sin triturar es depositado en terreros con alturas de hasta 200 metros con depósitos de mineral de tamaño entre 8 a 40 pulgadas.

El mineral se riega con soluciones ácidas para promover una reacción química que produce sulfato de cobre en solución (solución cabeza). Estas soluciones fluyen hacia los repesos de retención (pila de cabeza) de donde se bombean a las dos Plantas E.S.D.E. para su proceso y beneficio. Figura 1.

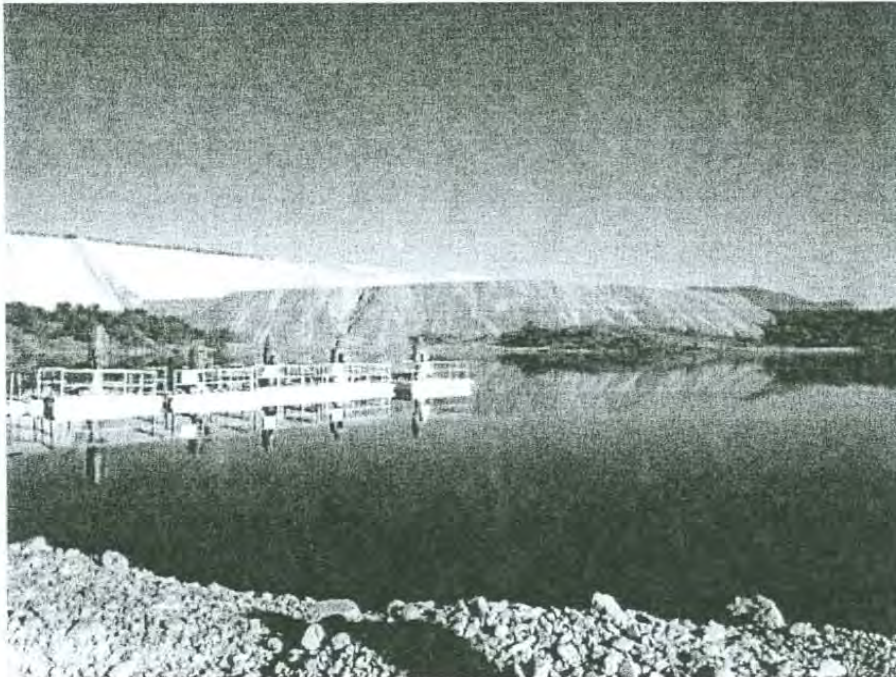


Figura 1 Solución de alimentación a la Planta E.S.D.E., del repeso Quebalix.

### Extracción por Solventes

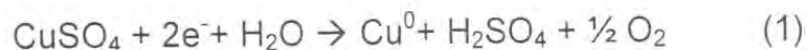
Es un proceso por el cual la solución producto de la lixiviación la cual se caracteriza por tener una baja concentración de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) disuelto (2.0 – 2.5 g/l), junto con impurezas tales como el Al, As, Co, Fe, Mn, Mg, Ni, Pb, Zn y otros disueltos durante la lixiviación, éste entra en contacto con una solución orgánica inmisible compuesta por un reactivo selectivo para el  $\text{Cu}^{2+}$  y un diluyente (Queroseno), produciéndose la extracción del ion desde la solución acuosa a la solución orgánica a través de un intercambio iónico (Etapa de Extracción). Después esos mismos iones son despojados de la solución orgánica al ponerse

en contacto con electrolito pobre (solución proveniente del proceso de electrodeposición con concentración baja de  $\text{Cu}^{2+}$ , alrededor de 28-32 g/l) a la cual se le ha adicionado ácido (150-200 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) formando un electrolito rico de alta concentración (45-50 g/l de  $\text{Cu}^{2+}$ ) que alimenta las celdas de electrodeposición (Etapa de Despojo).

La planta E.S.D.E. II, desde esta etapa, se encuentra dividida en dos secciones conocidas como sección 1 y 2.

### Deposición Electrolítica

El electrolito rico es alimentado a un conjunto de celdas en las que se transmite una corriente eléctrica que va de un ánodo insoluble a un cátodo de acero inoxidable. El cobre adquiere dos electrones y se deposita como cobre elemental gradualmente en la superficie de la placa del cátodo, el ion sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) se combina con el agua de la disolución formando ácido sulfúrico y oxígeno, siguiendo el esquema de la reacción de electrolisis de la ecuación (1), aumentando el grosor y peso hasta formar una placa o cátodo de cobre de alta pureza (>99.99% Cu) Figura 2, algunas impurezas solidas se precipitan y son llamados "lodos anódicos".



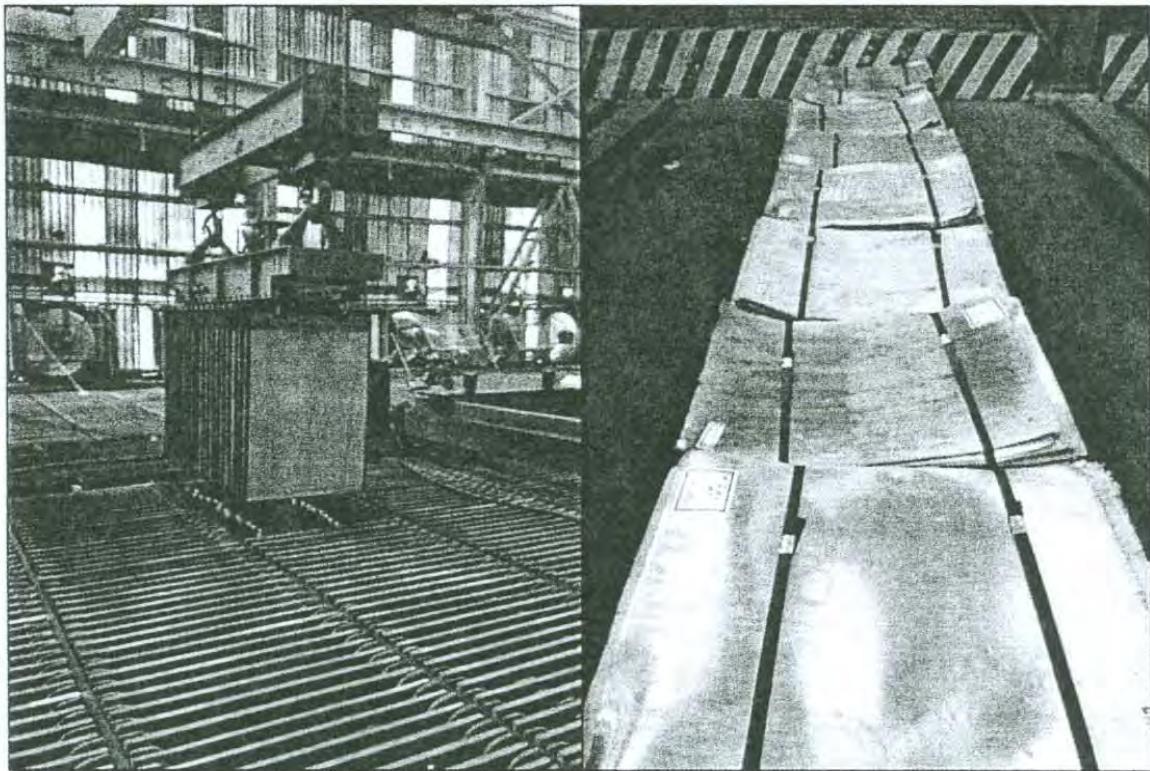


Figura 2. Cosecha de cobre catódico y embalaje para su venta.

## 2.2. Principales Impurezas y su Efecto en Electrodeposición de Cobre

La calidad del cobre catódico es vital para la planta E.S.D.E. II. Los efectos dañinos que tienen las impurezas en soluciones en el proceso de extracción por solventes y deposición electrolítica, o bien, sobre las propiedades físicas y químicas del cobre metálico, se traduce en costos directos para la empresa debido a que se producen cátodos de cobre físicamente irregulares, los cuales son rechazados por no cumplir con los criterios de calidad.

El 80% del Cobre de alta pureza producido en la planta E.S.D.E. II del complejo Minero Buenavista del Cobre, es utilizado para fabricar alambraón (hilo) o para refineries de cobre, las impurezas que este contenga puede afectar directamente la producción de este tipo de productos. Es por ello que para la planta E.S.D.E. II es de suma importancia producir cobre con bajas concentraciones de impurezas y cumplir con ello directamente con los requerimientos de los clientes externos.

Actualmente el criterio de calidad del cobre producido en la planta E.S.D.E. II se encuentra regido por la Norma ASTM B115-10 "Especificación estándar para cobre catódico", la cual especifica la concentración máxima permisible de impurezas (ppm) en este, tales especificaciones se presentan en la Tabla I.

Tabla I. Especificaciones estándar para cobre catódico, Norma ASTM B115-10.

GRUPO	I				II				III	IV				V	
ELEMENTO	Se	Te	Bi	Sub Total	Sb	As	Pb	Sub Total	S	Sn	Ni	Fe	Sub Total	Ag	TOTAL
ppm	2	2	1	3	4	5	5	<10	15	5	10	10	20	25	65

Una muestra representativa de un set de hojas de cobre, es preparada y analizada por medio de un equipo de Espectroscopia de Emisión Atómica Arco-Chispa y reportada directamente al Jefe de Control de calidad de Plantas E.S.D.E. Cuando el cobre producido cumple con dichas especificaciones es catalogado como Cobre "Grado A", de lo contrario se cataloga "Grado B" castigando el valor de venta del cobre producido.

Es por ello que el análisis químico de impurezas en soluciones de depositación electrolítica es de suma importancia, para prevenir la presencia de impurezas en las soluciones que pudieran contaminar el producto, especialmente su concentración en la solución cabeza y electrolito, siendo los elementos mencionados en la Norma ASTM B115-10 las de mayor relevancia de control, además de otros elementos que posiblemente afecten durante la electrodeposición como el aluminio (Al), calcio (Ca), cadmio (Cd), cobalto (Co) y manganeso (Mn), magnesio (Mg) y zinc (Zn).

El electrolito rico es una solución acuosa de sulfato de cobre y ácido sulfúrico (150 a 170 g/l de  $H_2SO_4$ ) que además contiene impurezas solubilizadas durante la lixiviación, que no fueron eliminadas durante el proceso de extracción por solventes, los cuales pueden contaminar el cobre catódico. El cobre se depositará en el cátodo según la ecuación (1). Según la Ley de Faraday la mínima cantidad

cantidad de electricidad teórica que se requiere para la producción de un equivalente –gramo de cobre son 96500 coulomb, o 26.8 Amper/hora. En la realidad en los procesos industriales de electrodeposición resulta necesaria una cantidad mayor. Puede haber, sin conocimiento de ello, deposición de más de una sustancia, asimismo pueden ocurrir reacciones secundarias o parasitas (Fe y Ni). El caso de la reducción de férrico a ferroso se muestra en la Ecuación (2) [1].



Además, puede haber fugas de corriente, cortocircuitos y pérdidas en forma de calor. Por lo tanto, la masa o cantidad de cobre electrodepositada en la realidad es menor a la cantidad teórica.

La eficiencia de corriente se define como la razón entre la cantidad real de cobre depositado y la que se debería haber depositado teóricamente según la Ley de Faraday indicando la fracción de corriente que es efectivamente utilizada en la reacción de deposición de cobre.

Así, por ejemplo, si la eficiencia corriente es de 85%, significa que solamente el 85% de la corriente está siendo útilmente utilizado para depositar cobre y el 15% restante está siendo empleado en reacciones paralelas o parasitarias como la de la Ecuación(2), fugas, cortos circuitos, etc.

Los cátodos utilizados durante el proceso de electrodeposición están fabricados de acero inoxidable, mientras que los ánodos están compuestos de una aleación de plomo (98.7% Pb), estaño (1.25% Sn) y calcio (0.06% Ca), los cuales bajo ciertas condiciones operacionales o por la presencia de impurezas en el electrolito puede corroerse. Aunque los elementos de su composición son parcialmente insolubles en el electrolito y se precipitan como "lodos" en el fondo de la celda, hay ocasiones en que son arrastrados mecánicamente o bien solubilizados en

pequeñas cantidades pudiendo contaminar el cobre depositado, el plomo es el principal producto de la corrosión del ánodo que contamina el cobre depositado.

Una causa probable de la corrosión del ánodo, es causada por la generación de oxígeno ( $O_2$ ) durante la reacción de electrolisis (Ecuación (1)), generando burbujas que envuelven la superficie del ánodo. El oxígeno generado puede suspender partículas de  $PbO_2$  dando lugar a la contaminación del cátodo.

Otra causa de la corrosión del ánodo se debe a la presencia de manganeso (Mn), el ion  $Mn^{2+}$ , que es la especie de manganeso más estable en electrolitos de ácido sulfúrico puede llegar a estados de oxidación más altos, por reacciones en el ánodo con el  $O_2$ , precipitando como  $MnO_2$  o permanecer en solución como permanganato ( $MnO_4^-$ ), que es un poderoso oxidante. El Mn ataca directamente a la capa protectora sobre el ánodo, produciendo  $PbO$  y  $Pb(OH)_2$ , lo que genera la corrosión acelerada del ánodo [1-4]. Durante la electrolisis, los iones de plomo ( $Pb^{+2}$ ) en la solución reaccionan con el ácido sulfúrico del electrolito para formar sulfato de plomo ( $PbSO_4$ ) que puede migrar hacia el cátodo [1].

El sulfato de cobalto tiene la función de disminuir el potencial de corrosión del ánodo al suprimir la formación de  $O_2$  (Ecuación (1)), en la superficie de éste y con ello disminuir la contaminación por plomo de los cátodos de cobre [5]. El cobalto es agregado directamente al flujo de electrolito que alimenta las celdas de electrodeposición.

Otras impurezas, que no afectan directamente a la corrosión del ánodo, pero que si están presentes en solución pueden contaminar el cobre en el cátodo, son por ejemplo el arsénico y antimonio, ya que sus potenciales son ligeramente cercanos al del cobre en la solución de sulfato, por lo tanto pueden depositarse junto con este (normalmente a concentraciones de arsénico entre 10 a 80 g/l y el antimonio entre 0.02 - 0.1 g/l), causando depósitos quebradizos y superficies rugosas. Otro elemento que causa depósitos granulares es el bismuto [3].



El estaño (Sn) puede solubilizarse ligeramente en la solución de sulfato y depositarse junto con el cobre. Si la plata se encuentra presente como impureza, una pequeña cantidad se depositara junto con el cobre en el cátodo, favorecido por una alta densidad de corriente [3]. Además, estudios realizados, revelan que conforme aumenta la concentración de plata el consumo de corriente aumenta, y con ello disminuye la eficiencia de corriente [5].

En general, impurezas tales como el arsénico (As), antimonio (Sb), bismuto (Bi), estaño (Sn), hierro (Fe), níquel (Ni), selenio (Se) y la plata (Ag), son parcial o totalmente solubles en la solución de sulfato. Bajo parámetros de operación óptimos estos no se depositaran junto con el cobre en el cátodo, sin embargo, se debe impedir que se acumulen en el electrolito.

La calidad química del cobre catódico está fuertemente ligada a la calidad física o apariencia presentada por el depósito de cobre. Un depósito liso, presenta mejor calidad química que otro rugoso y poroso. Eso se debe a que, en un depósito liso y sin porosidad, la solución que contiene iones y partículas de impurezas, no quedan atrapados en posibles huecos del depósito.

Para obtener un buen depósito de cobre en el cátodo, se agrega el aditivo "Guar", el cual es un polisacárido soluble en agua (una larga cadena hecha de la azúcares galactosa y manosa) que se utiliza para mejorar la calidad física del cobre.

### **2.3. Funcionamiento de un Equipo de Análisis de Emisión Atómica**

La Espectroscopia de Emisión Atómica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo ICP-OES (por sus siglas en inglés, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), es una técnica de la espectroscopia, que permite realizar análisis cualitativos y cuantitativos de elementos, inclusive trazas, presentes en una muestra líquida mediante su espectro de emisión utilizando el plasma como fuente de excitación.

### 2.3.1. Fundamento Teórico

En 1927, Irving Langmuir (Premio Nobel de Química en 1932) y su discípulo Lewi Tonks introducen la palabra Plasma para designar a un gas ionizado y eléctricamente neutro confinado en tubos de descarga, considerándosele un cuarto estado de la materia. Desde el punto de vista de su aplicación en la espectroquímica, el plasma se define como un gas, usualmente argón, parcialmente ionizado (basta con que lo estén el 1% de sus átomos o moléculas), eléctricamente neutro en su conjunto y confinado en un campo radiofrecuencia oscilante (RF).

El ICP-OES utiliza una fuente de plasma de alta frecuencia de acoplamiento inductivo para disociar los átomos y iones que constituyen la muestra a altas temperaturas (8,000-10,000°C), absorbiendo la energía del plasma y excitando a los electrones a un estado superior de energía, cuando el electrón vuelve a su posición anterior, se libera un fotón de luz (energía) produciéndose un espectro óptico característico de la luz emitida por el átomo o ion conocido como emisión óptica, generando una longitud de onda específica por lo que el analito puede ser identificado, figura 3. A su vez, la cantidad de energía emitida (intensidad) es proporcional a la respectiva concentración de átomos o iones de un elemento presentes en la muestra.

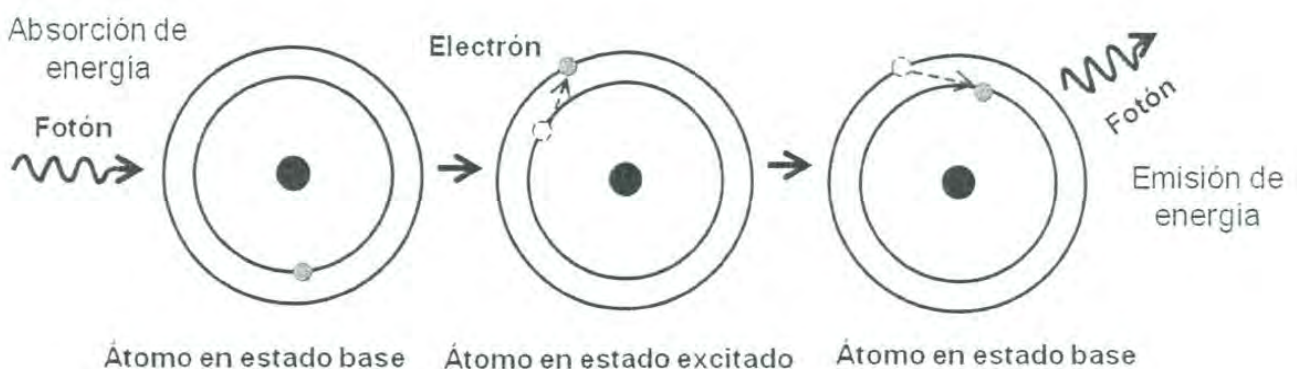


Figura 3. Fenómeno de emisión atómica, producto de la excitación de los átomos.

### 2.3.2. Descripción del Equipo ICP-OES

Durante el desarrollo de la presente metodología, se utiliza un equipo ICP-OES con visión dúo, marca ThermoScientific, modelo iCAP 6500, número de serie 20114408, el cual utiliza el sistema iTEVA para el proceso de datos, figura 4.

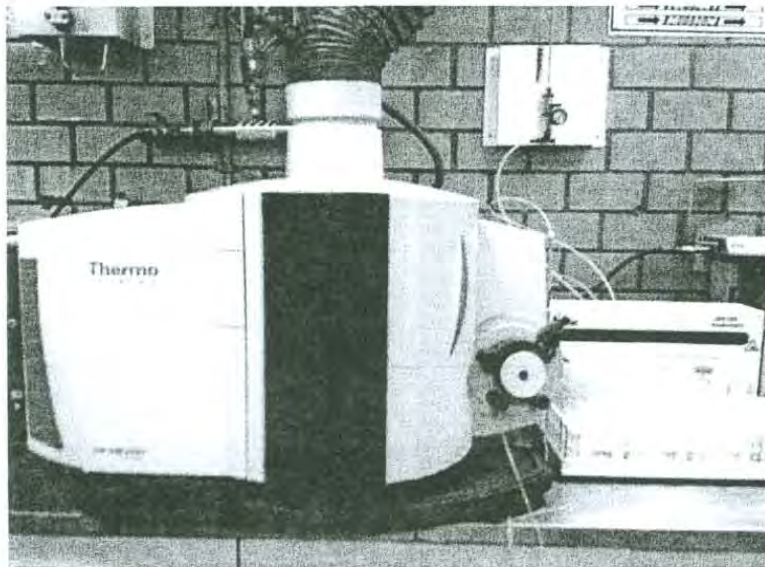


Figura 4. ICP-OES- ThermoScientific, Modelo: iCAPDUO 6500.

La introducción de la muestra en el ICP-OES es un proceso fundamental para llevar a cabo la ionización, la muestra líquida es introducida con una bomba peristáltica a un flujo constante por un nebulizador, usando una alta velocidad de flujo de gas para formar gotas pequeñas del líquido en *aerosol*, después es introducido dentro de una cámara ciclónica la cual remueve las gotas grandes que van al drenado.

La muestra *aerosol* es introducida dentro del plasma, contenido en una antorcha de cuarzo la cual usa un flujo de gas tangencial para contener el plasma. Al final de la misma se encuentra una bobina de inducción, alimentada por un generador de alta frecuencia.

Los haces de luz emitidos en el plasma por los diferentes elementos que componen la muestra son focalizados sobre un monocromador, separando sus longitudes de onda para ser capaz de identificar los elementos, colocándolas en una imagen bidimensional en el detector (RACID86).

La intensidad o cantidad de luz en cuentas por segundo es registrada por el detector. Esto se compara con la intensidad de los niveles de concentración conocida (calibración) y una operación de identificación y concentración se calcula.

### **2.3.3. Tipo de Visión**

La región del plasma donde se realiza la medición de la emisión es conocida como zona analítica normal, hasta hace poco la zona analítica se observaba por un lado del plasma que opera en una orientación vertical, a este enfoque de la espectroscopia del ICP-OES se le conoce como visión radial o lateral.

A principios de 1990, se comercializan los primeros equipos ICP-OES con una nueva "visión" de la zona de analítica normal conocida como Axial o de fin, donde el plasma se hace girar a una posición horizontal y la zona se observa desde el extremo final del plasma, figura 5.

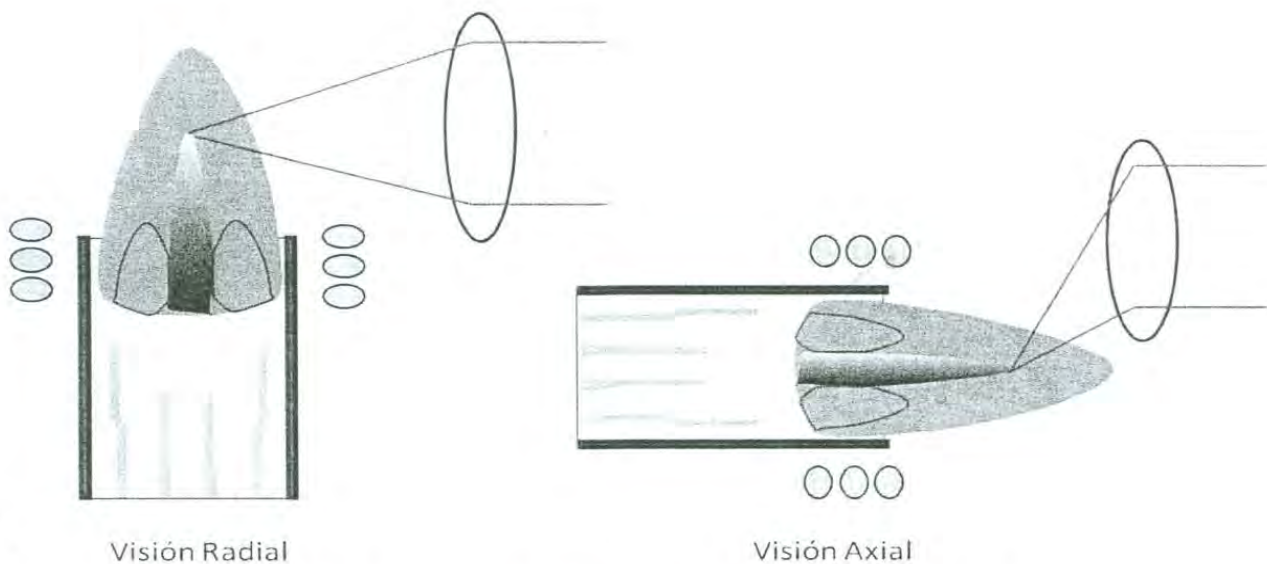


Figura 5. Diferentes tipos de visión en equipos ICP-OES.

Recientemente, se han introducido instrumentos que combinan tanto la visualización radial como axial, llamado de doble vista (visión dúo), siendo posible combinar las vistas en una sola muestra.

La visión axial permite obtener mayor sensibilidad y bajos límites de detección, pero es susceptible a interferencias y solo puede usarse para soluciones limpias.

La visión radial, en cambio es más robusto, se utiliza para soluciones con matrices de alto contenido de sales, ya que es menos afectado por las interferencias, además proporciona una excelente linealidad pero es menos sensible.

La visión Dúo, es más útil en los casos de muestras con matrices muy complicadas que tienen una amplia cantidad de concentraciones elementales. Este sistema de doble vista permite al usuario optimizar la configuración apropiada para el tipo de muestra [7-9].

#### 2.3.4. Calibración del Equipo ICP-OES

La cuantificación de un dato medido con el ICP-OES se alcanza a través de la comparación de las cuentas medidas de la muestra desconocida con aquellas de una sustancia que tiene una cantidad medida del elemento de interés.

## Análisis Cualitativo

El ICP-OES permite recoger las señales de todos los elementos presentes en una muestra durante una serie de mapeos, las longitudes de onda de la emisión son conocidas muy exactamente, los mapas de los espectros son comparados a una base de datos de 50,000 líneas (Base de datos NIST Y MIT). Los elementos pueden ser identificados positivamente por sus posiciones en el detector durante los mapeos para determinar la presencia o no de un analito y para identificar las posibles fuentes de interferencias.

Si la composición de la muestra es desconocida, es imprescindible realizar este tipo de análisis cualitativo antes de una determinación cuantitativa total.

## Análisis Cuantitativo

### *a) Calibración externa*

Es el método de calibración más utilizado, caracterizándose por usar soluciones de calibración. Estos pueden tener un ácido simple o una matriz acuosa conteniendo los analitos de interés, es necesario preparar las soluciones que cubran todo el rango de concentración esperado.

El ajuste de unas líneas de calibración de una solución medida se hace mediante un análisis de regresión de mínimos cuadrados. Bajo condiciones ideales, los datos medidos deberán tener una función lineal exacta. Sin embargo existen errores que deben de tenerse en cuenta.

### *b) Adición de estándares*

La calibración se realiza usando alícuotas de la muestra que va a ser analizada, añadiéndose en aumento una solución que contiene los elementos de interés. Una vez que las muestras son analizadas, se construye un gráfico de la integral del

elemento de interés vs la concentración. La intercepción de la línea de calibración sobre el eje X, da la concentración del elemento.

Este método da alta exactitud y precisión, pero lleva mucho costo de tiempo y solamente se pueden realizar para pocos elementos

### **2.3.5. Interferencias**

En la Espectrometría, la principal desventaja, es la posibilidad de solapamiento espectral y la influencia de la radiación de fondo de otros elementos y del propio gas plasmógeno.

Aunque la mayoría de los instrumentos de ICP utilizan una óptica de alta resolución y corrección de fondo para minimizar estas interferencias, los análisis de trazas de metales en presencia de un gran exceso de un determinado metal generan dificultades.

Con el fin de evitar las interferencias físicas y espectrales, la proporción de sólidos disueltos y el contenido de ácido no deben ser altos. Debe igualarse la matriz (características) de la muestra y de las soluciones de calibración.

En la actualidad, la mayoría de los equipos de ICP-OES cuentan con sistemas para la eliminación de estas interferencias.

Las interferencias, están asociadas con la nebulización y transporte de la muestra. Cambios en las propiedades físicas de la muestra, tal como la viscosidad y tensión superficial y altos sólidos, pueden causar errores significantes.

### **2.3.6. Preparación de Reactivos y Muestra**

Todos los productos químicos utilizados deben ser adecuados para el análisis de trazas. Los reactivos deberán ser seleccionados para asegurar que el contenido del analito o interferencias sean insignificante en relación con la concentración del elemento más bajo que se determine.

La concentración de los elementos en las soluciones de calibración se debe seleccionar para asegurar que el rango de trabajo está cubierto. Si es necesario, deben añadirse otros elementos para adaptar la solución de referencia a la matriz.

Debe utilizarse una solución de control de calidad, para comprobar la calibración del espectrómetro de masas y optimizar las condiciones [8-11].



### III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

#### 3.1. Método Experimental y Reactivos Utilizados

En la figura 6, se muestra un esquema sistemático de la metodología empleada para el análisis de impurezas contenidas en soluciones provenientes de la Planta de Extracción por Solventes.

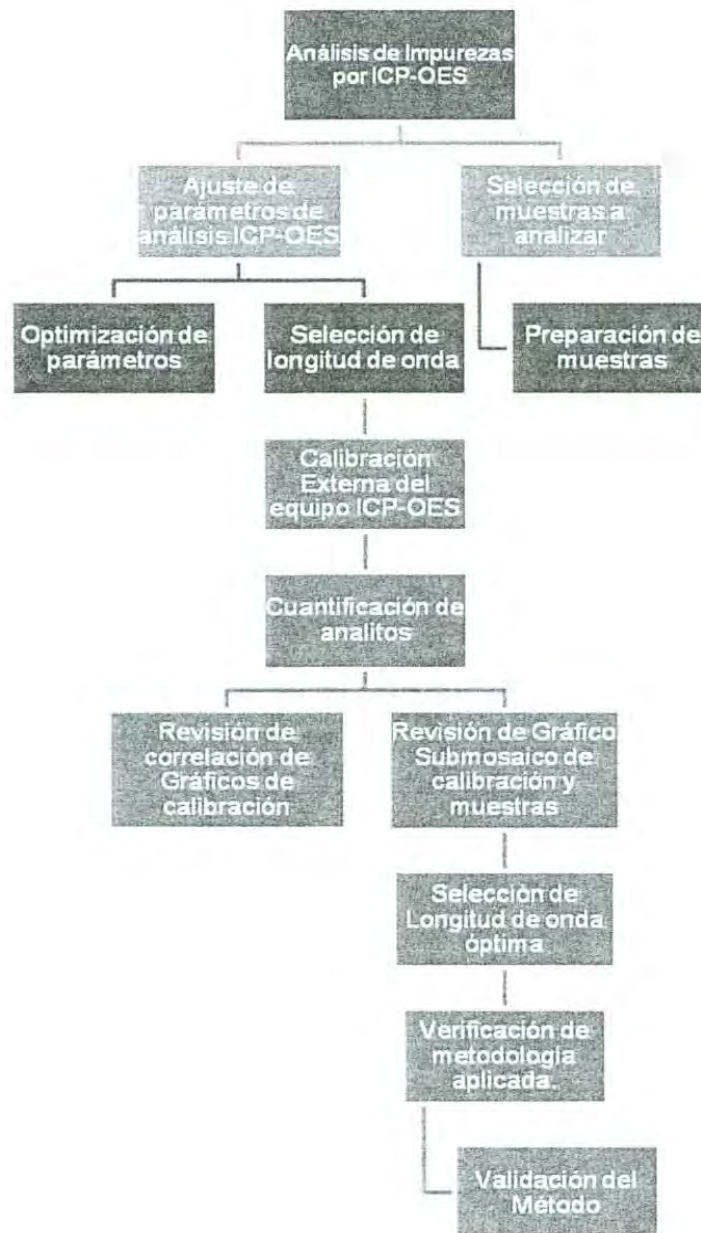


Figura 6. Diagrama esquemático de la metodología para el análisis de impurezas con el equipo ICP-OES iCAP DUO 6500.

## Reactivos

- Ácido nítrico 65.85% de pureza, marca J.T Baker.
- Ácido sulfúrico 95-98% de pureza, marca Jalmek.
- Solución matriz certificada, marca Perkin Elmer Pure plus de 100 mg/l de Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn en 5% Ácido Nítrico
- Agua desionizada.
- Solución de control de calidad (QCs):
  - i) Solución certificada marca Perkin Elmer Pure plus, 2 mg/l de: Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Pb, Sb, Se, Th, Tl, U, V, Zn.
  - ii) Solución certificada marca Perkin Elmer Pure plus 20 mg/l de: Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V, Zn.
  - iii) Solución certificada marca High Purity 15 mg/ Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Pb, Sb, Se, Zn.

## Preparación de Estándares

- La solución blanco fue preparada a razón de 2% (v/v) de Ácido Nítrico y 0.5% (v/v) de Ácido Sulfúrico.
- La solución dilutora fue preparada a razón del 2% (v/v) de Ácido Nítrico
- Los estándares utilizados para la curva de calibración (patrones de calibración) fueron preparados a partir de una solución estándar matriz certificada Marca Perkin Elmer Pure plus de 100 mg/l, según se muestra en la tabla II.
- Solución de control de calidad (QCs):
  - i) Solución de chequeo de calibración con una concentración de 15 mg/l, preparada a partir de la solución matriz de 100 mg/l.

- ii) Solución de chequeo de calibración con una concentración de 15 mg/l Certificada, Marca High Purity.

Tabla II. Concentración en mg/l de patrones de calibración.

<b>Patrones de Calibración</b>				
<b>Elemento</b>	<b>Blanco</b>	<b>Patrón de Calibración 1</b>	<b>Patrón de Calibración 2</b>	<b>Patrón de Calibración 3</b>
Ag	0	5	10	20
Al	0	5	10	20
As	0	5	10	20
Ca	0	5	10	20
Cd	0	5	10	20
Co	0	5	10	20
CU	0	5	10	20
Fe	0	5	10	20
Mg	0	5	10	20
Mn	0	5	10	20
Ni	0	5	10	20
Pb	0	5	10	20
Sb	0	5	10	20
Se	0	5	10	20
Sn	0	5	10	20
Zn	0	5	10	20

### **3.2. Ajuste de Parámetros del Equipo de Espectroscopia de Plasma Acoplado Inductivamente**

Antes de comenzar el análisis se realiza una optimización automática del espectrómetro y un ajuste de autopicos utilizando una solución multiestándar de 5ppm de los elementos a analizar.

Las condiciones del instrumento y del método usado para el análisis se describen en las siguientes tabla III y IV: Condiciones de Equipo iCAP DUO 6500.

Tabla III. Parámetros y condiciones de operación del Equipo iCAP DUO 6500.

<b>Parámetro</b>	<b>Condiciones</b>
<b>Flujo de gas de Nebulización</b>	0.7 l/min
<b>Flujo de gas de Refrigeración</b>	12 l/min
<b>Flujo de gas Auxiliar</b>	0.5 l/min
<b>Fuente de RF</b>	1150 W
<b>Velocidad de Bomba</b>	45 rpm
<b>Introducción de muestra</b>	Nebulizador

Tabla IV. Preferencias de análisis.

<b>Parámetro</b>	<b>Condición</b>
<b>Tiempo de estabilización de muestra</b>	45 seg
<b>Número de repeticiones</b>	3
<b>Modo de análisis</b>	Precisión
<b>Visión del Plasma</b>	Automática
<b>Tiempo de integración de Análisis</b>	Axial: L.O. Baja / 15 seg. L.O. Alta / 5 seg.
	Radial: L.O. Baja / 15 seg. L.O. Alta / 5 seg.

### **3.3. Determinación de Factores de Dilución de Muestras, Para el Análisis de As, Sn, Fe y Pb**

Para el presente trabajo, las muestras utilizadas fueron:

- Solución cabeza, alimentación a Planta E.S.D.E. II.
- Solución electrolito rico y pobre, soluciones de alimentación y descarga de celdas del proceso de electrodeposición, respectivamente.

Considerando:

- La alta concentración de cobre (40 -50 g/l de Cu), con respecto a los demás elementos presentes.
- La concentración de ácido sulfúrico (150- 170 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- La concentración de sólidos,

Surge la necesidad de igualar matriz de la muestra con respecto a los estándares de calibración y realizar una dilución tal que la concentración de cobre en la muestra no pueda ser una interferencia y la concentración de ácido sulfúrico y sólidos no afecte la viscosidad.

Se opta por preparar la muestra a una relación 1:100 (1 ml de muestra y 99 ml de solución dilutora).

### **3.4. Determinación de la Longitud de Onda Para el Análisis de As, Sn, Fe y Pb**

Inicialmente se seleccionaron 3 longitudes de onda (L.O) por elemento, utilizando la visión "Duo" del equipo. Tabla V.

Tabla V. Longitudes de onda (nm) inicial para los elementos analizados.

As	Fe	Sn	Pb
193.76	239.56	283.99	168.205
189.04	259.94	242.949	280.199
234.98	238.2	189.989	182.205

Se realiza una calibración, mediante un modelo de línea recta, con los patrones de calibración antes mencionados, obteniéndose una curva de calibración.

- Para seleccionar la L.O más apropiada para cada elemento y tipo de muestra, se basa en una revisión visual de la curva de calibración (C.C), presencia de interferencias observadas en la gráfica submosaico (G.S), resultados de los QCs y el coeficiente de correlación lineal.

Inicialmente se realiza un análisis de las G.S arrojada de la lectura tanto de una muestra al azar de un electrolito como de cada patrón de calibración.

Durante el desarrollo de esta técnica se utilizó el electrolito de alimentación a las celdas iniciadoras o limpiadoras de electrodeposición sección 2 de la planta E.S.D.E. II, "Rico DE".

En el caso del análisis de G.S del Fe se observó lo siguiente:

En la figura 7 se pudo observar una ligera interferencia de lado izquierdo de la lectura.

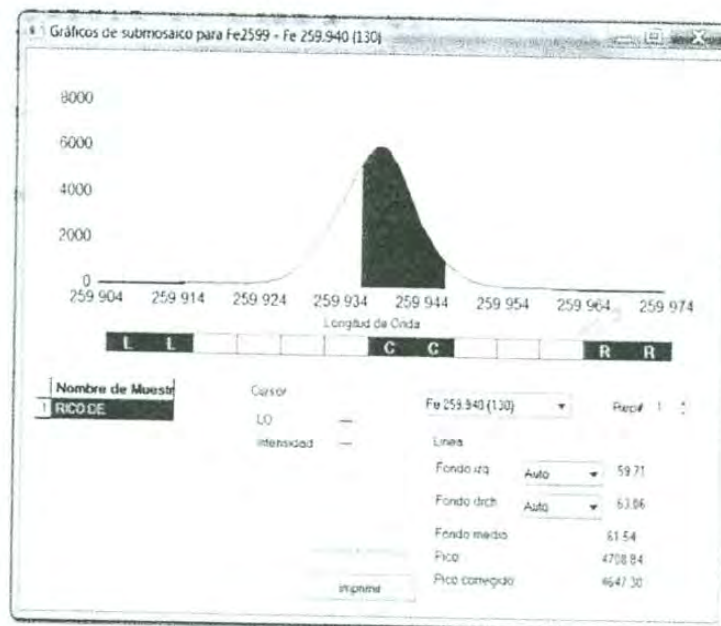


Figura 7. Grafica submosaico para la longitud de onda 259.94 nm del Fe.

En la figura 8 no se observa la interferencia, pero la lectura de intensidad se encuentra ligeramente sesgada a la derecha.

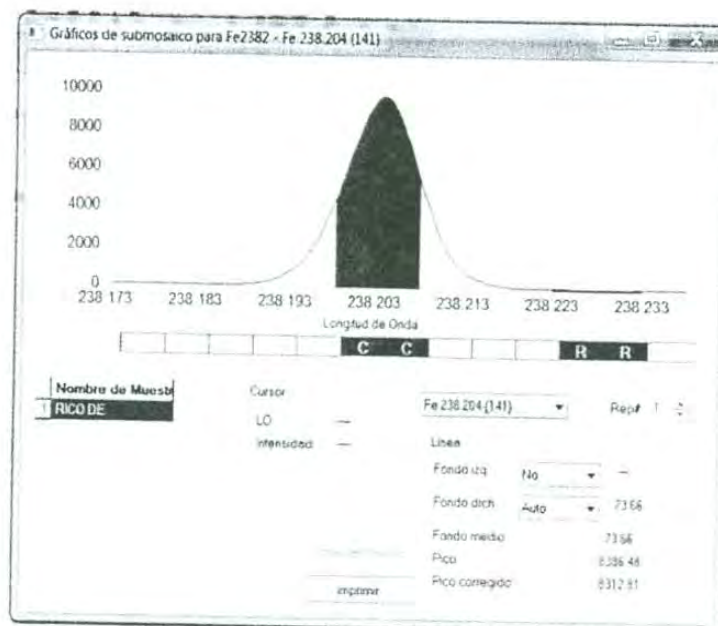


Figura 8. Gráfica submosaico para la longitud de onda 239.56nm del Fe.

Por otro lado, en la figura 9 se puede observar una lectura uniforme y sin interferencias aparentes.

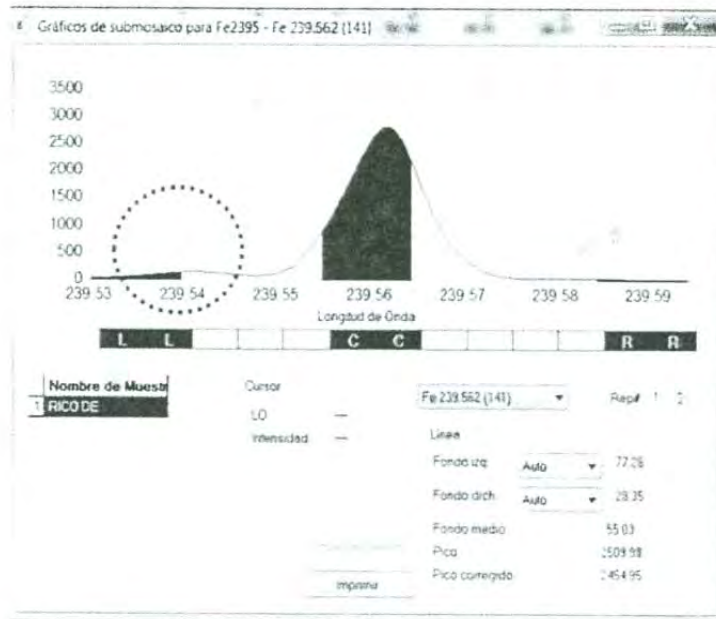


Figura 9. Gráfica submosaico para la longitud de onda 238.203nm del Fe.

Para comprobar la presencia de hierro en la muestra con un debido análisis cualitativo de la muestra, se utilizó el sistema Thermo Scientific iTEVA Software.

Se eligieron las longitudes de onda de los elementos que no presentaron interferencias en el análisis de G.S y se analiza una “Huella Completa” de la muestra “Rico De”, figura 10.

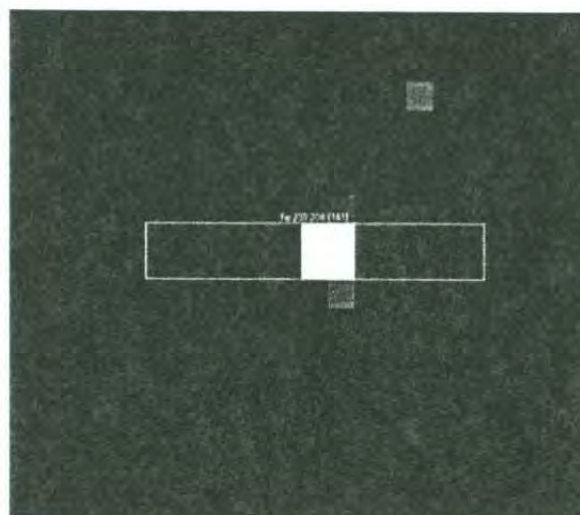


Figura 10. Gráfica “Huella Completa” de la muestra “Rico Sección 2”.



### **3.5. Cuantificación de la Concentración de As, Fe, Pb y Sn, Mediante la Técnica de Espectroscopia de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) y Análisis de Resultados**

#### Condiciones de Funcionamiento

Antes de comenzar con el análisis, se abre purga de argón durante una hora. Concluido ese tiempo se enciende el enfriador del equipo (chiller) por un periodo de 20 min y se enciende el sistema de extracción de gases del equipo.

Se revisa que las mangueras de introducción de muestra estén debidamente conectadas, llenar el recipiente de lavado con agua destilada y se enciende el auto-muestreador.

#### Procedimiento Instrumental

Se abre el sistema Thermo Scientific iTEVA Control Center y se inicia sesión con el nombre de usuario de "Admin".

Se selecciona "Analista", seguido del método "Impurezas corte oficial". Se programan las condiciones y parámetros operacionales tabulados en las Tablas III y IV.

Se selecciona la introducción de muestras automática (auto-muestreador CETAC AFX-520). Se coloca la información de las muestras: identificación, coeficiente de dilución y se asigna la posición en el auto-muestreador.

Para el presente método se utilizó la calibración externa. Se ubica en las posiciones asignadas por el método, la solución blanco y las soluciones de calibrado y control, preparadas según lo indicado en la Tabla II. Se colocan las muestras en el auto-muestreador siguiendo el ordenamiento consignado en el método.

Se enciende la antorcha y se espera 20 minutos que se estabilice el plasma. Se inicia la calibración dando al equipo la orden de iniciar análisis. Una vez finalizada la calibración, se inspecciona visualmente la curva obtenida y su coeficiente de correlación.

Se inicia la lectura de las muestras y controles. Concluido el análisis se procedió a apagar la antorcha.

Se guardan los resultados y se guarda el informe, seleccionando en el menú la opción Informes. El informe digital se archivó en el equipo de cómputo.

Se cierra el programa que maneja el ICP y se procede a realizar el análisis de resultados.

En análisis de resultados se realizó usando el sistema de análisis estadístico de resultado StatView Versión 5.0.1.

Se seleccionaron como datos de análisis los resultados obtenidos de las muestra, solución de alimentación (electrolito rico) y de descarga de celdas de electrodeposición (electrolito pobre). Además de los resultados del análisis del cobre catódico (reporte emitido por personal del Laboratorio de Control de Calidad Plantas E.S.D.E.) y eficiencia de corriente.

### **3.6. Validación de Calibración y Método: Estudio Estadístico para Verificar la Aplicación de los Procedimientos Desarrollados**

Al tratarse de un método nuevo, la validación del método cobra gran importancia para asegurar que los resultados entregados sean confiables. Determinando por fundamentos estadísticos que el método es adecuado para su aplicación.

Se establecen los parámetros a evaluar, su criterio de aceptabilidad para cada parámetro de validación y las pruebas experimentales:

1. Selectividad
2. Linealidad
3. Sensibilidad del método: Limite de detección.
4. Exactitud: sesgo del método.
5. Precisión: Repetibilidad

La selectividad, consistió en analizar 3 veces la muestra Rico DE, revisando su respectiva G.S y determinar si existen interferencias que pudieran afectar o alterar los resultados.

La linealidad, el criterio de aceptación que se usó para determinar la linealidad es el coeficiente de correlación ( $r$ ). Para ello se realizó una calibración del equipo, se revisa el valor de  $r$  de la curva de calibración en base a los resultados arrojados por el sistema Thermo Scientific iTEVA por elemento o analito. El valor de  $r$  deberá estar comprendido entre 0.99 a 1.0.

Se realiza una evaluación estadística de prueba t-Student, como mejor indicador del modelo lineal. Se calcula un valor de  $t_{cal}$  con  $n-2$  grados de libertad y se compara con el valor tabulado de  $t_{cri}$  para el nivel de confianza del 98 % ( $\alpha=0.01$ ), dos colas, en este caso para un numero de grados de libertad "n" que depende del número de patrones de calibración.

Para probar si existe una correlación significativa: La hipótesis nula  $H_0$  es que no existe correlación entre X y Y. Si el valor observado de  $t$ , es mayor  $T_{cri}$ , se rechaza la hipótesis nula  $H_0$ , siendo la correlación lineal significativa con la probabilidad calculada. Para calcular  $t_{cal}$  se utiliza la Ecuación (3):

$$t_{cal} = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (3)$$

Para determinar  $t_{cri}$  se utiliza la tabla del Anexo I,  $\alpha=0.01$  y  $n=2$ . Debido a que se utilizan 4 patrones (contando el blanco) para la calibración, sin excepción el valor de  $T_{cri}$  es igual a 6.965.

El límite de detección del método (MDL del inglés Method Detection Limits) nos proporciona información sobre la mínima concentración de analito diferente a cero, que puede ser detectada con un nivel de confianza del 98%. Esto indica que la señal o respuesta del instrumento puede asociarse de un 98 a 100% con la concentración del analito.

Los límites correspondientes al método implementado en este estudio se han establecido de en función del análisis de los blancos, como se expone a continuación:

Se realizan diez mediciones del blanco, bajo las misma condición operativa, una vez realizado el análisis se solicita al sistema Thermo Scientific iTEVA un reporte de tipo "MDL" de las 10 muestras analizadas del blanco., automáticamente el software proporciona el valor de la desviación estándar (S), el valor de t-student para un nivel de confianza del 98% y  $n=9$  grados de libertad, calculando automáticamente el valor de MDL. O bien, puede calcularse utilizando la Ecuación 4.

$$MDL = S * t_{(n,98\%)} \quad (4)$$

Donde, S es la desviación estándar y  $t_{(n,98\%)}=2.821$  según la tabla del Anexo 1.

Para analitos de concentraciones muy bajas (<1 mg/l) y debido a que el método debe ser sensible a detectarlas, el valor de MDL deberá ser menor a 0.05 mg/l. Por el contrario, para analitos que se encuentren en concentraciones mayores a 1.0 mg/l el valor de MDL deberá ser menor a 0.5 mg/l.

Se buscar el valor de t- Student en tabla (Anexo I) para 9 grados de libertad y el porcentaje de seguridad del 98%. El valor de  $T_{cri}$  es igual a 3.143

Con la finalidad de evaluar el Equipo utilizado para realizar la medición, en este caso el espectrómetro ICP Thermo Scientific iCAP 6500, se realiza un estudio de repetibilidad de las mediciones.

Para implementar el estudio de repetibilidad se realiza una serie de mediciones sucesivas de la misma muestra, en este caso el Electrolito Rico DE, bajo las mismas condiciones de medición, el mismo método de medición y la determinación se realiza por el mismo analista.

Se calcula la diferencia porcentual relativa (DPR) según la Ecuación 7:

$$DPR = \frac{X_1 - X_2}{\frac{X_1 + X_2}{2}} * 100 \quad (7)$$

Donde:

$X_1$ = Primera medición del analito

$X_2$ = Segunda medición del analito

Se utiliza como criterio de aceptación para analitos de concentraciones muy bajas (<0.1 mg/l) o cercanas al MDL, DPR deberá ser menor al 20%. Por el contrario, para analitos que se encuentren en concentraciones mayores a 1 mg/l el valor de DPR deberá ser menor al 10% [12-15].

Se resumen criterios de aceptación en la tabla VI:

Tabla VI. Criterios de aceptación para la validación del método.

Parámetro a evaluar	Criterio de aceptación
Linealidad	$r > 0.99$ Se calcula: $t_{cal} = \frac{ r \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$ $t_{cal} > t_{cri} 6.965$
Límite de detección del método (MDL)	<b>Para trazas:</b> MDL < 0.05 mg/l <b>Para elementos de concentración alta:</b> MDL < 0.5 mg/l
Sesgo	$t_{cal} < t_{cri} \text{ o } t_{cal} < 3.146$
Repetibilidad	<b>Para trazas:</b> DPR < 20% <b>Para elementos de concentración alta:</b> DPR < 10 %

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Validación del Método de Análisis: Estudio Estadístico para Verificar la Aplicación de los Procedimientos Desarrollados

El objetivo de la presente estrategia fue, como se indicó en un principio, el de elaborar un método que permita el análisis de elementos en soluciones provenientes de Extracción por Solventes y Deposición Electrolítica a través de la cuantificación mediante la técnica de emisión atómica (ICP). Donde el resultado final ha sido la obtención del análisis confiable de 16 analitos.

A lo largo de los experimentos realizados y mencionados en el Capítulo III se ha comprobado que mediante este método es posible determinar cuantitativamente y con una confiabilidad del 98% los elementos de interés Ag, As, Fe, Ni, Pb, Sb, Se, Sn y Zn, por su control según la Norma ASTM B115-10 (tabla I). Además de otros elementos, no mencionados en la Norma ASTM B115-10, tal como Al, Ca, Cd, Co, Mg y Mn, pero que podrían afectar los procesos de Extracción por solventes y electrodepositación.

Se han elegido para la discusión de la validación del método, los resultados obtenidos de la calibración de los elementos o analitos As, Fe, Pb-y Sn, por su control en la Norma ASTM B115-10 y la probable contaminación química del cobre catódico.

#### Calibración Externa

Los resultados obtenidos de la calibración externa del equipo para los diferentes elementos analizados tienen buena concordancia con los valores recomendados de aceptación según la Tabla IV, del apartado 3.6, con una Linealidad  $>0.99$ . Como se muestra en las Figuras 11, 12, 13, y 14.

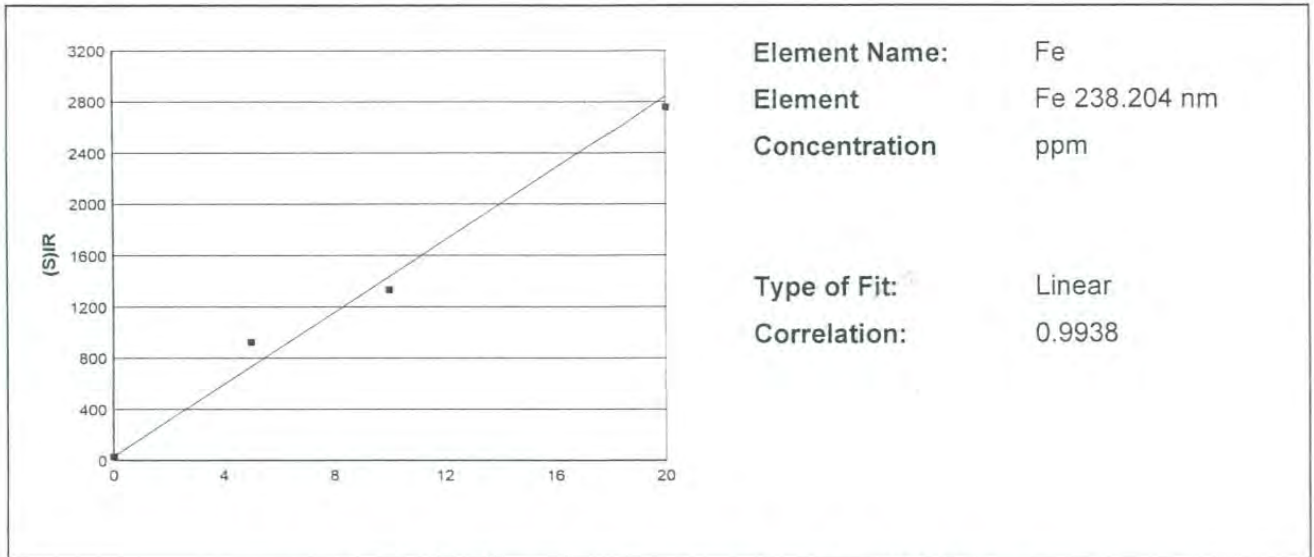


Figura 11. Calibración Lineal del Fe a L.O 238.204nm

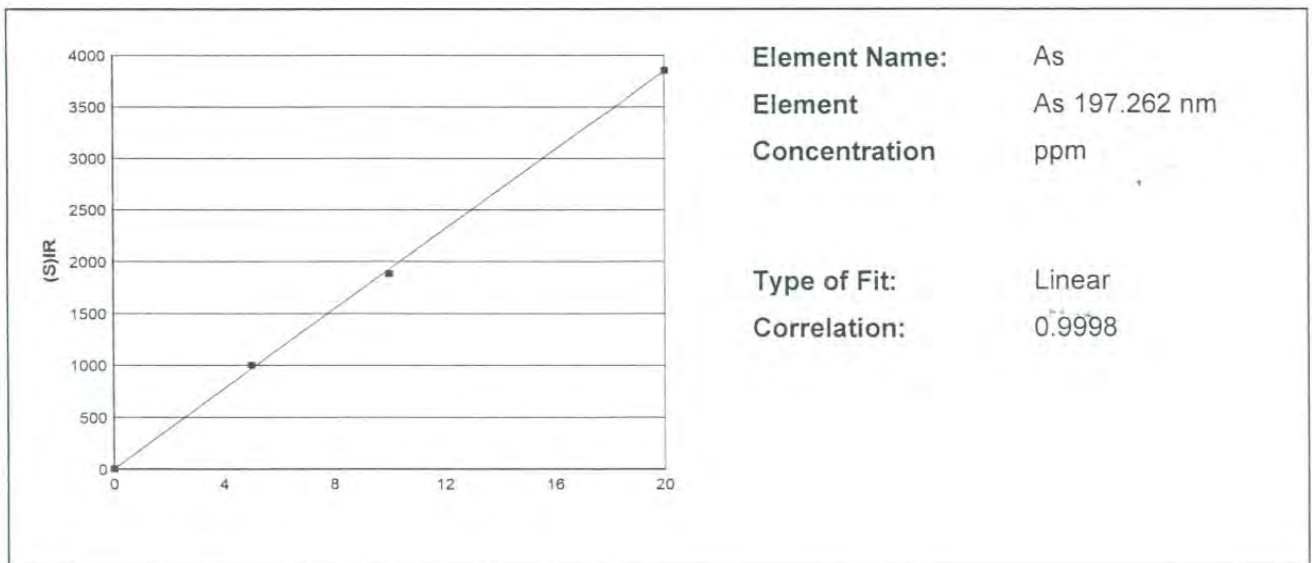


Figura 12. Calibración Lineal del As a L.O 197.262nm



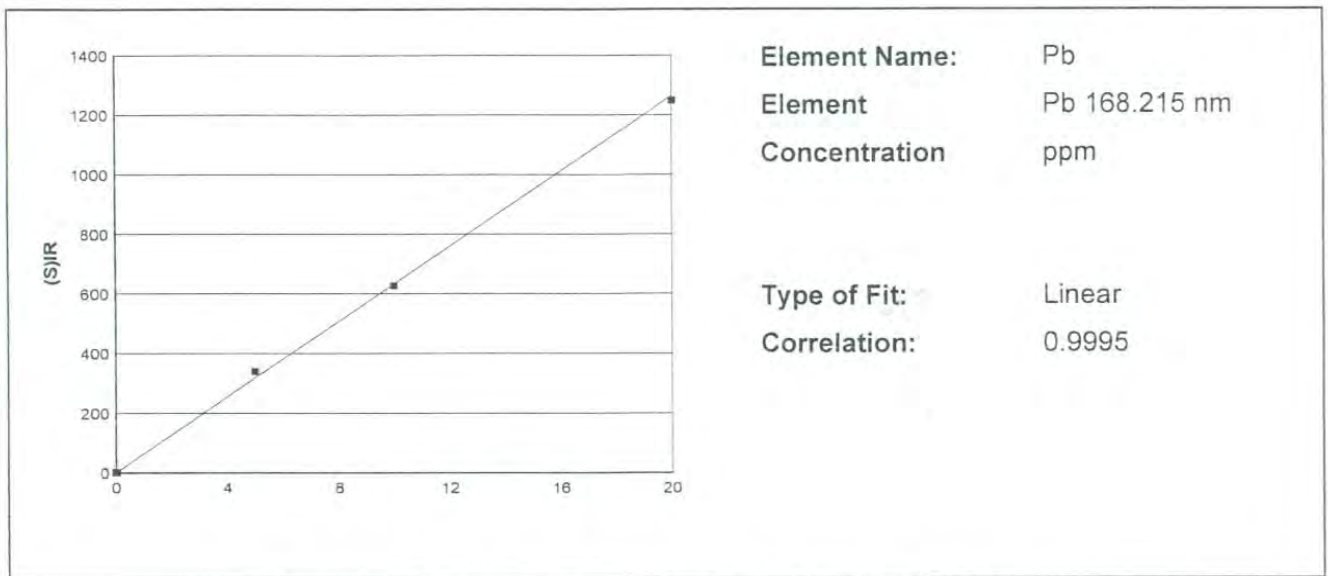


Figura 13. Calibración Lineal del Pb a L.O 168.215nm

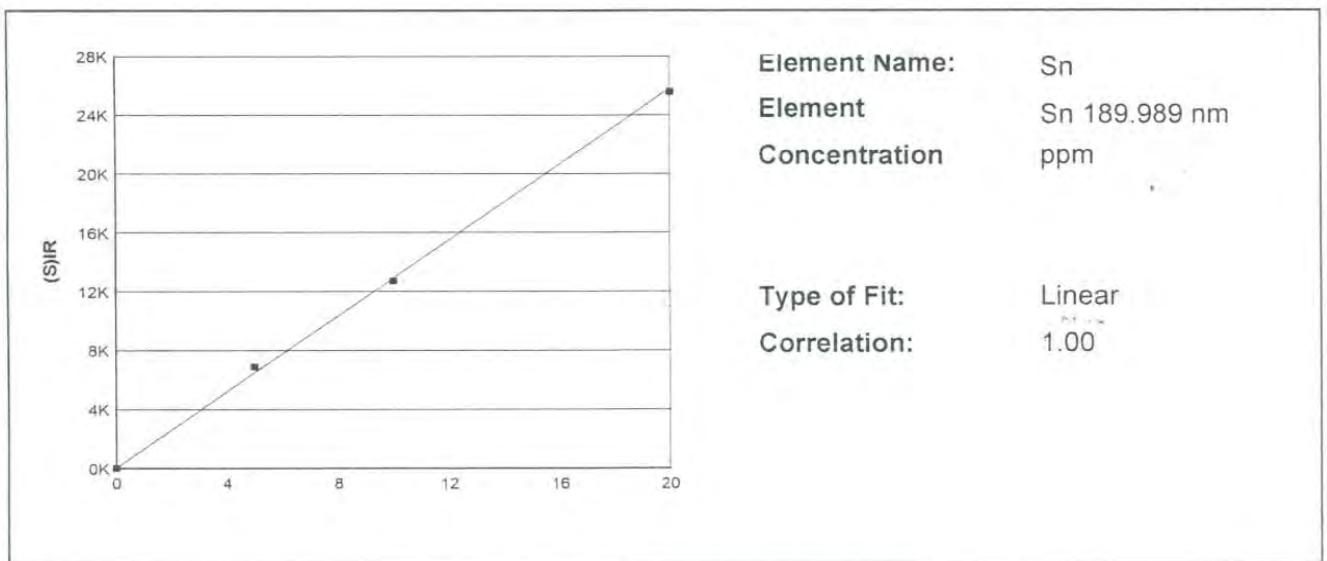


Figura 14. Calibración Lineal del Sn a L.O 189.989nm

Los coeficientes de correlación, expresados en forma de "r", de los diagramas (11, 12, 13 y 14) son superiores a 0.99, aunque para la mayoría de los elementos es mayor a 0.999, lo cual indica gran afinidad entre los resultados.

El método implica límites de detección relativamente bajos lo que nos permite suponer que es capaz de detectar concentraciones trazas de elementos a la dilución aplicada de la muestra. Figuras VII, VIII, IX y X.

Tabla VII. Resultados de Análisis de Blanco, para As a L.O 197.262 nm para determinación de MDL.

<b>As1972</b>		<b>MDL:</b>	<b>0.005416</b>	<b>ppm</b>		
Measurement	10	DOF: 9	Confidence 98	Student 2.82	Standar	0.001920
<b>Sample Name</b>	<b>Analyst Name</b>	<b>Flags</b>	<b>Avg</b>	<b>Stddev</b>	<b>%RSD</b>	
blanco	admin		0.007	0.002	32.472	
blanco	admin		0.009	0.002	23.088	
blanco	admin		0.003	0.005	145.954	
blanco	admin		0.003	0.004	123.478	
blanco	admin		0.006	0.003	43.102	
blanco	admin		0.006	0.003	53.636	
blanco	admin		0.007	0.003	46.724	
blanco	admin		0.006	0.004	67.931	
blanco	admin		0.009	0.002	21.314	
blanco	admin		0.006	0.003	50.476	

Tabla VIII. Resultados de Análisis de Blanco, para Fe a L.O 238.204 nm para determinación de MDL.

<b>Fe2382</b>		<b>MDL:</b>	<b>0.04227</b>	<b>ppm</b>		
Measurement	10	DOF: 9	Confidence 98	Student 2.82	Standard	0.01498
<b>Sample Name</b>	<b>Analyst Name</b>	<b>Flags</b>	<b>Avg</b>	<b>Stddev</b>	<b>%RSD</b>	
blanco	admin		-0.007	0.002	30.326	
blanco	admin		-0.007	0.010	144.852	
blanco	admin		-0.007	0.014	200.001	
blanco	admin		-0.005	0.004	89.907	
blanco	admin		-0.020	0.006	32.407	
blanco	admin		-0.034	0.005	14.522	
blanco	admin		-0.036	0.011	29.815	
blanco	admin		-0.038	0.006	16.058	
blanco	admin		-0.044	0.006	14.450	
blanco	admin		-0.023	0.013	55.473	

Tabla IX. Resultados de Análisis de Blanco, para Pb a L.O 168.215nm para determinación de MDL.

Pb1682		MDL: 0.009516			ppm	
Measurement	10	DOF: 9	Confidence 98	Student 2.82	Standard 0.003373	
Sample Name		Analyst Name	Flags	Avg	Stddev	%RSD
blanco		admin		-0.0880	0.005820	6.610
blanco		admin		-0.0825	0.001095	1.328
blanco		admin		-0.0911	0.009139	10.03
blanco		admin		-0.0897	0.003621	4.037
blanco		admin		-0.0860	0.008082	9.401
blanco		admin		-0.0857	0.009402	10.97
blanco		admin		-0.0950	0.01049	11.04
blanco		admin		-0.0888	0.007076	7.972
blanco		admin		-0.0888	0.001865	2.100
blanco		admin		-0.0871	0.005267	6.046

Tabla X. Resultados de Análisis de Blanco, para Sn a L.O 189. 989 nm para determinación de MDL.

Sn1899		MDL: 0.00135			ppm	
Measurement	10	DOF: 9	Confidence 98	Student 2.82	Standard 0.00048	
Sample Name		Analyst Name	Flags	Avg	Stddev	%RSD
blanco		admin		-0.011	0.00088	7.7
blanco		admin		-0.013	0.00016	1.3
blanco		admin		-0.012	0.00015	1.2
blanco		admin		-0.012	0.00066	5.4
blanco		admin		-0.012	0.00048	3.9
blanco		admin		-0.012	0.00062	5.3
blanco		admin		-0.012	0.00080	6.6
blanco		admin		-0.013	0.0010	8.2
blanco		admin		-0.012	0.00038	3.2
blanco		admin		-0.012	0.0011	9.3

Para determinar la exactitud del método y evaluar el equipo utilizado se calculó el sesgo (Espectrómetro ICP Thermo Scientific iCAP 6500), mediante un estudio de repetibilidad de las mediciones, según la metodología mencionada en la sección 3.6. Resultando los datos presentados en la tabla XI.

Tabla XI. Resultados de determinación de Sesgo

Elemento	Sesgo (referencia a patron de 15 ppm)		
	Prom Leido	X- X <sub>a</sub>	t <sub>cal</sub>
Ag	14.02	-0.98	0.96
Al	14.26	-0.74	0.85
As	13.91	-1.09	0.96
Ca	14.03	-0.97	0.91
Cd	13.95	-1.05	1.04
Co	14.14	-0.86	0.93
Cu	14.11	-0.89	0.78
Fe	13.78	-1.22	1.22
Mg	14.09	-0.91	0.93
Mn	14.14	-0.86	0.93
Ni	13.96	-1.04	1.01
Pb	14.06	-0.94	0.96
Sb	14.14	-0.86	0.93
Se	13.29	-1.71	0.93
Sn	14.14	-0.86	0.93
Zn	14.14	-0.86	0.93

En general cabe señalar que para todos los casos los valores de la t de Student ( $t_{cal}$ ) calculada con los resultados obtenidos del sesgo, entre el valor real de la solución de referencia y el resultado del análisis, son inferiores al valor correspondiente de t crítico ( $t_{cri}=3.143$ ); por lo que se rechaza la hipótesis nula " $H_0=$  Existe diferencia significativa entre el valor obtenido del valor de referencia". Por tanto, se acepta que no hay diferencias entre los valores encontrados y los certificados.

### Análisis de Electrolito Rico

La diferencia porcentual relativa (DPR) obtenida en el análisis de la muestra Rico Sección 2 (tabla XII), analizada para cada elemento un total de 7 veces, es relativamente baja. De hecho, las diferencias son más evidentes en el caso de elementos presentes en proporciones muy bajas. Estas discrepancias podrían deberse a que los valores para estos elementos están próximos a los límites de

detección de la técnica empleada, como en el caso del As. Sin embargo, esta diferencia no afecta la confiabilidad de la técnica.

Tabla XII. Resultados de determinación DPR.

Elemento	DPR
	%
Ag	N/D
Al	1.61
As	10.86
Ca	0.70
Cd	0.79
Co	1.02
Cu	0.21
Fe	0.10
Mg	1.35
Mn	0.00
Ni	0.21
Pb	N/D
Sb	N/D
Se	N/D
Sn	0.00
Zn	0.00

\* N/D: No detectado, para la muestra utilizada "RICO Sección 2" la Concentración se encuentra por debajo del MDL

Una visualización más sencilla de la desviación de los resultados obtenidos contra los criterios de aceptación propuestos (tabla VI), puede ser observada en la tabla XIII, a manera de resumen.

Tabla XIII. Resultados del estudio estadístico realizado para verificar la aplicación de los procedimientos desarrollados.

Elemento	L.O	Visión	r	t <sub>r</sub>	MDL	Sesgo (referencia a patrón de 15 ppm)		DPR
						X- X <sub>a</sub>	t <sub>cal</sub>	
	nm			α=0.01	mg/l			%
Ag	328.068	Radial	0.9999	82.059	0.00604	-0.98	0.96	N/D
Al	308.215	Radial	0.9995	46.255	0.04097	-0.74	0.85	1.61
As	197.262	Axial	0.9998	75.628	0.00542	-1.09	0.96	10.86
Ca	183.801	Axial	0.9996	49.558	0.05647	-0.97	0.91	0.70
Cd	226.502	Axial	0.9995	43.469	0.00048	-1.05	1.04	0.79
Co	228.616	Axial	0.9997	54.495	0.00074	-0.86	0.93	1.02
Cu	324.754	Radial	0.9998	72.961	0.17810	-0.89	0.78	0.21
Fe	238.204	Radial	0.9938	12.671	0.04227	-1.22	1.22	0.10
Mg	279.553	Radial	0.9997	62.435	0.00674	-0.91	0.93	1.35
Mn	257.61	Radial	0.9998	80.350	0.00280	-0.86	0.93	0.00
Ni	231.604	Axial	0.9996	51.238	0.00060	-1.04	1.01	0.21
Pb	168.215	Axial	0.9995	46.447	0.00952	-0.94	0.96	N/D
Sb	206.833	Axial	0.9998	67.862	0.00739	-0.86	0.93	N/D
Se	206.279	Axial	0.9997	54.454	0.01652	-1.71	0.93	N/D
Sn	189.989	Axial	0.9997	54.400	0.00135	-0.86	0.93	0.00
Zn	206.2	Axial	0.9995	44.366	0.00197	-0.86	0.93	0.00

\* N/D: No detectado, para la muestra utilizada "RICO DE" la concentración se encuentra por debajo del MDL

## 4.2. Determinación General del Efecto de las Impurezas en la Electrodeposición de Cobre

Para efecto de analizar el comportamiento de las impurezas (analitos de la metodología) y su posible derivación sobre la electrodeposición de cobre se compara la concentración de estos en la alimentación de celdas comerciales (Rico) menos la concentración en la descarga (Pobre), Figura 15.

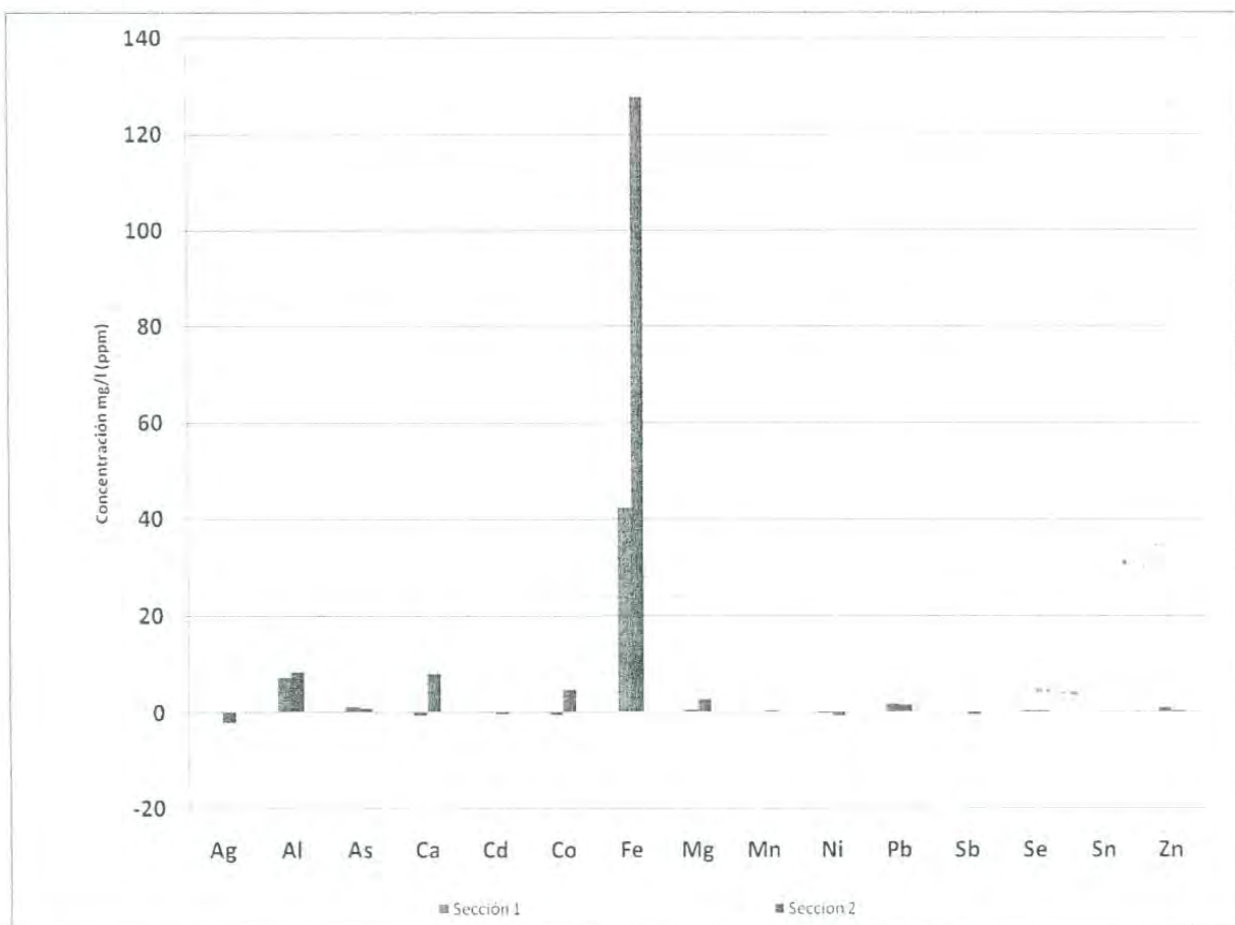


Figura 15. Impurezas en solución de celdas de electrodeposición.

Esta figura muestra que la principal impureza, o bien, la más sobresaliente del proceso es el Fe, seguido del Ca y Al. No se cuentan con referencias sobre el efecto del Ca y Al sobre el producto. Se sabe que el Ca es usualmente insoluble en la solución de sulfato de cobre por lo que probablemente precipita al fondo de la celda como "lodos". En cambio se sabe que el Fe puede la eficiencia de corriente y a su vez se encuentra normado según la Norma ASTM B115-10 (Tabla

l) pudiendo afectar la calidad del producto. Al haber una disminución de la concentración del Fe presente en la solución, nos lleva a concluir que una porción de este elemento se puede estar depositando junto con el cobre en el cátodo.

El comportamiento de otros elementos, que se encuentran en concentraciones menores (trazas) se observan en la Figura 16.

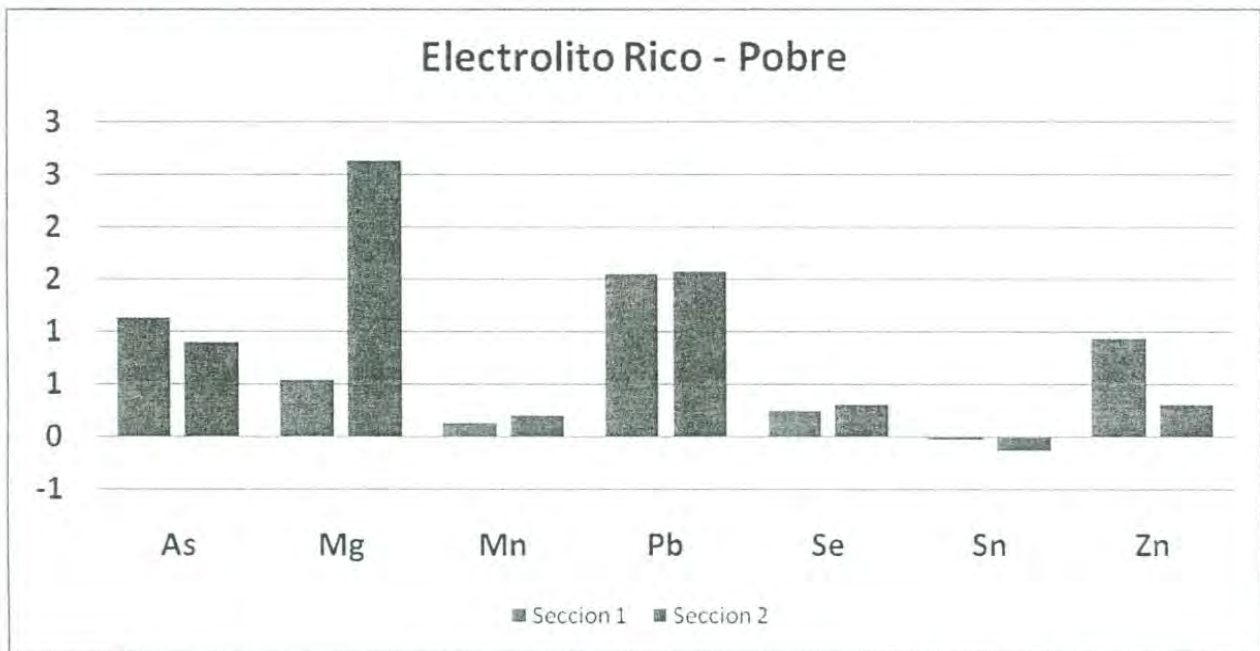


Figura 16. Impurezas en solución de celdas de electrodeposición (Trazas).

La figura 16 indica claramente que elementos como el Pb, As, Zn y Se, los cuales se mencionan en la Norma ASTM B115-10, posiblemente se están depositando junto con el Cobre en el cátodo durante la electrodeposición. Por otro lado, el Sn está incrementando su concentración durante el proceso (es mayor la concentración en la descarga de las celda).

#### 4.3. Determinación General del Efecto de la Concentración de As en la Electrodeposición de Cobre

Según la Norma ASTM B115-10 el valor máximo permisible del As como impureza en el cobre electroobtenido debe ser menor a 5 ppm, aun cuando en la Figura 16 se muestra una disminución de aproximadamente 1 ppm, para ambas secciones,



en la concentración de As en la alimentación con respecto a la descarga, podemos concluir que a las concentraciones presentes de arsénico en la solución de sulfato de cobre (aproximadamente 1–12 mg/l) no están afectando la calidad química del cobre, ya que la cantidad que se deposita es muy mínima. Se puede comprobar, según lo observado en la figura 17.

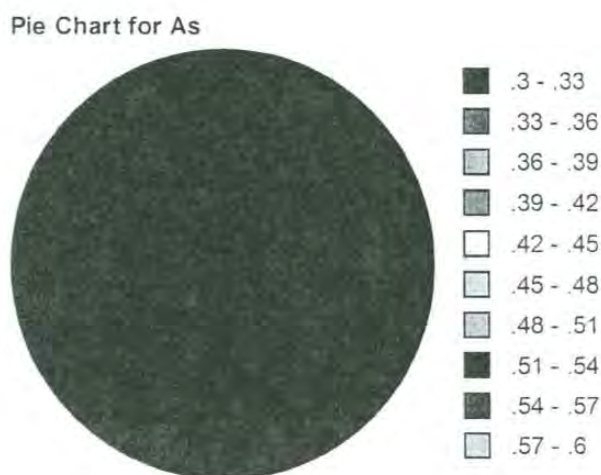


Figura 17. Distribución de la Concentración de As (ppm) en Cobre Catódico.

Sin embargo, se debe mantener los niveles de As bajos, debido a que el aumento en su concentración podría afectar la calidad del Cobre.

#### 4.4. Determinación General del Efecto de la Concentración de Fe en la Electrodeposición de Cobre

La figura 18 muestra que no existe correlación entre la concentración de Fe en la solución de sulfato de cobre contra la eficiencia de corriente para las muestras analizadas. Se concluye que con estas concentraciones no se observa alguna correlación que manifieste efecto sobre la eficiencia de corriente, aun sabiendo que existe consumo de corriente en la reducción de Fe.

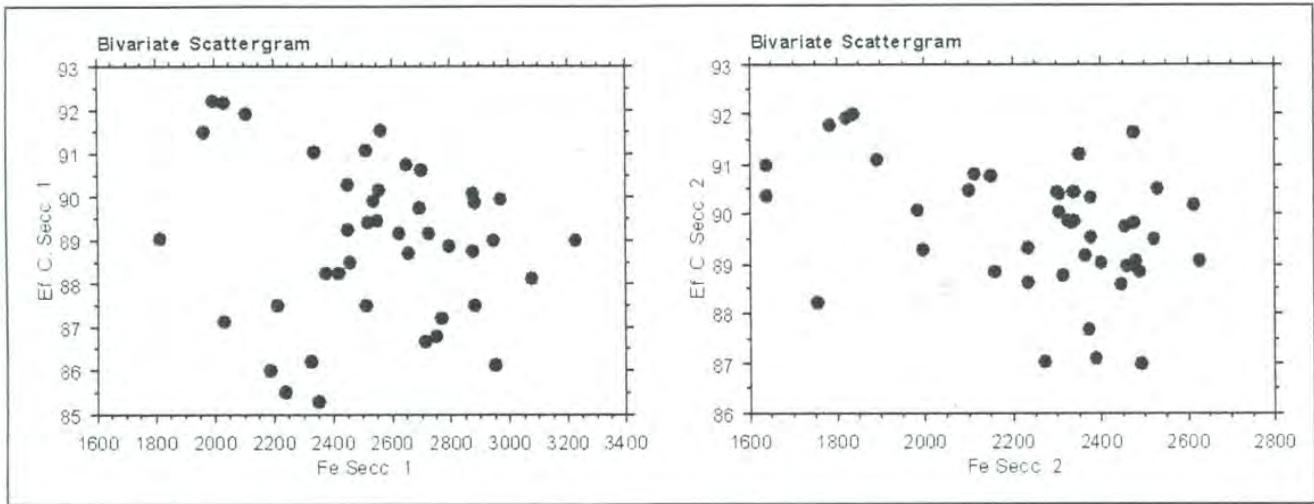


Figura 18. Correlación concentración de Fe Vs Eficiencia de Corriente por sección.

Es probable que otros factores como los cortos circuitos, fugas de corriente o pérdidas de calor, estén afectando en mayor porcentaje la eficiencia de Corriente.

En la figura 15, Se muestra un gradiente de aproximado de 40 y 120 ppm, en sección 1 y sección 2 respectivamente, lo que podría significar que este se está depositando junto con el cobre.

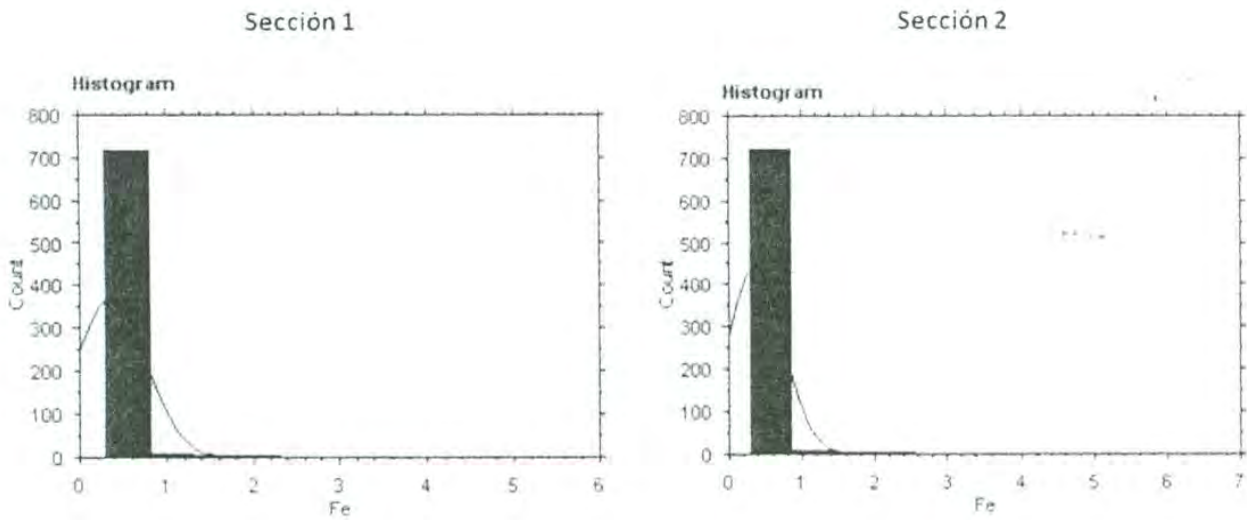


Figura 19. Distribución de la Concentración de Fe (ppm) en Cobre Catódico.

En la figura 19 se muestra que las concentración de Fe en el cobre depositado es relativo bajo, siendo ligeramente mayor en la sección 2.

Según la Norma ASTM B115-10 el valor máximo permisible del Fe como impureza en el cobre electrodepositado debe ser menor a 10 ppm, en la figura 19 podemos concluir que a las concentraciones presentes de Fe en la solución de sulfato de cobre (aproximadamente 1- 3 g/l) no se encuentran afectando la calidad química del Cátodo, ya que la cantidad que se deposita es mínima.

#### 4.5.Determinación General del Efecto de la Concentración de Pb en la Electrodeposición de Cobre

Según la Norma ASTM B115-10 el valor máximo permisible del Pb como impureza en el cobre electrodepositado debe ser menor a 5 ppm. Se puede comprobar la presencia de Pb en el cobre, según lo observado en la figura 20.

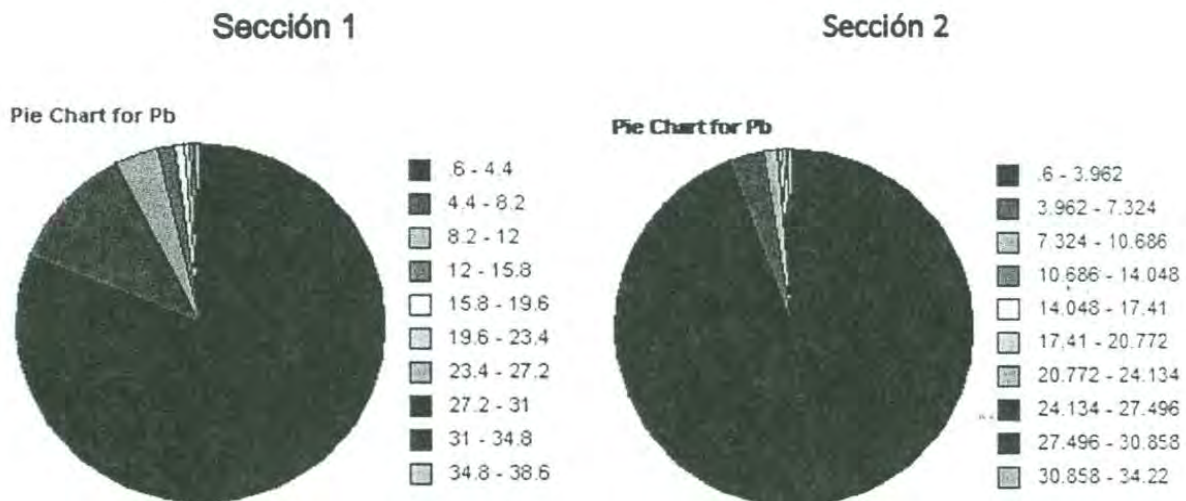


Figura 20. .Distribución de la Concentración de Pb (ppm) en Cobre Catódico.

El plomo es la principal impureza que afecta la calidad química del Cobre electrodepositado, más del 10% del Cobre obtenido se encuentra fuera de especificación debido a la presencia de dicha impureza.

En la figura 16 se muestra una disminución de aproximadamente 1.5 ppm, para ambas secciones, de la concentración de Pb en la alimentación con respecto a la descarga de celdas de electrodeposición, con ello se concluye que el plomo presente en la solución de sulfato se puede estar depositando junto al cobre.

El plomo es un elemento que solo se disuelve en la solución de sulfato de manera parcial, por lo que los valores detectados en esta metodología son ligeramente bajos (trazas), se concluye que la principal causa del depósito de Plomo en el Cobre catódico se debe al arrastre mecánico de este, proveniente de la corrosión del ánodo.

#### 4.6. Determinación General del Efecto de la Concentración de Sn en la Electrodeposición de Cobre

- El estaño, como uno de los componentes del ánodo utilizado para llevar a cabo la electrodeposición del cobre, es evidentemente soluble en la solución de sulfato de cobre, y aun cuando no existe evidencia de que su concentración en la misma afecte la calidad del cátodo de cobre, como se muestra en la figura 21, si es una evidencia clara del desgaste de los ánodos, por lo tanto es de suma importancia mantener su monitoreo y detectar si existe algún problema operativo que este causando la corrosión del ánodo y por consecuencia su concentración en el electrolito.

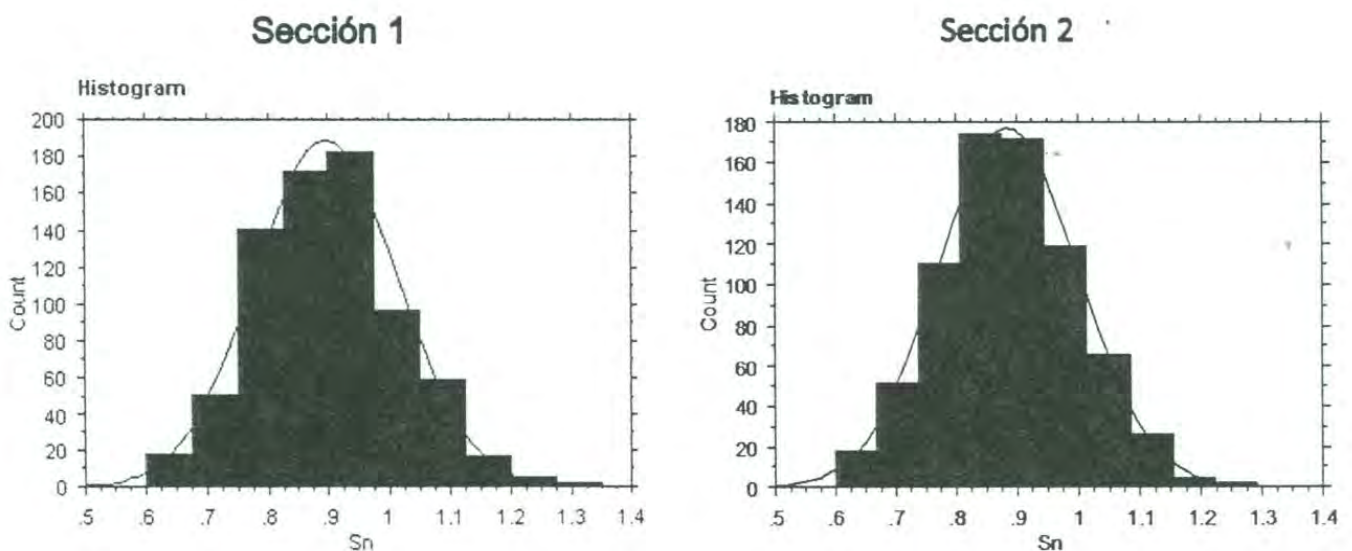


Figura 21. Distribución de la concentración de Sn (ppm) en el cobre catódico.

## V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. Se ha desarrollado, implementado y validado un método que permite determinar simultáneamente, de modo rápido y de forma precisa 16 elementos presentes en soluciones provenientes de Extracción por Solventes y Deposición Electrolítica, de interés para una correcta operación de la planta E.S.D.E. Sin embargo el interés progresivo en el análisis de elementos no determinados hasta la fecha de manera rutinaria, invita a seguir optimizando este método a fin de posibilitar la determinación de otros analitos (impurezas).
2. La correcta aplicación de los avances en espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), hacen posible el análisis simultáneo y preciso de una variedad de analitos en una única disolución de la muestra, incluyendo altas concentraciones así como elementos traza, con un alto interés en los procesos de la planta E.S.D.E.
3. Los límites de detección bajos nos permiten analizar elementos presentes en concentraciones cercanos a dicho límite, como en el caso del As. Proporcionando una mayor calidad de información.
4. La solubilidad del estaño nos permite una visualización más clara de la corrosión del ánodo.
5. Debido que el plomo es un elemento que solo se disuelve en la solución de sulfato de manera parcial, se concluye que la principal causa del depósito de plomo en el cobre catódico se debe al arrastre mecánico de este, proveniente de la corrosión del ánodo. Esto puede ocasionarse debido a condiciones operativas, como altos amperajes, alta concentración de ácido sulfúrico, falta de adición de cobalto y guar, contaminación con orgánico de la etapa de extracción por solventes, entre otros. Es preferible utilizar otra metodología que proporcione mayor información sobre la corrosión del

ánodo en proceso de electrodeposición, como la medición del desgaste (espesor y peso) o de acumulación de lodos anódicos.

6. El Hierro como una de las impurezas principales de la solución electrolítica, debe mantenerse en monitoreo constante. A las concentraciones actuales no se observa alguna correlación que manifieste efecto predominante sobre la eficiencia de corriente, aun sabiendo que existe consumo de corriente en la reducción de Fe. Es probable que otros factores como los cortos circuitos, fugas de corriente, estén afectando en mayor porcentaje la eficiencia de corriente. Se recomienda, elaborar una metodología de investigación que permita el estudio del efecto de este elemento en la eficiencia de corriente, como la medición correcta del voltaje en el par ánodo cátodo.
7. La baja concentración de Arsénico en la solución electrolítica permite concluir que no causa efecto sobre la calidad química del cobre, a pesar de que este se está depositando junto con el cobre en el cátodo. Es importante observar el comportamiento de la concentración del arsénico en la solución, ya que un aumento de este podría llevar a la contaminación química del cobre electroobtenido.

## VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Improved copper electrowinning operations using wrought Pb-Ca-Sn Anodes, R. David Prengaman and Andreas Siegmund, RSR Technologies, Inc., Copper 99-Cobre 99 International Symposium (Phoenix, Arizona), October 10-13, 1999.
- [2] Corrosion and protection of lead anodes in acidic copper sulphate solutions. L. Cifuentes, E. Astete<sup>1</sup>, G. Criso'stomo<sup>1</sup>, J. Simpson<sup>2</sup>, G. Cifuentes<sup>2</sup> and M. Pilleux<sup>3</sup>, Corrosion Engineering, Science and Technology, Vol. 40, p. 321-327.
- [3] Modern Electroplating, Electrodeposition of Copper, Jack W. Dini and Dexter D. Snyder, 5th Edition, The ECS Series of Texts and Monographs, November 2010.
- [4] Revista "Vetas", ejemplar 4, mayo-junio 2007, Editorial Grupo México.Pp. 18-21.
- [5] The Effect of Impurities and Other Factors on the Current Density in Electro-Chemical Reactors, Felix W. Ntengwe, NaisonMazana, and FereshtehSamadi, International Journal of ChemTech Research CODEN(USA): IJCRGG ISSN : 0974-4290 Vol.2, No.2, pp 1289-1300, April-June 2010.
- [6] Extractive Metallurgy of Copper, W.G. Davenport, M. King, M. Schlesinger, A.K. Biswas, Fourth edition, 2002.
- [7] Guía de Espectroscopia iCAP 6000 Series, ThermoScientific.Manual del usuario.
- [8] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater M-3120A, M-3120B , M- 3125 A, M- 3125B, Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg, Andrew D. Eaton, 20<sup>th</sup> Edition, 1998.
- [9] Concept, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, C.B. Boss, K.J. Fredeen, 2nd edition, Perkin-Elmer, Norwalk,CT, 1997.



- [10] Determination of the Elemental Content of Environmental Samples Using ICP-MS, Dr. Heinz Rüdell, Dr. Jan Kösters, Ing. Grad. Josef Schörmann, Fraunhofer Institute for molecular biology and applied ecology, Auf dem Aberg 1, D-57392 Schmallenberg.
- [11] <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/105/htm/sec5.htm>
- [12] Instrument Detection Limits, iCAP 6000 Series, Thermo Scientific. Manual del usuario.
- [13] INECC-CCA, (2010). Guía para la implantación, validación y verificación del desempeño continuo de un método. México, p.27.
- [14] Guía Genérica para la Elaboración de Guías Técnicas para Mediciones Analíticas, Entidad Mexicana de Acreditación A.C, México, Mayo 2004.
- [15] Validación de Métodos y Determinación de la Incertidumbre de la Medición: "Aspectos Generales sobre la Validación de Métodos", Instituto de Salud Pública, Santiago Chile, diciembre de 2010.

T-15 0092



# ANEXO 1

Tabla XIV. Tabla de valores críticos de la distribución "t" de Student.

		Niveles de Significancia DOS COLA								
		0.500	0.250	0.200	0.100	0.050	0.025	0.020	0.010	0.005
1		1.00	2.41	3.08	6.31	12.71	25.45	31.82	63.66	127.32
2		0.82	1.60	1.89	2.92	4.30	6.21	6.96	9.92	14.09
3		0.76	1.42	1.64	2.35	3.18	4.18	4.54	5.84	7.45
4		0.74	1.34	1.53	2.13	2.78	3.50	3.75	4.60	5.60
5		0.73	1.30	1.48	2.02	2.57	3.16	3.36	4.03	4.77
6		0.72	1.27	1.44	1.94	2.45	2.97	3.14	3.71	4.32
7		0.71	1.25	1.41	1.89	2.36	2.84	3.00	3.50	4.03
8		0.71	1.24	1.40	1.86	2.31	2.75	2.90	3.36	3.83
9		0.70	1.23	1.38	1.83	2.26	2.69	2.82	3.25	3.69
10		0.70	1.22	1.37	1.81	2.23	2.63	2.76	3.17	3.58
11		0.70	1.21	1.36	1.80	2.20	2.59	2.72	3.11	3.50
12		0.70	1.21	1.36	1.78	2.18	2.56	2.68	3.05	3.43
13		0.69	1.20	1.35	1.77	2.16	2.53	2.65	3.01	3.37
14		0.69	1.20	1.35	1.76	2.14	2.51	2.62	2.98	3.33
15		0.69	1.20	1.34	1.75	2.13	2.49	2.60	2.95	3.29
16		0.69	1.19	1.34	1.75	2.12	2.47	2.58	2.92	3.25
17		0.69	1.19	1.33	1.74	2.11	2.46	2.57	2.90	3.22
18		0.69	1.19	1.33	1.73	2.10	2.45	2.55	2.88	3.20
19		0.69	1.19	1.33	1.73	2.09	2.43	2.54	2.86	3.17
20		0.69	1.18	1.33	1.72	2.09	2.42	2.53	2.85	3.15
21		0.69	1.18	1.32	1.72	2.08	2.41	2.52	2.83	3.14
22		0.69	1.18	1.32	1.72	2.07	2.41	2.51	2.82	3.12
23		0.69	1.18	1.32	1.71	2.07	2.40	2.50	2.81	3.10
24		0.68	1.18	1.32	1.71	2.06	2.39	2.49	2.80	3.09
25		0.68	1.18	1.32	1.71	2.06	2.38	2.49	2.79	3.08
26		0.68	1.18	1.31	1.71	2.06	2.38	2.48	2.78	3.07
27		0.68	1.18	1.31	1.70	2.05	2.37	2.47	2.77	3.06
28		0.68	1.17	1.31	1.70	2.05	2.37	2.47	2.76	3.05
29		0.68	1.17	1.31	1.70	2.05	2.36	2.46	2.76	3.04
30		0.68	1.17	1.31	1.70	2.04	2.36	2.46	2.75	3.03
31		0.68	1.17	1.31	1.70	2.04	2.36	2.45	2.74	3.02
32		0.68	1.17	1.31	1.69	2.04	2.35	2.45	2.74	3.01
33		0.68	1.17	1.31	1.69	2.03	2.35	2.44	2.73	3.01
34		0.68	1.17	1.31	1.69	2.03	2.35	2.44	2.73	3.00
35		0.68	1.17	1.31	1.69	2.03	2.34	2.44	2.72	3.00
36		0.68	1.17	1.31	1.69	2.03	2.34	2.43	2.72	2.99
37		0.68	1.17	1.30	1.69	2.03	2.34	2.43	2.72	2.99
38		0.68	1.17	1.30	1.69	2.02	2.33	2.43	2.71	2.98
39		0.68	1.17	1.30	1.68	2.02	2.33	2.43	2.71	2.98
40		0.68	1.17	1.30	1.68	2.02	2.33	2.42	2.70	2.97
		0.250	0.125	0.100	0.050	0.025	0.013	0.010	0.005	0.003
		Niveles de Significancia UNA COLA								