

**UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN – TACNA**

**Facultad de Ingeniería**

Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica y Materiales

**EVALUACIÓN DE PARÁMETROS DE EXTRACCIÓN  
POR SOLVENTES PARA LA OBTENCIÓN DE  
ELECTROLÍTICO RICO DE COBRE  
A NIVEL DE LABORATORIO**

**TESIS**

Presentada por:

Bach. Martín Alonso Nieto Díaz

Para optar el Título Profesional de:

**INGENIERO METALURGISTA**

TACNA – PERÚ

2020

**UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN - TACNA**

**Facultad de Ingeniería**

Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica y Materiales

**EVALUACIÓN DE PARÁMETROS DE EXTRACCIÓN  
POR SOLVENTES PARA LA OBTENCIÓN DE  
ELECTROLÍTICO RICO DE COBRE  
A NIVEL LABORATORIO**

**TESIS**

Tesis sustentada y aprobada el veintinueve de mayo de dos mil diecinueve,  
siendo el jurado calificador integrado por:

PRESIDENTE:

  
.....  
Dr. Tolomeo Raúl Soto Pérez

SECRETARIO:

  
.....  
Mgr. Raúl Del Pozo Tello

VOCAL:

  
.....  
Ing. Daniel Jesús Zevallos Ramos

ASESOR:

  
.....  
Ing. Julián Nieto Quispe

## **DEDICATORIA**

A mis seres queridos que me acompañan en todas las etapas de mi vida: a mis abuelos Carlin y Nelly por su apoyo incondicional, a mis papás Toño y María que me han dado todo lo que soy en persona, mis valores, mis principios, mi humildad, mi perseverancia para conseguir mis objetivos en la vida.

## **AGRADECIMIENTO**

Quiero agradecer en primer lugar a Dios porque todo lo que soy se lo debo a él. Asimismo, agradecer a mi Escuela Profesional Ingeniería Metalurgia y Materiales, a los docentes que me formaron a lo largo de los años, inculcándome conocimientos y valores para ser un profesional que contribuya al engrandecimiento de mi Perú.

Agradecer a mi asesor de tesis Ingeniero Metalurgista Julián Nieto Quispe por apoyarme y guiarme en la culminación de la tesis para obtener el Título de Ingeniero Metalúrgico.

## CONTENIDO

DEDICATORIA	iii
AGRADECIMIENTO	iv
CONTENIDO	v
ÍNDICE TABLAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
INDICE DE ANEXO	xiv
RESUMEN	xv
ABSTRACT	xv
INTRODUCCIÓN	1
<b>CAPÍTULO I: PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b>	<b>2</b>
1.1 Descripción del problema	2
1.1.1 Problemática de la investigación	2
1.2 Formulación del problema	2
1.3 Justificación e importancia	3
1.4 Alcances y limitaciones	3
1.5 Objetivos	4
1.5.1 Objetivo general	4
1.5.2 Objetivos específicos	4

1.6	Hipótesis	5
1.6.1	Hipótesis específicas	5
<b>CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO</b>		7
2.1	Antecedentes del estudio	7
2.2	Bases teóricas	10
2.2.1	Concepto de la hidrometalurgia	10
2.2.2	Descripción del proceso extracción por solvente	13
2.2.3	Principales etapas de extracción por solvente	17
2.2.4	Mecanismo de la extracción por solventes	19
2.2.5	Reactivos empleados para SX	22
2.2.6	Fases de la etapa de extracción por solvente	29
2.2.7	Criterios de medición en la operación SX	35
2.2.8	Electro-obtención	48
2.2.9	Electroquímica del proceso del cobre	49
2.3	Definición de términos	57
<b>CAPÍTULO III: MARCO METODOLÓGICO</b>		57
3.1	Tipo y diseño de la investigación	63
3.1.1	Tipo	63
3.1.2	Diseño	63
3.2	Población y muestra	63
3.3	Identificación y operacionalización de variables	64

3.3.1	Identificación de las variables	64
3.3.2	Operacionalización de las variables	65
3.4	Técnicas e instrumentos para recolección de datos	65
3.4.1	Materiales e instrumentos	65
3.5	Procesamiento y análisis de datos	66
3.5.1	Procesamiento de las pruebas	66
3.5.2	Análisis de datos	76
	<b>CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	77
4.1	Resultados	77
4.1.1	Resultados para la construcción del diagrama de McCabe Thiele	78
4.1.2	Resultados de la cinética de extracción	79
4.1.3	Resultados de la cinética de re-extracción	81
4.1.4	Resultados del electrolito producido en el laboratorio	82
4.2	Discusión	83
	<b>CONCLUSIONES</b>	84
	<b>RECOMENDACIONES</b>	85
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	86
	<b>ANEXOS</b>	90

## ÍNDICE TABLAS

Tabla 1 Lista de los reactivos actualmente en uso industrial	23
Tabla 2 Diluyentes más usados para cobre y uranio	28
Tabla 3 Datos de los parámetros para la obtención del electrolito rico	77
Tabla 4 Resultados del efecto de la variación del pH	78
Tabla 5 Datos experimentales de isoterma variando el pH	78
Tabla 6 Datos obtenidos de la cinética de extracción	80
Tabla 7 Datos obtenidos de la cinética de re-extracción	81
Tabla 8 Resultados de la concentración del electrolito	82

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Diagrama de proceso de extracción por solvente	12
Figura 2.	Proceso hidrometalúrgico	13
Figura 3.	Sección de un yacimiento porfídico de cobre	15
Figura 4.	Esquema del sistema de lixiviación	17
Figura 5.	Estructura general del complejo órgano-metálico	20
Figura 6.	Reacciones en el proceso LX-SX-EW	21
Figura 7.	Oxima comercial	30
Figura 8.	Equilibrios de Fe (III) en solución de 0.1 M Fe (III) y 0.5M SO <sub>4</sub> a 298,15 K.	34
Figura 9.	Gráfico de coeficiente de distribución v/s pH	36
Figura 10.	Efecto del pH en extracción de diversos metales	40
Figura 11.	Diagrama MC Cabe-Thiele	44
Figura 12.	Continuidad de fases	46

Figura 13. Principio de una celda de electro-obtención.	49
Figura 14. Esquema de los componentes del proceso de EW	52
Figura 15. Reacción global de celda	53
Figura 16. Solución impregnada de cobre (PLS)	67
Figura 17. Extractante acorga	68
Figura 18. Kerosene al 20 %(diluyente)	69
Figura 19. Mezclado del OC con electrolito pobre durante 3 minutos.	70
Figura 20. Obtención del orgánico cargado de la etapa de extracción.	71
Figura 21. Adición del electrolito pobre con una concentración de ácido de 180 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> al OC	73
Figura 22. Separación de fases electrolito rico y OD	75
Figura 23. Diagrama de Mc Cabe- Thielier a un pH de 1,7.	79
Figura 24. Cinética de extracción en función del tiempo	80
Figura 25. Cinética de re-extracción en función del tiempo.	81
Figura 26. Concentración de Cu <sup>++</sup> en el electrolito rico obtenido en el laboratorio	82

Figura 27. Mezcla del PLS y orgánico (extractante y diluyente)	94
Figura 28. Agitación de la solución PLS y el orgánico	94
Figura 29. Separación de fases del orgánico cargado y refino	95
Figura 30. Electrolito descargado utilizado para re-extracción	95
Figura 31. Lavado del orgánico antes de la re-extracción.	96
Figura 32. Orgánico cargado después del lavado	96
Figura 33. Electrolito pobre para luego ser contactado con el OC	97
Figura 34. Separación de fases de la etapa de re-extracción	97
Figura 35. Solución electrolítica obtenida de la etapa de re-extracción	98

## **INDICE DE ANEXO**

Anexo 1.	Procedimiento para determinar la concentración de cobre por absorción atómica de la ESME	91
Anexo 2.	Determinación de la concentración de cobre del electrolito por volumetría	93
Anexo 3.	Fotos del proceso experimental	94

## RESUMEN

Para la elaboración de esta tesis se evaluó las variables de operación para la obtención del electrolito rico en el laboratorio, las pruebas se desarrollaron en el laboratorio de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica y Materiales, se realizó la comparación de la cinética de extracción y re-extracción en diferentes tiempos, empezando de 30 segundos, 1, 2, 5, y 6 minutos en la extracción se obtuvo un % de recuperación de 94,4 % en el tiempo de 6 minutos y para la re-extracción un 95,6 % en el tiempo de 6 minutos también se hizo pruebas de la construcción del diagrama de McCabe Thiele y se definió el número de etapas de extracción, y como resultado se obtuvo 2 etapas de extracción para una concentración de PLS de 2,13 g/l de Cu, también se obtuvo la concentración del electrolito rico a nivel de laboratorio, esto se logró variando la concentración del ácido con un valor de 190 g/l obteniendo 47,33 g/l de  $\text{Cu}^{++}$ . En el trabajo realizado es posible identificar al pH como la variable más influyente del proceso, lo cual obliga a tener un buen control sobre esta variable, ya que es fundamental para poder operar bajo los parámetros tanto en la etapa de re-extracción, la concentración del ácido en el electrolito pobre y así asegurar una buena recuperación.

**Palabras clave:** Extracción, concentración, recuperación, electrolito.

## **ABSTRACT**

For the preparation of this thesis, the operation variables for obtaining the rich electrolyte in the laboratory were evaluated, the tests were carried out in the laboratory of the Professional School of Metallurgical Engineering and Materials, the comparison of extraction and re-kinetics was performed extraction at different times, starting from 30 seconds, 1, 2, 5, and 6 minutes in the extraction, a recovery % of 94,4% was obtained in the time of 6 minutes and for the re-extraction a 95,6% in the 6 minutes time also tested the construction of the McCabe Thiele diagram and defined the number of extraction stages, and as a result 2 extraction stages were obtained for a PLS concentration of 2,13 g / l Cu, The concentration of the rich electrolyte was also obtained at the laboratory level, this was achieved by varying the concentration of the acid with a value of 190 g / l, obtaining 47,33 g / l of Cu<sup>++</sup>. In the work done, it is possible to identify the pH as the most influential variable in the process, which forces us to have a good control over this variable, since it is essential to be able to operate under the parameters both in the re-extraction stage, the concentration of the acid in the poor electrolyte and thus ensure a good recovery.

**Keywords:** Extraction, concentration, recovery, electrolyte.

## INTRODUCCIÓN

La hidrometalurgia es la rama de la metalurgia que comprende en la extracción y recuperación de metales usando soluciones acuosas. Se basa en la concentración de soluciones de uno a varios metales, presentes como iones, que por reacciones acuosas y diferencias físicas de las soluciones son separados y aislados de forma específica, como resultado se obtiene una solución rica en el ion de interés y con características propicias para la siguiente etapa en su producción.

Los agentes lixiviantes deben ser baratos, recuperables con facilidad, selectivos para disolver únicamente determinados compuestos, cabe destacar que es evidente que el proceso hidrometalúrgico de obtención de cobre es desde el punto de vista ambiental muy superior, ya que los subproductos de la reacción de azufre y óxido de hierro (III) pueden ser recuperados y comercializados, evitando emitir a la atmósfera bióxido de azufre  $\text{SO}_2$  (g) y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en forma de escoria.

Extracción por disolventes orgánicos: la solución acuosa con cobre disuelto pasa al circuito de extracción con disolventes, donde, por medio de un agente de extracción selectivo para el cobre, se logra su purificación y concentración.

## **CAPÍTULO I**

### **PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

#### **1.1 Descripción del problema**

##### **1.1.1 Problemática de la investigación.**

Según como se ha planteado el problema en cuestión es demostrar a nivel laboratorio, el control de parámetros en la extracción por solventes para la obtención de un electrolítico rico, a partir de soluciones ricas en cobre, con contenidos relativamente altos en impurezas. A la vez, a nivel laboratorio, el control de parámetros operativos del proceso; como en qué medida influye el pH, concentración del PLS, la concentración del ácido sulfúrico en la extracción de cobre.

#### **1.2 Formulación del problema**

Ante la formulación de esta interrogante se tiene:

¿Será factible la evaluación de parámetros de extracción por solventes para la obtención de electrolítico rico de cobre a nivel de laboratorio?

### **1.3 Justificación e importancia**

El proceso de extracción por solventes ha permitido explotar yacimientos que hace un tiempo atrás eran económicamente marginales. Los más grandes productores de cobre electro-obtenido (EW) en el Perú son las compañías mineras Southern Perú Cooper y la Sociedad Minera Cerro Verde, a partir de sulfuros secundarios de cobre y minerales mixtos de cobre. Sin embargo, aún hay pocas plantas de extracción por solventes (SX) y EW en el Perú, considerando el gran potencial cuprífero y los altos precios de los metales.

Por tal motivo, el presente trabajo pretende incentivar el empleo de estos procesos para recuperar cobre de soluciones con tenores bajos de cobre y dar mayor valor agregado a nuestros minerales y desarrollar nuestra industria minero-metalúrgica, asimismo motivar el cambio de las políticas encaminadas al desarrollo de la industria minera-metalúrgica para el empleo de extracción por solventes y por ende la producción de cátodos de cobre.

El proceso de LIX/SX/EW ha permitido explotar yacimientos que hace un tiempo atrás eran económicamente marginales y que son de baja ley.

### **1.4 Alcances y limitaciones**

El presente trabajo de investigación es a nivel de laboratorio por lo tanto los resultados obtenidos en las pruebas deben ser corroborados en siguientes etapas de

escalamiento (batch, pilotaje). Cabe mencionar que las pruebas de extracción por solventes de cobre, serán realizadas a nivel semibatch, debido básicamente al limitado volumen a producir la lixiviación.

## **1.5 Objetivos**

### **1.5.1 Objetivo general.**

El objetivo de este trabajo es la evaluación de parámetros de extracción por solventes para la obtención de electrolítico rico de cobre a nivel de laboratorio.

### **1.5.2 Objetivos específicos.**

- Evaluar la influencia del pH, razón de fases (O/A) y velocidad de agitación.
- Comparación de la cinética de extracción y re-extracción en función del tiempo.
- Construcción del Diagrama de McCabe Thiele y la definición del número de etapas, aplicando extractante ACORGA.

## **1.6 Hipótesis**

Mediante una secuencia operativa del proceso de extracción por solventes e identificando en forma adecuada las variables significativas del proceso, es posible obtener carga máxima de cobre y lograr un electrolito rico de buena pureza a nivel laboratorio, a partir de soluciones ricas en cobre (PLS) e identificando las variables significativas de proceso, se puede obtener una alta recuperación de cobre a nivel laboratorio.

### **1.6.1 Hipótesis específicas**

- Demostrará que un pH ácido tiene mejores resultados para extracción y re-extracción que un pH básico.
- Mediante pruebas de laboratorio se demostrará que la cinética de re-extracción en función al tiempo tendrá una mayor recuperación que la extracción.
- El diagrama de Maccabe Thiel (el número de etapas) está en función a los parámetros de extracción y re-extracción.

## **CAPÍTULO II**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **2.1 Antecedentes de estudio**

Para la realización del tema se consideró los siguientes antecedentes:

Según Hernández (2007) el proceso de SX de cobre comprende varias etapas de extracción y de re-extracción. Este proceso muchas veces genera dificultades a la operación siguiente de electro-obtención (EO), producto del arrastre de impurezas no deseadas hacia el electrolito como son: el cloro, el hierro, el manganeso, el nitrato, entre otros. Para evitar el arrastre de impurezas desde el circuito SX hacia el circuito de EO muchas plantas industriales incorporan una etapa de lavado del reactivo orgánico cargado utilizando agua acidulada (con aprox. 30 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). En otras plantas se controla el nivel de impurezas del circuito EO a través del descarte periódico de electrolito, o combinando etapas de lavado parcial y descarte. Esta última práctica es la que ha estado realizando la SCM. El Abra, de modo de controlar el nivel de hierro en su electrolito en un valor de aprox. 2,5 g/l y utilizando para ello un descarte de 310 m<sup>3</sup>/día de electrolito. El descarte de electrolito genera pérdidas de insumos valiosos como son el sulfato de cobalto, aditivos y una parte del cobre disuelto y del agua.

Según Salinas (2015) Para el retiro de los contaminantes que son los productos de degradación y tenso activos, se usa el tratamiento del orgánico con arcilla (bentonita), los contaminantes de la fase orgánica están cargados negativamente y son atraídos electrostáticamente por la carga positiva de la arcilla, la arcilla junto con los contaminantes adheridos a su superficie son retirados de la fase orgánica, recuperando así sus propiedades perdidas, la fase orgánica limpia de los productos de degradación y tenso activos y es enviada nuevamente al sistema. Las variables para evaluar son la tensión interfacial, el tiempo de separación de fases, la cinética de extracción y re-extracción, finalmente la selectividad.

Hernández (2007), investigó en muchas plantas industriales, incorporan una etapa de lavado del reactivo orgánico cargado, utilizando agua acidulada (con un aproximado de 30 g/l de  $H_2SO_4$ ). En otras plantas se controla el nivel de impurezas del circuito electro-obtención a través del descarte periódico de electrolito, o combinando etapas de lavado parcial y descarte. En la planta El Abra, se controla el nivel de hierro en su electrolito en un valor aproximado de 2,5 g/l y utilizando para ellos un descarte de 310 m<sup>3</sup>/día de electrolito. El descarte de electrolito genera pérdidas de insumos valiosos como son el sulfato de cobalto, aditivos y una parte del cobre disuelto y del agua. Realizó la implementación de un circuito de lavado cruzado con una concentración en el agua de lavado de 90 g/l de ácido, que permita bajar la concentración de hierro en la solución orgánica desde los 4 mg/l que quedan actualmente a menos de 1 mg/l de hierro total en la solución orgánica con el nuevo

circuito, luego del lavado cruzado. Esta disminución de la concentración de hierro fue muy superior a la que se obtiene con el circuito de lavado convencional. Disminuyendo la concentración de hierro en la solución orgánica, a valores de 0,5-1 mg/l de hierro total, en consecuencia, reduce la cantidad de hierro que actualmente llega a la operación de electro-obtención mediante la etapa de re-extracción (stripping), por lo que el lavado cruzado permite alcanzar estos valores, así se presenta como una alternativa de control de hierro en el proceso.

Toro (2013), al estudiar las variables pH y porcentaje de reactivo extractante empleado en la fase orgánica, logró obtener una recuperación en torno al 98,5 % de cobre, pero utilizando una alta cantidad de reactivo extractante en la fase orgánica y/o baja concentración de la alimentación. En las pruebas realizadas que fueron diseñadas para tratar una alimentación de 2,5 g/l de cobre, demuestran que es posible obtener recuperaciones similares e incluso superiores a las obtenidas en la actualidad, empleando una menor cantidad de reactivo extractante siempre y cuando se tenga un mejor control sobre el pH de operación. De acuerdo con el trabajo realizado, es posible identificar al pH como la variable más influyente del proceso, lo cual obliga a tener un buen control sobre esta variable, ya que es fundamental para poder operar bajo los parámetros propuestos y así asegurar una buena recuperación.

## **2.2 Bases teóricas**

### **2.2.1 Concepto de la hidrometalurgia.**

El mineral extraído de la mina es regado con una solución diluida de ácido sulfúrico entre 2 – 7 g/l, que actúa como un medio lixivante disolviendo las sales de cobre a medida que avanza por el mineral, esta solución se conoce como PLS (Pregnant Liquid Solution) y alimenta a la planta de extracción por solvente. Esta solución rica de cobre entra en contacto, en un equipo mezclador, con una fase orgánica formando así un complejo organometálico, esta fase orgánica está conformada por uno, dos o tres componentes: el extractante, el diluyente y algún modificador. La etapa en la cual sucede la formación del complejo se denomina extracción o carga del disolvente. (Domic, 2001)

La descarga de este equipo mezclador se alimenta a un decantador donde se produce la separación de fase, debido a la propiedad de inmiscibilidad que presentan ambas fases, quedando en la parte superior la fase orgánica por tener una menor densidad menor que la fase acuosa. Usualmente esta etapa es repetida en dos o más mezcladores/decantadores para lograr una mayor extracción del ion metálico deseado. Generalmente, cuando dos o más etapas de extracción son utilizadas, las fases operan en flujo contracorriente. (Domic, 2001)

Luego de la extracción, la fase acuosa agotada o refino es recirculada a las pilas de lixiviación. La fase orgánica que abandona la etapa de extracción se alimenta a un mezclador donde se pone en contacto con el electrolito agotado o spent proveniente de la etapa de electro-obtención. Esta solución al tener una alta concentración de ácido sulfúrico rompe los complejos del extractante liberando así los iones de cobre presentes en la fase orgánica. En la figura 1 se observa el diagrama de proceso de extracción por solventes. (Domic, 2001)

Después de producirse este fenómeno la solución es alimentada a un decantador donde se separan ambas fases, esta etapa es conocida como re-extracción o stripping. La fase orgánica ya descargada es enviada a los equipos mezcladores de la etapa de extracción, mientras que la fase acuosa que sale de esta etapa denominada electrolito rico o avance se dirige al siguiente proceso denominado electro-obtención. (Domic, 2001)

El proceso de extracción por solvente lleva a cabo una etapa de lavado, utilizada como intermediaria entre la etapa de extracción y la etapa de re-extracción, con el objetivo de eliminar impurezas presentes en el orgánico, que pueden afectar el electro-obtención, como el cloro. (Domic, 2001)

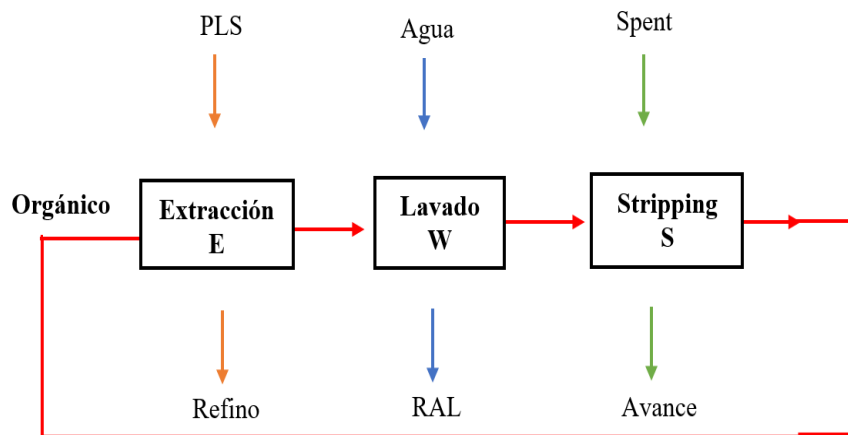


Figura 1. Diagrama de proceso de extracción por solvente.

Fuente: Jergensen, 1999.

En el proceso de SX aplicado al cobre cada etapa de contacto entre fase acuosa y la fase orgánica, sea en extracción, lavado o re-extracción se realiza en un equipo conocido genéricamente como mezclador - decantador (mixer - settler).

La última etapa del proceso es la electro-obtención de cobre. La electro-obtención es un proceso electroquímico forzado, que permite la depositación de cobre en estado metálico a partir de los iones  $\text{Cu}^{+2}$  en solución, mediante una corriente eléctrica impuesta entre un ánodo y un cátodo. El electrolito contiene sulfato de cobre, ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y hierro (en baja concentración) como componentes principales, pero se adicionan una serie de elementos como refinadores de grano o compuestos que mejoran la depositación del cobre. (Navarro, Jara y Castillo, 2013)

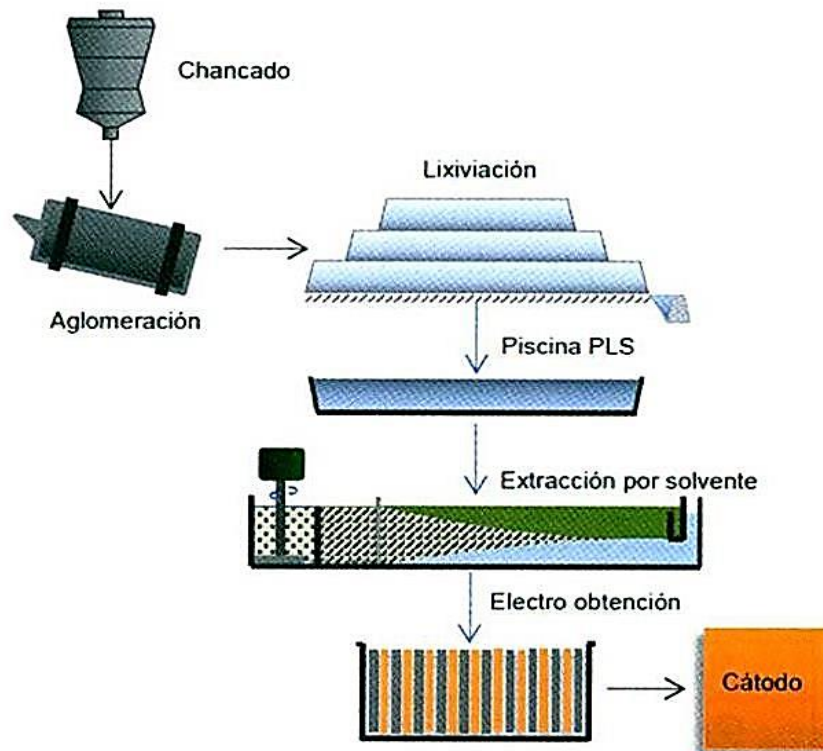


Figura 2. Proceso hidrometalúrgico.

Fuente: Navarro et al., 2013.

### 2.2.2 Descripción del proceso extracción por solvente.

La técnica de extracción por solvente utilizada en un proceso hidrometalúrgico del cobre persigue los siguientes objetivos según Toro (2013):

- Purificar soluciones, extrayendo selectivamente el elemento de interés y eliminando las impurezas acompañantes.
- Separar dos o más elementos desde una solución acuosa compleja, ya sea por extracción o re-extracción selectiva.

- Concentrar el elemento deseado en una base acuosa determinada para disminuir los volúmenes tratados hasta un punto en que el proceso posterior sea rentable.

Las principales ventajas del proceso de extracción por solventes son las siguientes:

- Permite tratar soluciones de muy bajo contenido de cobre u otro metal de interés, lo cual antes resultaba poco conveniente desde el punto de vista económico.
- Permite la extracción selectiva de cobre desde soluciones, independiente de la cantidad y tipo de impurezas que contenga.
- Bajo impacto ambiental.
- Bajo costo de procesamiento.

#### **2.2.2.1 Procesos previos para realizar extracción por solvente y obtener electrolito.**

##### **a) Geología**

De acuerdo a la geología los principales yacimientos de cobre se clasifican como estratiformes, de sulfuros masivos y porfíricos. Los yacimientos porfíricos son lo más importantes, ya que constituyen la principal fuente de extracción de

cobre debido a su gran volumen, la explotación puede resultar económicamente atractiva aun en concentraciones de cobre cercanas al 0,4 %. (Broggi, 2015)

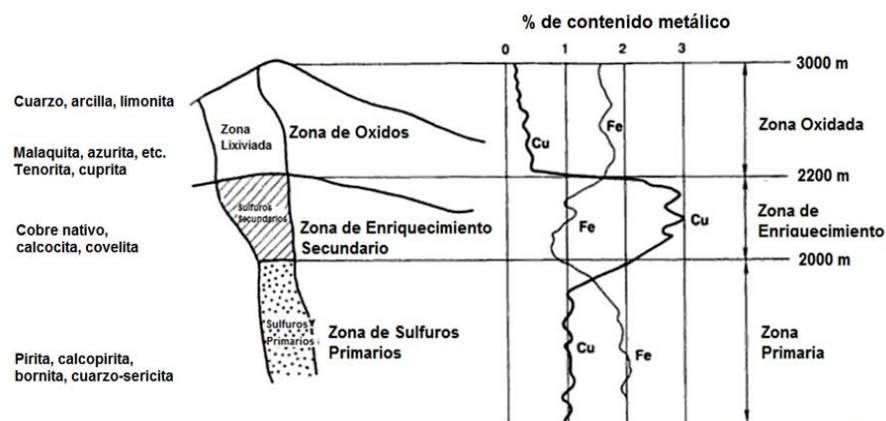


Figura 3. Sección de un yacimiento porfídico de cobre.

Fuente: Adaptado de Bartlett (1998).

Un yacimiento porfídico de cobre, en su estado original de formación corresponde a un cuerpo intrusivo que contiene mineralización primaria finamente diseminada de calcopirita y de pirita, el cual es sometido a la acción de los niveles de agua superficial cargada con oxígeno por su cercanía al ambiente atmosférico, las sales que en ella se disuelven y la acción catalítica de las bacterias. En dichas condiciones se produce una oxidación, disolución y transporte del cobre, hierro y otros elementos de importancia. Este transporte de soluciones mineralizadas a través de la roca, da lugar a reacciones de formación de nuevas especies minerales (sulfuros secundarios), que pueden llegar a acumularse en cantidades económicamente importantes formando lo que se conoce como una zona de “enriquecimiento secundario”. Una oxidación posterior de esta zona de

enriquecimiento puede conducir a la formación de los llamados minerales oxidados. En algunos casos la erosión juega un papel importante, y es posible que algunas de dichas zonas no estén presentes o que existan zonas de composición mixta. (Domic, 2004)

**b) Chancado**

El material extraído de la mina (generalmente a rajo abierto), que contiene minerales oxidados de cobre, es fragmentado mediante chancado primario y secundario (eventualmente terciario), con el objeto de obtener un material mineralizado de un tamaño máximo de 1,5 a  $\frac{3}{4}$  pulgadas (3,81 a 1,905 cm). Este tamaño es suficiente para dejar expuestos los minerales oxidados de cobre a la infiltración de la solución ácida. (Codelco, 2015)

**c) Lixiviación**

La lixiviación puede definirse como el proceso de extracción de minerales solubles por medio de la acción química de soluciones lixiviantes. Existen seis métodos para la lixiviación de minerales de cobre, lixiviación in situ, lixiviación en botaderos (dump leaching), lixiviación en pilas (heap leaching), lixiviación TL, lixiviación por percolación (vat leaching) y lixiviación por agitación. (Broggi,2015)

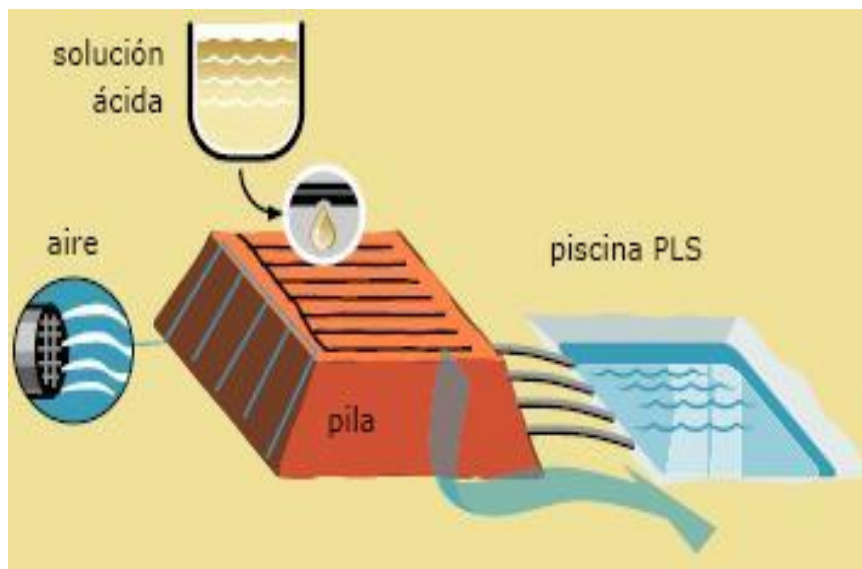


Figura 4. Esquema del sistema de lixiviación.

Fuente: Adaptado de Codelco (2015).

### 2.2.3 Principales etapas de extracción por solvente.

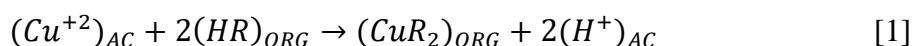
El proceso de extracción por solventes se basa en una reacción reversible de intercambio iónico entre dos fases inmiscibles; la fase orgánica (que contiene al extractante) y la fase acuosa, donde el sentido de la reacción está controlado por la acidez (pH) de la solución acuosa. (Toro, 2013)

#### 2.2.3.1 Etapa de extracción.

En la etapa de extracción se transfiere parte importante del cobre de la fase acuosa a la fase orgánica aprovechando la afinidad y selectividad del reactivo orgánico, de esta forma las impurezas (como  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  o  $\text{Zn}^{+2}$ ) permanecen en la fase acuosa. Dependiendo de la concentración de cobre

de la solución a tratar se pueden usar una, dos e incluso tres etapas de extracción. El refino formado, solución de descarte luego del proceso de extracción, generalmente es devuelto al proceso de lixiviación, ya que por cada 1 g/l de  $\text{Cu}^{+2}$  que se transfiere al orgánico durante la extracción, se genera en la solución acuosa 1,54 g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (Toro, 2013)

La reacción química de equilibrio es la siguiente:



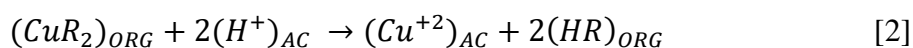
La solución rica proveniente de las pilas es mezclada con la fase orgánica (orgánico descargado), para extraer selectivamente el cobre obteniendo una solución pobre en cobre, llamado refino, que es reciclada a la etapa de lixiviación en pilas. Se obtiene de esta etapa una fase orgánica cargada. (Rydberg, Musikas y Choppin, 1992)

### **2.2.3.2 Etapa de re-extracción o stripping.**

El orgánico cargado se pone en contacto con electrolito pobre proveniente del proceso de electro-obtención, de alta acidez (150-220 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). El cobre pasa de la fase orgánica a la fase acuosa, obteniéndose una fase orgánica descargada que se recicla a la etapa de extracción y un electrolito rico que avanza hacia la electro-obtención. (Rydberg et al., 1992)

#### 2.2.4 Mecanismo de la extracción por solventes.

El proceso de la extracción por solvente se basa principalmente en dos mecanismos de intercambio iónico. En el caso de la extracción, cada ión de cobre se intercambia con dos iones de hidrógeno que pasan a la fase acuosa donde se regenera ácido sulfúrico en una proporción 1,54 (kg. de ácido / kg. de cobre). (Habashi, 1999)



Donde:

$Cu^{+2}$  (AC): concentración del ion cobre disuelto en la fase acuosa.

$R_2Cu$  (ORG): concentración de cobre disuelto en la fase orgánica.

$RH$  (ORG): concentración del extractante en la fase orgánica.

$H^+$  (AC): concentración de ácido libre en la fase acuosa.

El extractante se enlaza químicamente al ion metálico por lo menos en dos puntos, como se aprecia en la figura 5, para lograr esto cada molécula de extractante libera un ion hidrógeno, el que pasa a la solución acuosa que contiene el metal.

Este tipo de extractante orgánico se denomina de tipo quelante, y tiene como características que opera bien en soluciones ácidas como soluciones amoniacaes y

tiene buenas características operacionales respecto al tiempo de separación de fases.  
(Habashi, 1999)

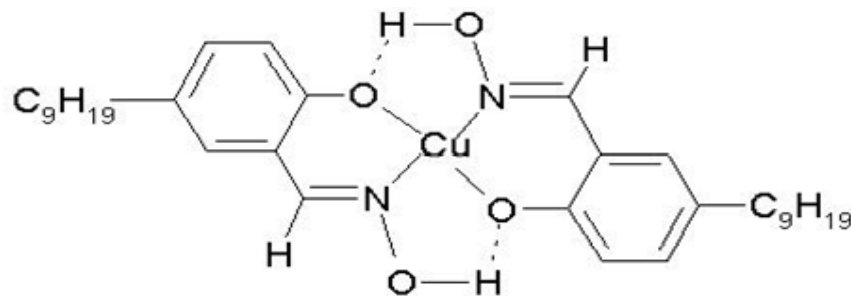


Figura 5. Estructura general del complejo órgano-metálico.

Fuente: Alguacil, 1998.

La transferencia neta de cobre de un reactivo es la diferencia efectiva que hay entre el cobre completamente cargado y el cobre completamente descargado, contenidos en la fase orgánica, cuanto mayor sea la transferencia neta de cobre, menor será la cantidad de reactivo que se necesita para transferir una cantidad dada de cobre.

Hay variables que aumentan la transferencia neta de cobre, tales como, alto pH de la solución de lixiviación, alto contenido de ácido en la solución acuosa de descarga, menor contenido de cobre en la solución acuosa de descarga, mayor número de etapas en contracorriente, menor exigencia de recuperación de cobre desde la solución de lixiviación, alta eficiencia medida en una mayor aproximación al equilibrio en las diversas etapas, entre otras. (Habashi, 1999)

De esta etapa de re-extracción se obtiene una solución de orgánico descargado, el cual es reutilizado y enviado a la etapa de extracción para volver a cargarse de cobre, y una solución de electrolito cargado o avance, el cual es enviado al proceso de electro-obtención.

La figura que se muestra a continuación ilustra las reacciones que ocurren no solo en el proceso de extracción por solventes, sino que también en los procesos de lixiviación y electro-obtención, los cuales completan el proceso hidrometalúrgico. (Toro, 2013)

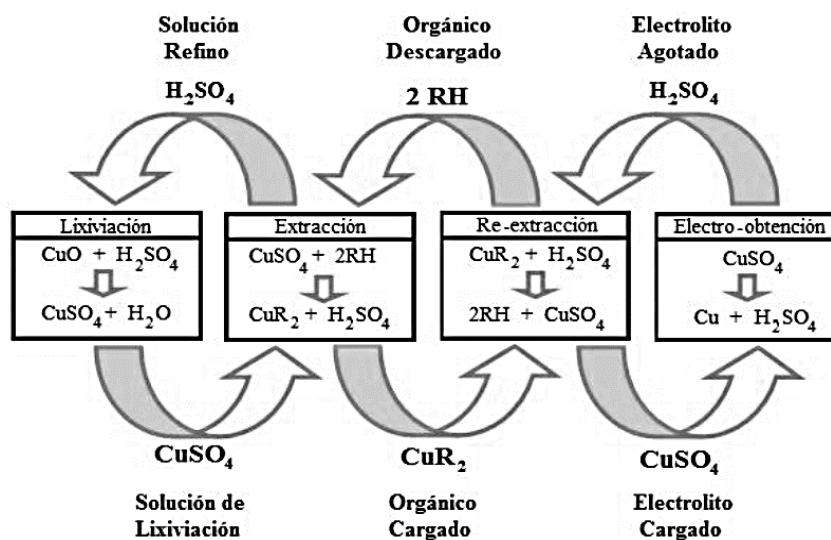


Figura 6. Reacciones en el proceso LX-SX-EW.

Fuente: Toro, 2013.

En las dos reacciones anteriores, el subíndice (AC) define a la fase acuosa y (ORG) a la fase orgánica, mientras que en el diagrama anterior RH representa al

reactivo orgánico y  $\text{CuR}_2$  al complejo órgano metálico formado en la fase orgánica producto del intercambio iónico. (Toro, 2013)

### **2.2.5 Reactivos empleados para SX.**

La fase orgánica está constituida por el reactivo orgánico o extractante, el cual se disuelve en un diluyente tipo parafina en un determinado porcentaje en volumen con el fin de reducir la viscosidad y el costo volumétrico del extractante.

#### **2.2.5.1 Extractante.**

Los primeros reactivos empleados para la extracción de cobre fueron extractantes del tipo ketoxima, sin embargo, su uso fue limitado debido a su baja selectividad hacia el cobre y a su lenta cinética a bajas temperaturas. En la actualidad se emplean reactivos orgánicos formadores de quelatos, derivados de las oximas, los cuales tienen un fuerte poder selectivo de iones cúpricos. (Toro, 2013)

Las principales características que debe poseer un reactivo extractante se mencionan a continuación:

- Alto poder de extracción del elemento de interés desde su fase acuosa.
- Propiedades físicas adecuadas para el proceso, tales como viscosidad, densidad, etc.
- Fácil re-extracción.

- Alta selectividad del metal de interés, con el fin de no arrastrar impurezas al proceso de electro-obtención.
- Bajo costo.

Tabla 1  
*Lista de los reactivos actualmente en uso industrial*

Reactivo	Producto comercial	Extractante	Modificador
Acorga	P5100		Nonil Fenol
	PT5050	Aldoxima	Tridecanol
	M5640		Ester
Lix	Lix84	Ketoxima	No
	984	Mezcla	No
	622	Aldoxima	Tridecanol
	860	Aldoxima	No
Moc	45	Ketoxima	No
	55	Aldoxima	No

Fuente: Toro, 2013.

Las principales características de los reactivos extractantes tipo quelante, y que los distinguen de otras clases de extractantes, pueden resumirse en que:

- Operan sobre la base del intercambio de un ion hidrógeno cíclico.
- Operan bien tanto con soluciones ácidas como con soluciones amoniacaes.
- Por su mayor complejidad desde el punto de vista químico, son más selectivos que los extractantes de tipo iones pareados o que los de tipo ácido orgánico.

- Debido a la estructura más compleja del compuesto formado, son de una cinética más lenta que la de los extractantes de tipo iones pareados y que la de los de tipo ácido orgánico.
- Tienen buenas características operacionales respecto a la separación de fases.
- En su fabricación suelen ser más difíciles de preparar.

#### **2.2.5.2 Reactivos del tipo ácido orgánico.**

Los reactivos que pertenecen a esta categoría son los ácidos órgano-fosfóricos, los ácidos fosfónicos y fosfínicos, sus respectivos derivados mono- y di-tio-, los ácidos organosulfónicos y los ácidos carboxílicos. Conviene tener presente que la química de la extracción, usando los tio-derivados pueden ser muy complicadas por la superposición de reacciones de óxido reducción.

Las características generales de los extractantes tipo ácido orgánico son:

- Muestran menos selectividad que los extractantes quelantes.
- Pueden promover emulsiones estables con soluciones alcalinas.
- Operan sobre la base de un ion hidrógeno cíclico, similar a los reactivos quelantes.

- Poseen cinéticas de extracción normalmente muy rápidas.
- En general como clase, no son muy difíciles de producir y, por lo tanto, están disponibles en cantidades comerciales a un costo razonable.

### **2.2.5.3 Diluyente.**

Los reactivos extractantes antes mencionados son de una alta viscosidad, motivo por el cual se diluyen en una cantidad importante de otro compuesto también de tipo orgánico que sirven como medio de transporte o matriz. Estos diluyentes suelen ser mezclas de hidrocarburos, parafinas o compuestos aromáticos. (Toro, 2013)

Algunas de las principales características que deben poseer los diluyentes se mencionan a continuación:

- Muy baja o nula solubilidad en la fase acuosa, con el fin de evitar al máximo las pérdidas por disolución.
- Buena disolución con el reactivo extractante, tanto libre como en forma de complejo metálico, de tal forma que disminuya su viscosidad y facilite el contacto entre las fases.
- Estabilidad química.

Al igual que en el caso de los agentes extractantes, el diluyente debe cumplir ciertos requisitos. Entre los más importantes se señalan los siguientes:

- Ser capaz de disolver el extractante y de mantenerlo en solución.
- Tener baja viscosidad y densidad.
- Tener estabilidad química.
- Presentar baja solubilidad en la fase acuosa.
- Poseer un alto punto de inflamación, baja toxicidad y baja tasa de evaporación.

Las propiedades más importantes de un diluyente son:

- Solubilizar al extractante y al complejo organometálico formado por la reacción del metal con el extractante.
- Ser capaz de disolver el reactivo de extracción, tanto libre como en forma de complejo metálico.
- Tener baja viscosidad y una densidad adecuada para favorecer la separación de fases y reducir los arrastres de una fase a otra.

- Tener baja solubilidad en la fase acuosa, para evitar o disminuir al máximo las pérdidas por disolución en la fase acuosa, o ser insoluble en la fase acuosa.
- Mezclarse bien en el tonel reactivo de extracción, para disminuir su viscosidad y facilitar el contacto entre fases, permitiendo una buena separación en el decantador.
- Ser químicamente estable bajo todas las condiciones de operación del circuito.
- Tener bajas pérdidas por evaporación y baja tensión de vapor.
- No interferir perjudicialmente en la química de las reacciones de extracción y descarga del metal.
- Tener un costo reducido para favorecer la economía del proceso.
- Estar disponible con facilidad, en grandes cantidades y a bajo costo.

Los diluyentes para SX más usados a escala industrial son (o han sido):

- Benceno (no se usa actualmente por ser cancerígeno).
- Hexano.
- Keroseno.

- Cloroformo.
- Tetracloruro de carbono.

Tabla 2  
*Diluyentes más usados para cobre y uranio*

<b>Propiedad</b>	<b>Rango exigido</b>
Punto inicial de evaporación	473,15- 493,15 K (200-220 °C)
Rango de destilación	513,15-533,15 K (240-260 °C)
Punto de inflamación	mayor que 348,15 K (75 °C)
Contenido de compuestos aromáticos	entre 0,5 y 25 %

Fuente: Adaptado de Codelco, 2015.

#### **2.2.5.4 Modificador.**

En algunos procesos ocurre la formación de una tercera fase debido a la baja solubilidad de los complejos metálicos. Para solucionar este problema se adiciona un tercer compuesto llamado modificador, el cual generalmente se trata de alcoholes de cadena larga.

No en todos los casos es necesario emplear un compuesto modificador, es por eso que, en cada proceso, de acuerdo a sus variables y condiciones de operación, se debe buscar la combinación indicada de extractante, diluyente y de ser necesario modificador, a fin de obtener los mejores resultados. (Toro, 2013)

Los modificadores son capaces de:

- Actuar sobre la separación de fases, facilitando la coalescencia y disminuyendo los arrastres.
- Participar en el control de la generación de crudo y/o terceras fases, favoreciendo la solubilidad del complejo organometálico en la fase orgánica cargada.
- Estabilizar la molécula del reactivo, permitiendo su utilización indefinida al reducir su degradación.

### **2.2.6 Fases de la etapa de extracción por solvente.**

En la etapa de extracción por solvente se tiene principalmente dos fases:

- Fase orgánica.
- Fase acuosa.

#### **2.2.6.1 Fase orgánica.**

Como se mencionó anteriormente, la operación SX se caracteriza por un sistema heterogéneo de dos fases, una fase acuosa y otra orgánica. La fase orgánica contiene además de un diluyente y a un modificador de fases, un reactivo llamado extractante, que se encarga de extraer el elemento disuelto. Para el caso del cobre

los extractantes más usados son del tipo oximas, cuya fórmula estructural es la siguiente: (Cognis Corporation, 2001)

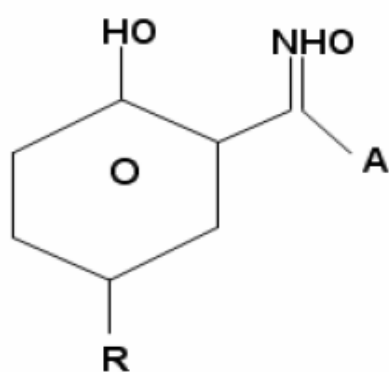


Figura 7. Oxima comercial.

Fuente: Cognis Corporation, 2001.

El grupo A incide en la reactividad de la oxima y el grupo R es una cadena alifática que aumenta la solubilidad del extractante y del complejo metálico en la fase orgánica. El grupo A puede ser hidrógeno, donde la oxima lleva el nombre de aldoxima o "CH<sub>3</sub>" (también puede ser C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) llamado cetoxima; los primeros poseen una gran capacidad de carga, rápida cinética; sin embargo, poseen una fuerza extractiva tan alta que el cobre no se re-extrae bien. Las cetoximas en cambio necesitan una mayor concentración de ácido sulfúrico para la re-extracción y su fuerza extractiva es moderada, estos fueron los primeros reactivos usados comercialmente, funcionan bien con soluciones templadas menores a 288,15 K (15 °C) y con un valor de pH superior a 1,7. (Hernández, 2007)

Por estas razones que los extractantes se utilizan en forma de mezcla aldoxima, cetoxima o la aldoxima con algún modificador que es un compuesto orgánico polar, que pueden ser alcoholes de cadena larga, nonil-fenol o ciertos esterres, cuya función es debilitar la fuerza extractiva de los extractantes. Estos modificadores, muchas veces aumentan la viscosidad de la fase orgánica y promueven la formación de borras. (Hernández, 2007)

Además del extractante, en la fase orgánica está presente el diluyente, que es requerido para bajar la alta viscosidad de éste. Para el correcto funcionamiento en la operación SX se requiere entonces, una concentración deseada diluyente-extractante. Los diluyentes utilizados corresponden a solventes hidrocarburos. Su elección se realiza principalmente por sus propiedades físicas, en que se considera:

- Separación de fases.
- Punto de inflamación.
- Evaporación.
- Solubilidad.
- Viscosidad.

La función del diluyente es ser vehículo para el extractante y para el complejo órgano-metálico además de reducir la viscosidad, gravedad específica y el costo volumétrico del extractante. (Lorca ,2004)

#### **2.2.6.2 Fase acuosa.**

La solución acuosa corresponde a una solución de lixiviación (PLS), que proviene de la lixiviación de pilas. Esta solución está caracterizada por:

- Concentración de cobre e impurezas.
- pH de la solución.
- Potencial de oxidación de la solución.
- Nivel de sólidos en suspensión.
- Temperaturas de las soluciones.
- Concentración de aniones.

En el caso del cobre en que hay un sistema de intercambio catiónico, y la estabilidad de este elemento en medio sulfúrico es ión cúprico, el control del potencial y del pH es de vital importancia para evitar la extracción de impurezas asociadas al sistema. Normalmente junto al cobre disuelto, existen también una

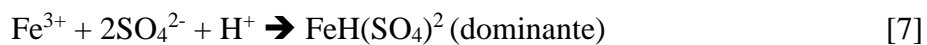
serie de impurezas presentes tales como  $\text{Fe}_2^+$ ,  $\text{Fe}_3^+$ ,  $\text{As}_3^+$ ,  $\text{As}_5^+$ ,  $\text{Ca}_2^+$ ,  $\text{Mg}_2^+$ ,  $\text{Ni}_2^+$ ,  $\text{Al}_3^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_2$  y otras. (Hernández ,2007)

El nivel de sólidos en suspensión favorece el aumento de la formación de borras (crud) en el sistema y al atrapamiento de orgánico por éstos.

La temperatura tiene directa relación con las características de separación de fases, los arrastres y la cinética de las reacciones. Lo recomendable es trabajar a temperatura ambiente 293,15 K (20 °C). La temperatura tiene un efecto en la viscosidad de las soluciones, debido a que a menor temperatura la viscosidad aumenta. Esta característica es responsable de que la separación de fases sea más rápida a altas temperaturas, al igual que la disminución de arrastres a mayores temperaturas. La velocidad de reacción también se ve disminuida con bajas temperatura, de hecho, la velocidad de una reacción disminuye a la mitad por cada 283,15 K (10 °C) menos de temperatura. (Hernández ,2007)

Por último, la concentración de aniones tiene importancia por la formación de complejos en solución, que pudiesen afectar la eficiencia del proceso. En el caso del  $\text{Fe}^{3+}$  en medio sulfúrico, ésta forma una serie de complejos, según las siguientes reacciones:





La estabilidad de estos complejos en función del pH le presenta en la siguiente figura:

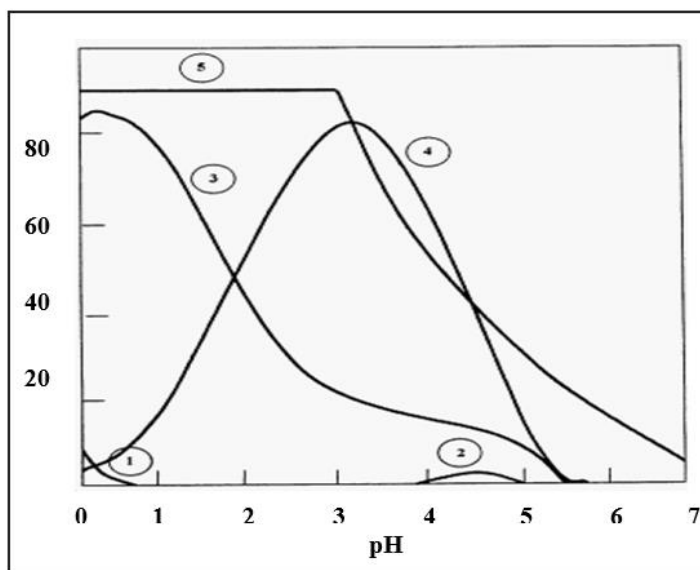


Figura 8. Equilibrios de Fe (III) en solución de 0,1 M Fe (III) y 0,5M  $\text{SO}_4$  a 298,15 K (25°C).

Fuente: Reguezza, 1994.

Donde:

(1)  $\text{Fe}^{+3}$ ,

(2)  $\text{FeOH}^{2+}$

(3)  $\text{FeSO}_4^+$

(4)  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$

(5) Fe (tot)

Como se puede observar, el ion férrico solo existe en un rango estrecho de pH y que las especies más estables corresponden a los complejos, en el caso de iones cloruros, cuando se emplea agua de mar para lixiviar, además de la formación de complejos, es necesario emplear otro tipo de materiales en la construcción, por la corrosividad del elemento y un mejor control de los arrastres en SX para que no afecten negativamente la calidad del cobre catódico que se requiera. (Reguezza, 1994)

### **2.2.7 Criterios de medición en la operación SX.**

Entre los más importantes se tienen los siguientes:

#### **2.2.7.1 Coeficiente de distribución.**

En la operación SX se transfiere masa desde una fase a otra en las etapas de extracción y re-extracción, se produce una dispersión de una fase a la otra en forma de “gotas”, realizada por medio de agitación mecánica. El elemento que interesa extraer se distribuirá en ambas fases hasta alcanzar el equilibrio. Se define así la

concentración del metal en la fase orgánica y acuosa en el equilibrio, llamado coeficiente de distribución D. (Cognis Corporation, 2005)

$$D = \frac{\text{Concentacion\_elemnto\_fase\_orgánica}}{\text{Concentacion\_elemnto\_fase\_acuosa}} \quad [8]$$

Al realizar una curva que represente el coeficiente de distribución con respecto al pH de la fase acuosa, se obtiene la siguiente curva:

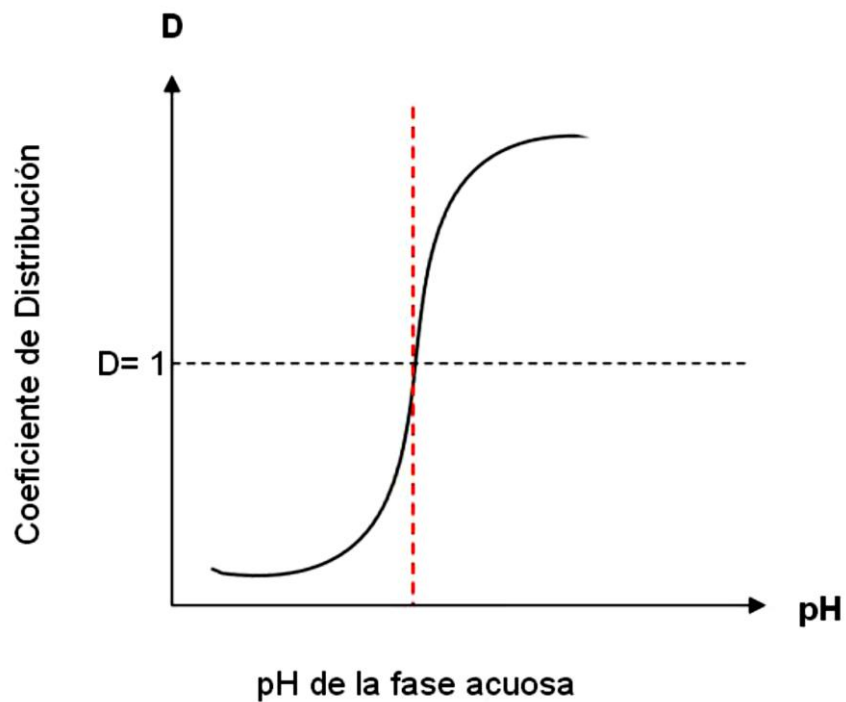


Figura 9. Gráfico de coeficiente de distribución v/s pH.

Fuente: Cognis Corporation, 2005.

Al variar el pH el coeficiente de distribución D aumenta, sin embargo, el aumento no es en forma lineal, sino que existe un punto de inflexión, en que las concentraciones en la fase orgánica y acuosa se igualan (D= 1). Entonces sobre el

pH para el cual  $D=1$  predominará la extracción y bajo este pH la descarga o re-extracción, tal como indica la figura anterior. (Cognis Corporation, 2005)

El coeficiente de distribución es la variable más importante en el proceso de extracción por solventes, ya que al variarlo de una manera controlada se podrá obtener la separación deseada de los metales. (Beroíza, 2013)

Así, en las etapas de extracción deberá obtenerse la mayor extracción del metal desde la fase acuosa, hacia la fase orgánica. Para ello, el pH de la solución deberá ser moderadamente bajo ( $\text{pH} = 1,5$ ), para que “D” aumente.

#### **2.2.7.2 Selectividad.**

La existencia de más de una especie química en solución dará lugar a que dichas especies se distribuyan entre las fases acuosa y orgánica de acuerdo a sus respectivas solubilidades. Las diferencias en las solubilidades entre ambas fases se pueden aprovechar para extraer las especies más solubles y separarlas de las menos solubles. De este modo, se puede establecer el concepto de factor de separación como la relación de los coeficientes de distribución de dos especies distintas ( $D_M$  y  $D_N$ ), que realmente mide la posibilidad de separación de las especies M y N y que se conoce con el nombre de selectividad. (Beroíza, 2013)

Si de una solución acuosa se extraen simultáneamente dos clases de iones metálicos mediante un reactivo orgánico, se define en tal caso el factor de selectividad como el cociente de los coeficientes de distribución respectivos:

$$D = \frac{D_M}{D_N} = \frac{D^{+2}_{Cu}}{D^{+3}_{Fe}} \quad [9]$$

$$\text{Extracción: } \left(\frac{O}{A}\right)_{ext} = \frac{\text{flujo de orgánico}}{\text{flujo de PLS}} \quad [10]$$

$$\text{Re - Extracción: } \left(\frac{O}{A}\right)_{re-ext} = \frac{\text{flujo de orgánico}}{\text{flujo de electrolito pobre}} \quad [11]$$

### 2.2.7.3 Influencia del pH.

El pH es el número que exactamente describe el grado de acidez o basicidad de una solución. La acidez o alcalinidad relativa de una solución se puede expresar en términos de pH en una escala de 1 a 14, donde el pH se refiere a la concentración de iones hidrógeno ( $H^+$ ). El agua destilada pura tiene un valor de pH de 7 y se considera como neutro (entre ácido y alcalino). (Beroíza, 2013)

Los valores de pH disminuyen de 7 a 0 indicando acidez, y los valores de pH se incrementan de 7 a 14 indicando alcalinidad. La escala de pH está conformada por tres puntos principales:

- Punto de mayor acidez, que está localizada en el lugar del número cero.

- Punto de mayor basicidad o alcalinidad, que está localizado en el lugar del número 14.
- Punto neutro, que está localizado en el lugar del número 7. Esta escala indica: “Que a medida que un valor de pH se acerque al número 0, más cerca estará de la acidez total, en tanto que a medida que lo haga al número 14 más cerca se estará de la basicidad total.

En la extracción del metal acuoso, y para obtener una alta transferencia de masa de M a la fase orgánica, el pH de la solución debe ser moderadamente alto para que D aumente. Por el contrario, en la recuperación del metal desde la fase orgánica, el coeficiente de distribución debe ser bajo, lo cual se consigue contactando la fase orgánica cargada con una solución acuosa de alta acidez (150 - 200 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), es decir, disminuyendo drásticamente el pH de la solución. (Beroíza, 2013)

Se observa que no sólo el metal es devuelto a otra fase acuosa, sino también se regenera el reactivo orgánico, el que se recicla a la sección de extracción. En la figura 10 muestra el efecto del pH, en la extracción de cobre y en la selectividad, se puede observar este efecto y su importancia para la extracción individual de los elementos como para la separación de varios metales acuosos. Por ejemplo, se aprecia que en la extracción de cobre con una oxima comercial, a pH=2, ni el Co<sup>+2</sup>

ni el  $\text{Ni}^{2+}$  podrían ocasionar problemas de pureza en la solución a obtener. (Beroíza, 2013)

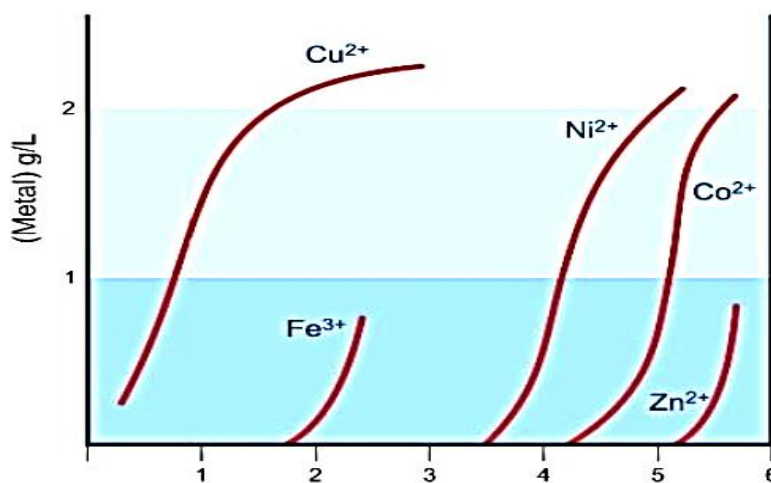


Figura 10. Efecto del pH en extracción de diversos metales.

Fuente: Beroíza, 2013.

#### 2.2.7.4 Carga máxima.

Es el máximo valor de concentración de Cu determinado para una muestra de orgánico de operación y de acuerdo a una metodología estándar que consiste básicamente en cargar el orgánico en cuestión con una solución de 10 g/l de Cu a un pH de 4-5. Mediante este procedimiento es posible calcular la cantidad total y real del reactivo extractante en el orgánico de operación. (Beroíza, 2013)

### **Concentración de extractante % v/v**

Es el valor de concentración % v/v, de reactivo extractante presente en el orgánico de operación. Se calcula al dividir el valor de carga máxima por el valor de factor de carga.

$$\% \frac{v}{v} \text{ extractante} = \frac{\text{carga máxima de cobre } (\frac{g}{l})}{\text{factor de carga } \frac{g}{l} \text{ Cu \% v/v}} \quad [12]$$

El punto más alto de la isoterma. Este corresponde al orgánico con mayor concentración de cobre que depende de la concentración y formulación de extractante, la concentración del PLS y el ácido.

$$\% \text{ de carga} = \frac{\text{Cu en orgánico cargado}}{PML} \quad [13]$$

#### **2.2.7.5 Curvas de distribución o isotermas.**

Las curvas de distribución o isotermas se obtienen al agitar la fase acuosa en contacto con la fase orgánica a diferentes razones O/A, hasta que se establezca el equilibrio químico.

Los cuatro componentes principales de una isoterma son:

- Reactivo: tipo y concentración volumétrica en % v/v

- Solución alimentación (PLS): queda caracterizada por su concentración de cobre (g/l), ácido libre y concentración de ion férrico.
- Electrolito pobre: caracterizada por su contenido de cobre y ácido libre.
- Diluyente: tipo de kerosene empleado en la dilución de la fase orgánica.

Los gráficos de las isotermas de extracción y re-extracción, representan el equilibrio termodinámico de las fases que se contactan. Tanto las soluciones acuosas (alimentación y electrolito pobre), como el orgánico deben ser tomados de la planta. (Beroíza, 2013)

Para la isoterma de extracción, las concentraciones de cobre en fase orgánica se grafican en el eje de las ordenadas (Eje Y), y las concentraciones de cobre en acuosos se grafican en las abscisas (Eje X). La isoterma de re-extracción se grafica en forma opuesta, es decir, orgánicos en abscisas y acuosos en ordenadas.

La isoterma de extracción queda caracterizada por los siguientes factores:

- Concentración de extractante en la fase orgánica
- Concentración de cobre en solución rica
- pH de la solución rica
- Concentración de  $\text{Fe}^{+3}$  en la solución rica.

La isoterma de re-extracción queda caracterizada por los siguientes factores:

- Concentración de extractante en fase orgánica.
- Concentración de cobre y ácido del electrolito pobre.

En el gráfico de las isotermas de extracción y re-extracción, se muestra las distribuciones del cobre entre la fase orgánica y la fase acuosa en el equilibrio de la reacción y en el proceso. Serán de utilidad en el cálculo del número de etapas de extracción y re- extracción.

Este diagrama mostrado en la figura 11 permite analizar el comportamiento de un sistema particular, compuesto por una solución rica específica a su vez proveniente de una lixiviación determinada y una solución orgánica de un extractante particular. La técnica que ha tenido un uso más amplio para separaciones minerales es el procedimiento de McCabe-Thiele. Si los datos de distribución están disponibles como una función de la concentración para una presión y temperatura constante, la curva de equilibrio puede ser determinada. Si hay suficiente información disponible concerniente a las composiciones de los flujos de alimentación, solvente y de salida, y velocidades de flujo, la línea de operación puede ser fijada sobre el diagrama. Midiendo en pasos las etapas, uno puede determinar el número de unidades de contacto requeridos. (Beroíza, 2013)

La información obtenida de tal diagrama permite:

- Definir el número de etapas de extracción y re-extracción para operar el sistema particular analizado.
- Establecer la concentración de cobre remanente y circulante en el refino acuoso.
- Determinar la concentración de reactivo necesario para procesar la solución rica evaluada.
- Detectar cualquier comportamiento inusual en el sistema analizado.

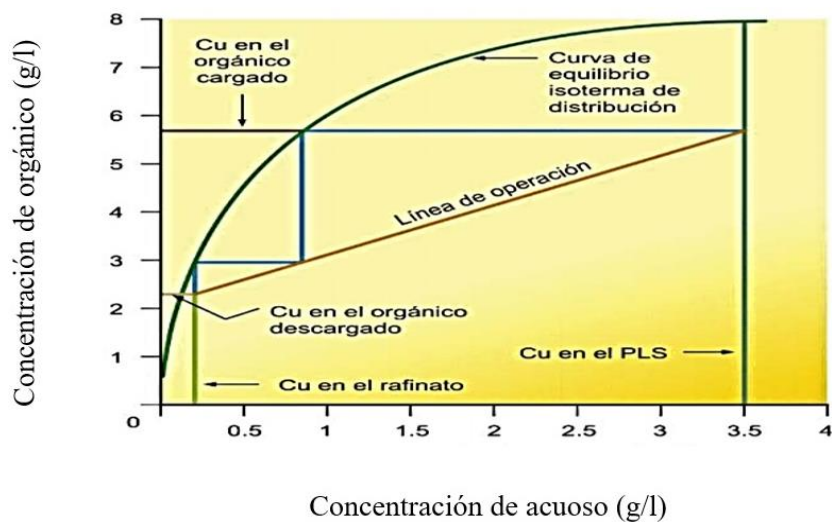


Figura 11. Diagrama MC Cabe-Thiele.

Fuente: Beroíza, 2013.

#### **2.2.7.6 Arrastres.**

Los arrastres o atrapamientos de orgánico en acuoso o acuoso en orgánico, son microgotas de solución que no coalescieron en los decantadores y permanecen en la fase que no les corresponde, esto produce problemas operacionales como calidad catódica, corrosión anódica por transferencia de manganeso o cloruro a electro-obtención, riesgos de incendios en naves electrolíticas y demandan una gran cantidad de mano de obra para la limpieza de celdas y circuitos como también pérdidas de inventario de orgánico. (Habashi, 1999)

#### **2.2.7.7 Continuidad.**

Al mezclarse en un mezclador dos fases inmiscibles, una de ellas debe encontrarse dispersa en la otra. Se presentan dos casos:

- Cuando la fase acuosa está dispersa en la fase orgánica, se habla de continuidad orgánica.
- Cuando la fase orgánica está dispersa en la fase acuosa, se habla de continuidad acuosa.

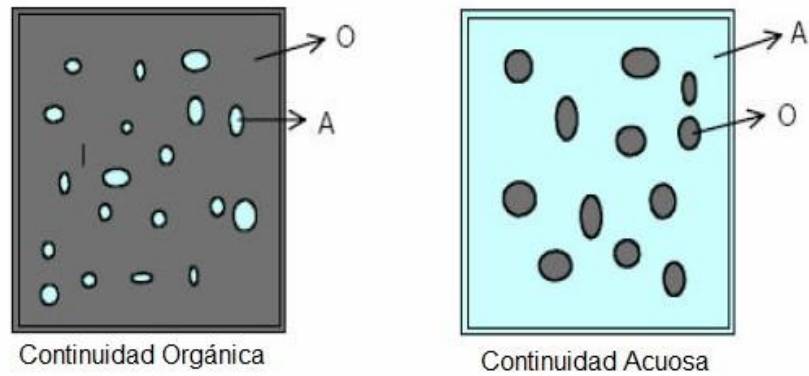


Figura 12. Continuidad de fases.

Fuente: Habashi, 1999.

Las continuidades de orgánico y de acuoso tienen diferentes apariencias a simple vista; la superficie de una mezcla bajo continuidad orgánica se aprecia menos turbia que bajo continuidad acuosa. (Habashi, 1999)

#### 2.2.7.8 Borra.

La borra es una emulsión compuesta por orgánico, acuoso, aire y sólidos coloidales. Durante la separación de fases, la borra usualmente integra la fase discontinua. Bajo continuidad orgánica la borra tiende a asentarse entre la capa de acuoso libre y la interfase que se separa; esto ayuda a evitar que la borra migre junto con el orgánico, entre los equipos de un circuito. Bajo continuidad acuosa la borra tiende a asentarse entre el orgánico y la interfase que se separa, de modo que tiende a flotar, siendo común que fluya junto con el orgánico a través del

circuito. Esto puede contaminar con la borra el orgánico de todo el circuito, y además el electrolito. (Gahona, 2011)

#### **2.2.7.9 Arrastre de Acuoso.**

De manera similar a los arrastres de orgánico, existen arrastres de acuoso en la fase orgánica, los que constituyen la principal fuente de contaminación del extractante. El cloro (Cl) y manganeso (Mn), además de hierro (Fe), son actualmente las mayores impurezas. Los principales efectos asociados a los arrastres de acuoso son mayor contaminación de impurezas en la fase orgánica, mayor corrosión anódica, contaminación catódica, pérdidas de  $\text{Cu}^{+2}$ . (Habashi, 1999)

Existen factores operacionales, de propiedades del orgánico y factores externos.

Algunos factores son:

- Continuidad de fases, se refiere a que ambas fases mantienen su inmiscibilidad sin dejar gotas una en la otra.
- Viscosidad y densidad de la fase orgánica (la viscosidad aumenta en presencia de modificadores tales como ésteres o tridecanol).

- Temperatura. (altas temperaturas favorecen la velocidad de coalescencia de las gotas de acuoso).
- Alturas de capas de orgánico, acuoso y banda de dispersión (tiempos de separación de fases).
- Compuestos tenso activos en el sistema.
- Grado de agitación en los mezcladores, a mayor agitación se aumenta la cinética de extracción.
- Flujo de alimentación (PLS y orgánico).
- Selectividad y estabilidad química del extractante.

### **2.2.8 Electro-obtención.**

Mediante el proceso de EW del cobre, cátodos de cobre cuya pureza supera el 99,9 % son obtenidos. El electrolito rico en cobre, cuya concentración de cobre es de alrededor de 45 kg Cu/m<sup>3</sup>, ingresa a las naves de EW, en la cual cátodos y ánodos metálicos se encuentran intercalados paralelamente y conectados a una diferencia de potencial. (Flores, 2009)

A diferencia del proceso de electro-refinación del cobre, los ánodos utilizados son de una aleación de base plomo, y, por tanto, prácticamente inertes al electrolito, por lo que solo son utilizados para generar el campo eléctrico necesario

entre estos y los cátodos. Por otro lado, como cátodo inicial se utilizan principalmente láminas de acero inoxidable, aunque en plantas más antiguas se pueden encontrar delgadas láminas iniciales de cobre. (Davenport, King, Schlesinger y Bismas, 2002)

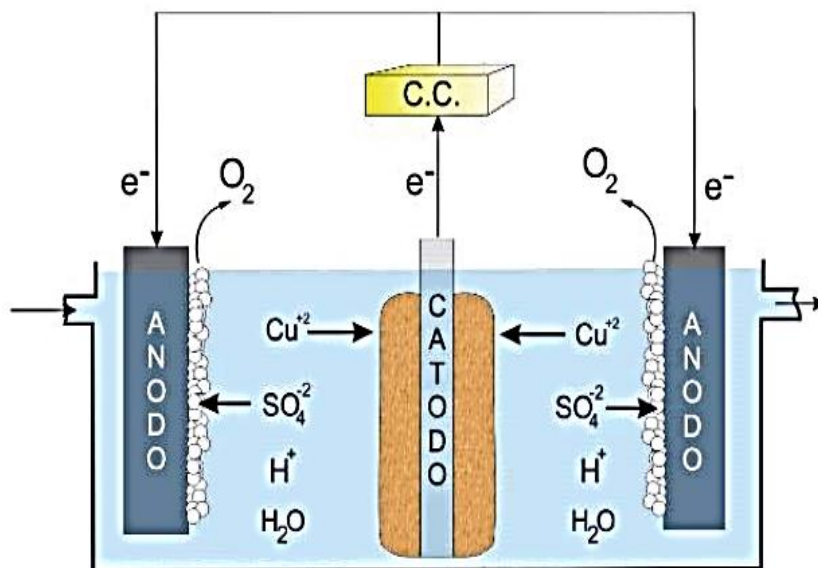


Figura 13. Principio de una celda de electro-obtención.

Fuente: Davenport et al., 2002.

### 2.2.9 Electroquímica del proceso del cobre.

Anteriormente se ha mencionado la existencia de electrolito pobre enviado desde EW a SX, y a su vez, un flujo idéntico de electrolito enriquecido desde SX hacia EW.

Este electrolito proveniente de SX puede contener impurezas sólidas y restos del componente orgánico utilizado en la extracción por solvente. Por esto, el flujo se hace pasar normalmente por una celda de flotación de Jameson, la cual quita restos de orgánico y partículas sólidas a través de burbujas de aire que los capturan y envían a la superficie, en donde son removidos. Luego, un filtro spintek remueve partículas más finas y el resto del orgánico que pudiese haber seguido en el electrolito. (Rydberg, Cox, Musikas y Choppin, 2004)

El electrolito rico se encuentra ahora limpio, sin embargo, dadas las condiciones de operación en el proceso de SX, su temperatura es bastante baja. Por otro lado, el electrolito pobre proveniente de EW se encuentra a una temperatura aproximada de 323,15 K (50°C), la cual es muy alta para ingresar a SX, ya que ocasionaría una evaporación excesiva del componente orgánico. De esta forma, se hace pasar el electrolito pobre frío y el electrolito rico caliente por un intercambiador de calor de placas en contracorriente. Así, el electrolito pobre se enfría suficientemente para entrar a SX, y lo más importante, el electrolito rico eleva su temperatura a alrededor de 308,15 K (35°C). (Davenport et al., 2002)

Además, es necesario destacar que no todo el electrolito pobre a la salida de las naves de EW es enviado a SX. Antiguamente, se solía utilizar entre un 25% y un 50 % del caudal total de electrolito empobrecido para ser enviado a SX,

recirculando el resto. En las últimas instalaciones el porcentaje de electrolito recirculado es inferior al 20 %. (Davenport et al., 2002)

De esta forma, el electrolito pobre saliente de las naves de EW llega a un estanque de electrolito pobre, en donde una parte se dirige hacia SX y la otra se envía a otro contenedor llamado tanque de recirculación. (Flores, 2009).

El electrolito rico en cobre se encuentra a una temperatura inferior a la necesaria para el proceso de EW, y se envía al tanque de recirculación, en donde se mezcla con el electrolito pobre que no fue enviado a SX. De esta forma, se obtiene una mezcla homogénea óptima en concentración de cobre, pero cuya temperatura es aún baja para su ingreso a las naves de EW. Finalmente, el electrolito ya mezclado en el tanque de recirculación se hace pasar por un intercambiador de placas que lo calienta hasta alrededor de 323,15 K (50°C), para luego ingresar nuevamente a las piscinas.

El siguiente esquema muestra el proceso detallado anteriormente.

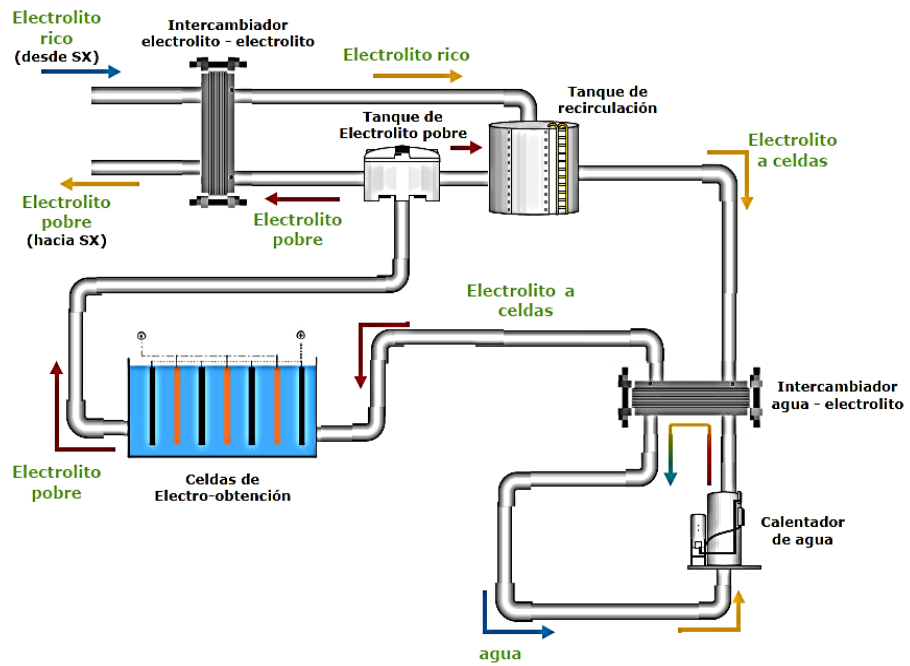


Figura 14. Esquema de los componentes del proceso de EW.

Fuente: Flores, 2009.

### 2.2.9.1 Reacción catódica.

La reacción catódica es la siguiente:



Donde ( $\text{e}^{-}$ ) denota un solo electrón, necesitándose dos para neutralizar un ion  $\text{Cu}^{++}$ . Sin embargo, la reacción en el ánodo es completamente diferente. El gas oxígeno se forma en el ánodo inerte por la descomposición del agua (Beroíza, 2013).

### 2.2.9.2 Reacciones anódicas.

Los iones sulfato ( $\text{SO}_4$ ) se neutralizan en el ánodo formando inmediatamente ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y oxígeno ( $\text{O}_2$ ) según las reacciones siguientes:



El oxígeno producido en la reacción anterior escapa como gas en el ánodo.

La reacción neta para una celda es, según la figura 15:

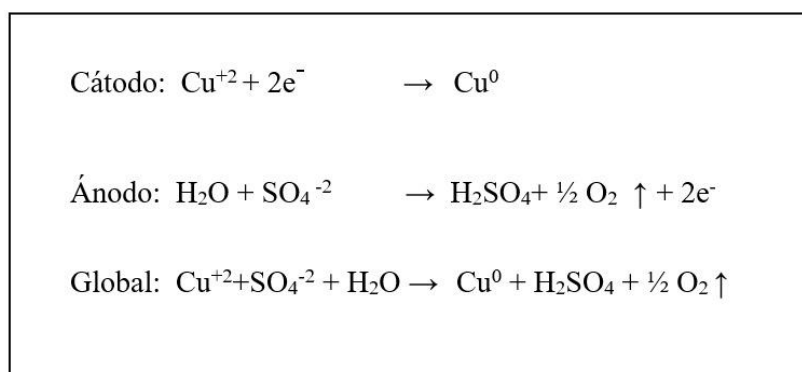


Figura 15. Reacción global de celda.

Fuente: Beroíza, 2013.

### 2.2.9.3 Leyes de electrolisis.

La ley de la fisicoquímica que gobierna la electrólisis es la ley de Faraday, la cual se expresa en dos etapas:

#### Primera ley

“La masa depositada en cada electrodo es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que ha circulado por el electrolito”

#### Segunda ley

Las cantidades depositadas de diferentes elementos por la misma cantidad de electricidad son proporcionales a sus pesos equivalentes”. La Ley de Faraday se usa para calcular teóricamente la cantidad de cobre que se depositaría en una celda de electro-obtención. Sin embargo, en la realidad el paso de toda la corriente no deposita el cobre deseado.

Por ejemplo, algunos iones  $H^+$  pueden ser neutralizados en el cátodo usando energía eléctrica. Algo de energía eléctrica también es consumido por la resistencia del electrolito al paso de la corriente y por otros factores. (Beroíza, 2013)

A partir de los enunciados de la primera y segunda ley se obtiene la siguiente ecuación:

$$Q_{teorico} = I * \eta * E_e * n * t \quad [18]$$

Donde:

$Q_{teorico}$ : cobre depositado (kg)

$I$ =corriente (k Amp)

$\eta$ =eficiencia de corriente

$n$ =numero de celdas

$E_e$ =equivalente electroquímico del cobre (1,185 76 (kg/k Amp\*h))

$t$ =tiempo de depositación (h)

El resultado es que toda la energía disponible para la celda de electro-obtención no se usa exclusivamente para depositar cobre sobre el cátodo.

La relación entre la deposición real y la deposición teórica es conocida como eficiencia de corriente. Debido a las fugas o pérdidas de corriente, redisolución del cobre depositado y reacciones electroquímicas secundarias, el cobre realmente depositado es siempre menor que el cobre teórico calculado por la Ley de Faraday.

$$Eficiencia\ de\ corriente = \frac{cobre\ real\ depositado}{cobre\ calculado\ teoricamente} \times 100 \quad [19]$$

#### **2.2.9.4 Potencial en la electro-obtención.**

En secciones anteriores se explica en detalle el funcionamiento del proceso de EW, como también de las etapas que lo preceden (LX y SX). Si se observa la figura 14, se desprende que el calor requerido para el electrolito puede ser calculado simplemente conociendo el caudal de operación y las temperaturas de entrada y salida del intercambiador de calor. Esto, dado que las propiedades relevantes del electrolito en este caso (densidad y calor específico) son valores conocidos y que no varían mucho entre plantas. (Flores, 2009)

Si bien el caudal y la temperatura de salida del intercambiador (y, por ende, de entrada, a las celdas de EW) son valores conocidos para varias plantas de EW, muchas veces la temperatura de entrada al intercambiador de calor no lo es. Esta temperatura puede variar considerablemente entre instalaciones, ya que depende de múltiples parámetros tanto en el proceso de EW como aguas arriba, en el proceso de SX. Además, suele manejarse como un dato importante de proceso por parte de las mineras, por lo que resulta complejo obtener este dato para cada una de las faenas mineras. (Flores, 2009)

### **2.2.9.5 Potencial en la electro-refinación (ER).**

Al igual que para el proceso de EW, la electro-refinación del cobre (ER) requiere del uso de una fuente de calor externo para mantener el electrolito a la temperatura adecuada. Si bien el proceso de ER tiene varias similitudes con el de EW, el proceso y las reacciones involucradas son distintas. Por un lado, no existen las etapas previas de LX y SX, por lo que el calentamiento tiene por objetivo compensar las pérdidas de calor en el circuito, no existiendo un enfriamiento por las condiciones de operación de SX. Las pérdidas de calor se producen principalmente por convección y conducción en la superficie de las celdas de ER, tuberías y el tanque de recirculación.

Por otro lado, el cobre es soluble en el electrolito, el cual actúa como medio de transporte de cobre desde el ánodo hacia el cátodo. De esta forma, los caudales requeridos de entrada y salida de electrolito de las celdas son muchísimo más bajos que en el proceso de EW, cuyos valores suelen ser del orden de  $0,02 \text{ m}^3/\text{min}$  por cada celda de ER. (Davenport et al., 2002)

## **2.3 Definición de términos**

**Extracción por solvente:** Es el proceso de separación de una o más sustancias de una combinación mediante el uso de solventes. En el método de extracción del cobre se utiliza una resina orgánica diluida en un solvente orgánico (parafina), la cual se mezcla por agitación con la solución PLS derivada de la

lixiviación. Esta resina orgánica permite aprisionar el cobre en solución, dejando las impurezas, como el Mn, Fe y Al y otros en la solución original. La solución orgánica con cobre es separada en otro estanque, allí se pone en contacto con el electrolito que tiene una alta acidez. Esto provoca que la resina suelte el cobre y se transfiera a la solución electrolítica, la cual posteriormente es enviada a la planta de electro-obtención.

**Cobre:** Es un metal que posee alta conductividad eléctrica el cual es muy maleable y dúctil.

**Depósito:** Es un cuerpo mineralizado que se ha delimitado y contiene una ley promedio suficiente de metal o metales para garantizar la exploración y/o solventar los gastos de desarrollo. Un depósito como éste no califica como un cuerpo de mineral comercialmente minable, ni como un que contenga reservas de mineral, hasta que se hayan resuelto los factores legales, técnicos y económicos finales.

**Depósito de cobre porfirítico:** Un depósito de baja ley de gran tonelaje diseminado en el que el mineral de cobre se presenta como granos discretos y pequeñas venas en todo un gran volumen en roca.

**Electrodeposición:** El proceso de eliminación de cobre de la solución por la acción de las corrientes eléctricas.

**Lixiviación:** Un proceso químico por el cual un compuesto metálico soluble se extrae del mineral disolviendo los metales en un solvente.

**Recuperación:** El porcentaje de metal valioso en el mineral que se recupera por mediante procesos metalúrgicos.

**Re-extracción:** El orgánico cargado tiene contacto con electrolito que vuelve de la EW a SX por la alta acidez se descarga el orgánico. Como consecuencia la reacción se desplaza hacia la izquierda generando dos nuevos productos.

**Orgánico descargado:** Es el orgánico que posee una menor concentración de cobre, que sale de la etapa de re-extracción.

**Electrolito Rico:** Es el electrolito que se cago en la etapa de re-extracción y tiene un alto contenido de cobre que es enviada a EW.

**Refino:** Fase acuosa que es entregado gran parte de su contenido de cobre incrementándose en ácido libre manteniendo el nivel de impurezas como el Fe, Mn, Co, etc. Que sale de la planta SX.

**PLS:** Son las iniciales en inglés Pregnant Leaching Solution que significa solución impregnada de cobre y es un producto proveniente de la lixiviación del mineral de cobre, que dentro de ella también contiene fierro, ácido sulfúrico diluido, otras sales e impurezas. Esta alimenta a la planta SX.

**Blanco:** Se le denomina al agua destilada donde permanece el capilar del equipo de absorción atómica cuando no se está analizando y sirve para dar lectura de las soluciones para saber las concentraciones de éstas.

## **CAPÍTULO III**

### **MARCO METODOLÓGICO**

#### **3.1 Tipo y diseño de la investigación**

##### **3.1.1 Tipo.**

Para el estudio de estas pruebas el tipo de la investigación fue aplicativo-experimental, porque consiste es una serie de pruebas realizadas en el laboratorio de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica y Materiales.

##### **3.1.2 Diseño.**

El diseño del método que se empleó durante la investigación fue el método técnico – científico, ya que se apoyó en informaciones de pruebas experimentales obtenidos en el laboratorio.

#### **3.2 Población y muestra**

La población que se investigó fue soluciones resultantes de un proceso de lixiviación con contenido de cobre en solución.

La muestra de solución de PLS (solución impregnada de cobre) fue provenientes de la zona altoandina de Palca-Tacna para el análisis respectivo.

### **3.3 Identificación y operacionalización de variables**

#### **3.3.1 Identificación de las variables.**

La identificación de las variables independientes y dependientes son las siguientes:

##### **Variable Independiente:**

- Temperatura.
- Grado de agitación en el mezclador.
- Razón de fases, O/A.
- Tipo de la fase orgánica.
- Tasa de formación de borra.

##### **Variable Dependiente:**

- Recuperación de cobre.

### **3.3.2 Operacionalización de las variables.**

- Temperatura, afecta el proceso SX.
- Grado de agitación en el mezclador, incluye en la separación de fases.
- Razón de fases (O/A), definir la curva o isoterma.
- Naturaleza de la fase orgánica, propiedad de la solución.
- Tasa de formación de borra, impurezas en proceso.

### **3.4 Técnicas e instrumentos para recolección de datos**

#### **3.4.1 Materiales e instrumentos.**

- Solución PLS de cobre.
- Peras (embudos de separación).
- Papel potenciómetro.
- Vasos de precipitados de 100ml.
- ACORGA.
- Kerosene.
- Ácido Sulfúrico diluido.

- Balanza analítica.
- pH metro digital.
- Equipo de Adsorción atómica.

### **3.5 Procesamiento y análisis de datos**

#### **3.5.1 Procesamiento de las pruebas.**

A continuación, se describen los procedimientos realizados en las etapas y variables de operación en extracción por solvente para las pruebas de investigación con el fin de lograr el objetivo principal sobre la obtención del electrolito rico a nivel laboratorio.

##### **3.5.1.1 Variables de operación en la extracción por solventes.**

###### **Etapas de extracción**

Para la etapa de extracción se utilizó soluciones acuosas ácidas producto de la etapa de lixiviación (PLS con una ley de 2,13 g/l Cu), también se utilizó el orgánico (mezcla de un extractante y un diluyente) en nuestro caso se utilizó en extractante ACORGA y diluyente kerosene, estas mezclas se hicieron en los vasos precipitados y luego vaciados en una pera de separación de fases.



Figura 16. Solución impregnada de cobre (PLS).

Fuente: Elaboración propia, 2019.

La reacción que se lleva a cabo en el momento de la extracción es la siguiente:



Según la reacción los iones de cobre de la fase acuosa son intercambiados con los iones hidrógeno disociados de la fase orgánica de forma que la fase acuosa empobrecida en cobre llamada refinato, se vuelve cada vez más ácida.

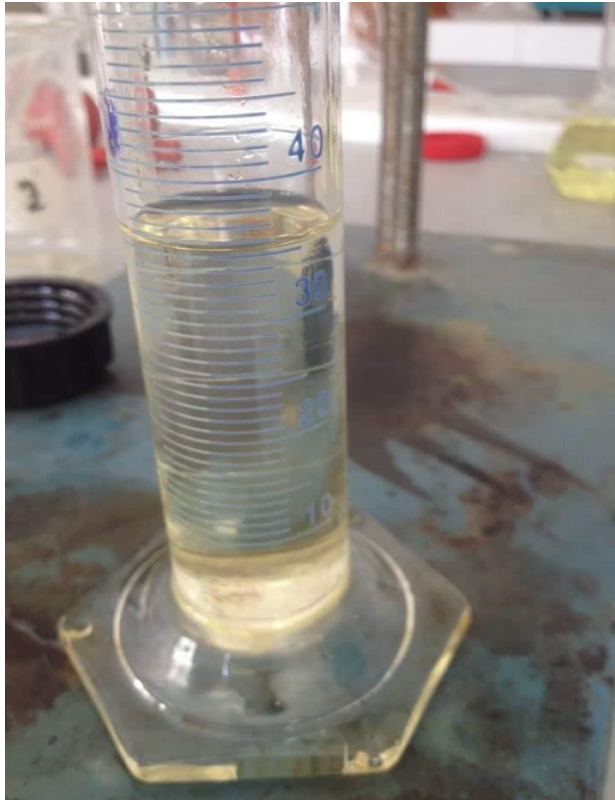


Figura 17. Extractante acorga.

Fuente: Elaboración propia, 2019.

Las variables de operación en la etapa de extracción con la que se trabajaron en las pruebas son las siguientes:

**A) Concentración del kerosene**

El diluyente que se utilizó fue el kerosene, ya que puede ser considerada como la variable más importante porque está en relación con la ratio de extracción del cobre para las pruebas de laboratorio la concentración fue de un 20 %.

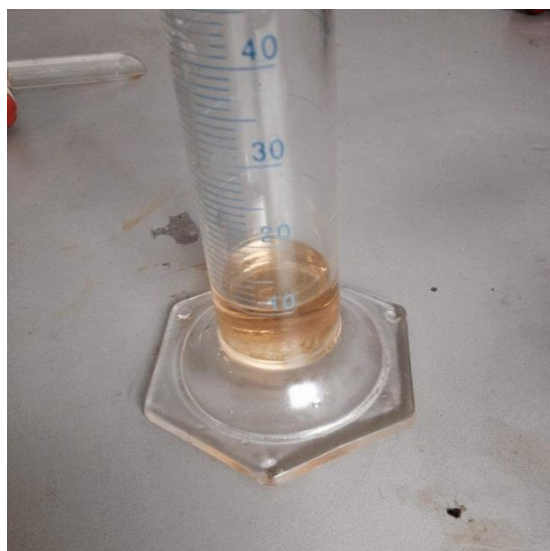


Figura 18. Kerosene al 20 %(diluyente).

Fuente: Elaboración propia, 2019.

### **B) pH de la solución acuosa**

El pH de la solución acuosa se considerada una variable de mucha importancia en la extracción por solvente. Puede variar en rangos de 1,2 - 2 de pH, en las pruebas se trabajó a un pH de 1,8 y 1,7 para ello se utilizó un pH metro digital.

### **C) Relación de volúmenes de fase orgánica a la fase acuosa O/A**

La relación entre el volumen de la solución acuosa y el volumen de solución orgánica en el mezclado tiene una relación directa. La relación O/A la cual se selecciona para operar y obtener una adecuada recuperación de cobre es la línea de operación. Partimos en las pruebas de una O/A igual a 1/1.

**D) Capacidad máxima de carga de cobre del extractante**

Se calculó de forma aproximada sabiendo la capacidad máxima teórica del extractante, para las pruebas de laboratorio está en un 80 % entonces sería un aproximado de 8 g/l Cu.

**E) Tiempo de mezclado**

El tiempo de mezclado entre la solución PLS y el orgánico fue de 7 minutos, en las teorías indican que el tiempo optimo adecuado para mezclado debe de ser 3 minutos.



Figura 19. Mezclado del OC con electrolito pobre durante 3 minutos.

Fuente: Elaboración propia, 2019.

## F) Tiempo de separación de fases

El tiempo que se empleó fue de 5 a 6 minutos de retención en el separador de fases o pera separadora a nivel laboratorio, en la industria este fluctúa en más de 6 minutos llegando a más de 15 minutos.



Figura 20. Obtención del orgánico cargado de la etapa de extracción.  
Fuente: Elaboración propia, 2019.

## G) Cinética de extracción

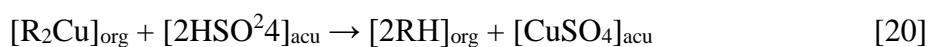
Para determinar la cinética de extracción se mezcló el orgánico de concentración conocida con el acuoso, con una razón de fases O/A igual a uno. Durante el mezclado de las fases, se extrajeron muestras a los 30 segundos, 1, 2, 5,

6 minutos, las muestras fueron analizadas para determinar el porcentaje de extracción de cobre utilizando el equipo de absorción atómica.

### **Etapas de re-extracción**

De la etapa de extracción se obtiene un orgánico cargado (OC) y procede a la re-extracción, para esto el orgánico cargado se contacta con el electrolito pobre con una alta acidez de aproximado 150 – 185 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se produce la reacción inversa, es decir, el cobre de la fase orgánica es transferido a la fase acuosa. De las etapas de stripping se obtienen 2 soluciones: un orgánico descargado (OD), es enviado a las etapas de extracción para iniciar un nuevo ciclo y un electrolito cargado (avance), de alta pureza que es enviado a electro-obtención para depositar el cobre extraído.

La reacción de re-extracción ó stripping es la siguiente:



Considerando todo esto, las variables de operación y sus rangos a conservar en la etapa de re-extracción son la siguiente:

### A) Contenido de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la solución de re-extracción

El contenido de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> fue importante considerar porque el electrolito pobre que retorna de la etapa de electrodeposición contiene de 180 – 190 de ácido libre y esto permite que ocurra el re-extracción obteniendo 2 productos un orgánico descargado (OD) y un electrolito rico a una concentración de 40 a 48 g/l.



Figura 21. Adición del electrolito pobre con una concentración de ácido de 180 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al OC.

Fuente: Elaboración propia, 2019.

**B) Tiempo de mezclado**

El tiempo de mezclado para las pruebas en el laboratorio fue de 4 minutos para ello se utilizó vaso precipitado y las peras de separación de fases.

**C) Tiempo de separación de fases**

El tiempo empleado en la separación de fases fue de 6 minutos, debido a que con tiempos de retención adecuados se obtuvo la total separación de fases, evitando de esta manera los atrapamientos de orgánico y acuoso.

Para la obtención de números de etapas en extracción se construyó el diagrama de McCabe Thiele, para ello se trazó la siguiente figura y se analizó el cobre en el acuoso y orgánico utilizando el equipo de absorción atómica de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica y Materiales.



Figura 22. Separación de fases electrolito rico y OD.

Fuente: Elaboración propia, 2019.

#### **D) Cinética de re-extracción**

Para la obtención de las pruebas de la cinética de re-extracción se se cargó el orgánico de concentración conocida hasta su máxima capacidad, luego, éste se fue mezclando con una solución de ácido sulfúrico de 150 g/l de concentración. Durante el mezclado, las muestras son extraídas a los 30 segundos, 1, 2, 5 y 6 minutos, y luego se analizó para determinar el porcentaje de re-extracción de cobre con el equipo de absorción atómica de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica y Materiales.

### **3.5.2 Análisis de datos.**

Para el análisis de datos se utilizó Microsoft Excel para los cálculos necesarios para cuantificar las etapas necesarias de SX, también se utilizó el equipo de absorción atómica de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica y Materiales para el análisis respectivo de la obtención del electrolito rico de cobre.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 Resultados

A continuación, se muestran los resultados de las pruebas realizadas en el laboratorio de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica y Materiales.

Tabla 3  
*Datos de los parámetros para la obtención del electrolito rico*

Descripción	concentración	unidad
PLS	2,13	g/l
pH	1,8	-
Electrolito pobre	190	g/l de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Refino	0,17	g/l
OD	1,21	g/l

Fuente: Elaboración propia, 2019.

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{2,13 - 0,17}{2,13} = 92,02 \%$$

$$\frac{O}{A} = \frac{2,13 - 0,17}{2,13 - 1,21} = 2,13$$

Tabla 4  
*Resultados del efecto de la variación del pH*

Descripción	concentración	unidad
PLS	2,13	g/l
pH	1,7	-
Electrolito pobre	190	g/l de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Refino	0,17	g/l
OD	1,21	g/l

Fuente: Elaboración propia, 2019.

#### 4.1.1 Resultados para la construcción del diagrama de McCabe Thiele.

Tabla 5  
*Datos experimentales de isoterma variando el pH*

Extracción			Re - extracción		
Razón	Acuoso	Orgánico	Razón	Orgánico	Acuoso
O/A	Cu <sup>++</sup> (g/l)	Cu <sup>++</sup> (g/l)	O/A	Cu <sup>++</sup> (g/l)	Cu <sup>++</sup> (g/l)
10,00	0,07	2,04	1,00	0,96	31,10
2,00	0,08	2,31	2,00	1,06	32,11
1,00	0,16	2,92	4,00	1,09	33,60
0,50	0,25	3,26	8,00	1,31	38,00
0,20	0,53	3,72		1,39	43,40
0,15	1,35	4,28		1,82	51,60
0,10	1,95	4,36			

Fuente: Elaboración propia, 2019.

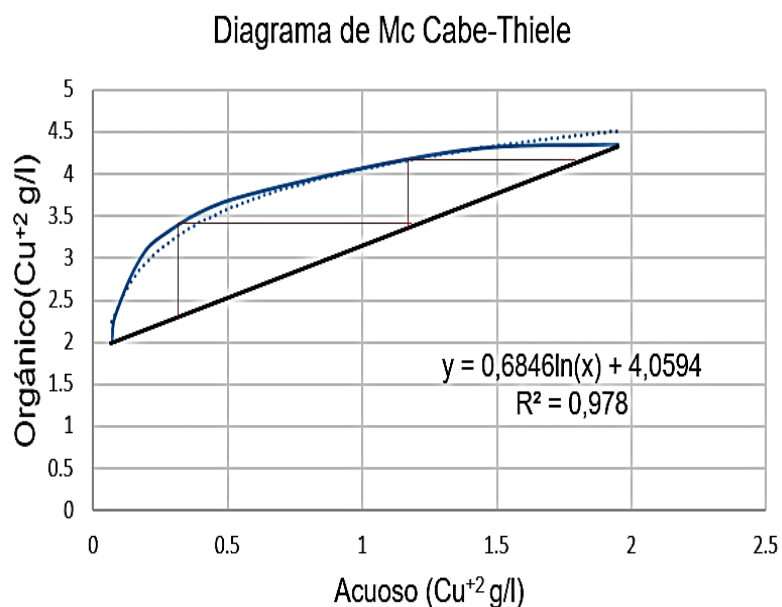


Figura 23. Diagrama de Mc Cabe- Thieler a un pH de 1,7.

Fuente: Elaboración propia, 2019.

En la figura 23 se puede observar en el diagrama de Mc Cabe – Thieler en donde la solución de cobre para una concentración de 2,13 g/l es necesario que tenga dos etapas de extracción, el diagrama es construido según la relación del contenido de cobre en el acuoso y el orgánico, haciendo un ajuste de la curva se tiene un modelo matemático en función de contenido de cobre en el acuoso, y en  $r^2$  se aproxima al valor de 1.

#### **4.1.2 Resultados de la cinética de extracción.**

De las pruebas realizadas en el laboratorio se tienen los siguientes resultados.

Tabla 6  
*Datos obtenidos de la cinética de extracción*

Tiempo (minutos)	Extracción (%)
0,5	60,5
1	70,1
2	73,6
5	83,9
6	94,4

Fuente: Elaboración propia, 2019.

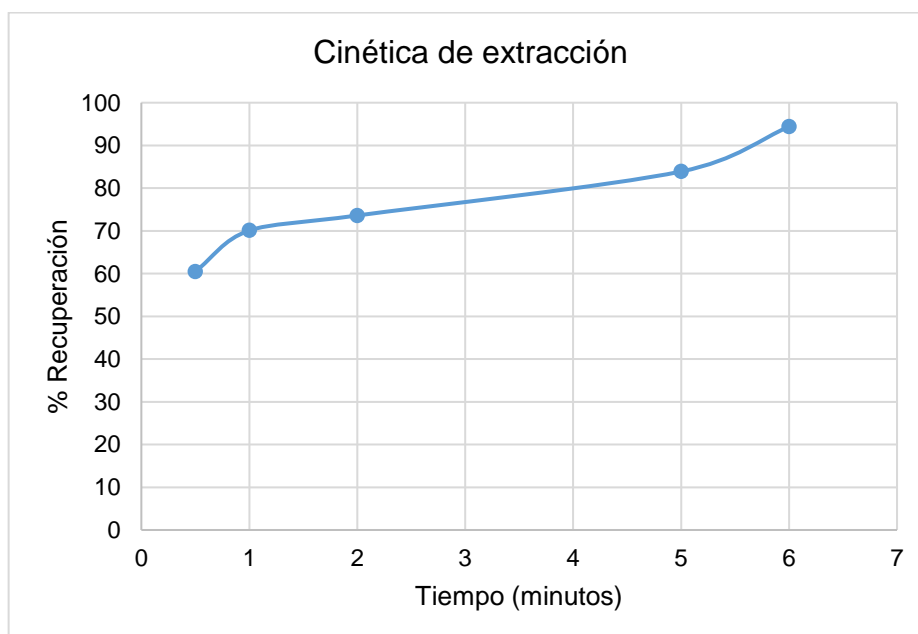


Figura 24. Cinética de extracción en función del tiempo.

Fuente: Elaboración propia, 2019.

### 4.1.3 Resultados de la cinética de re-extracción.

De las pruebas realizadas en el laboratorio se tienen los siguientes resultados.

Tabla 7  
*Datos obtenidos de la cinética de re-extracción*

Tiempo (minutos)	Extracción (%)
0,5	62,7
1	71,3
2	78,9
5	88,3
6	95,6

Fuente: Elaboración propia, 2019.

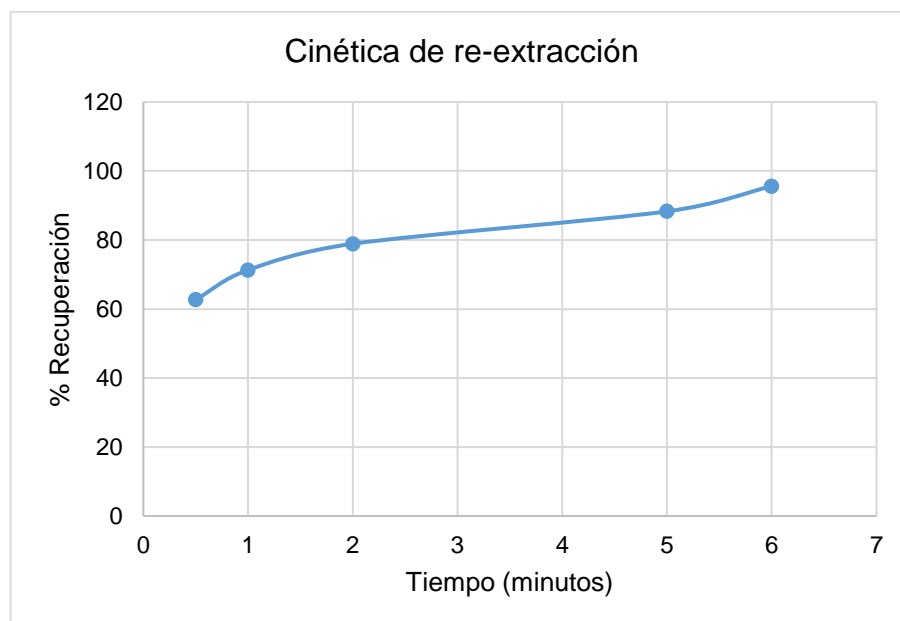


Figura 25. Cinética de re-extracción en función del tiempo.

Fuente: Elaboración propia, 2019.

#### 4.1.4 Resultados del electrolito producido en el laboratorio.

Resultados de la obtención del electrolito rico por volumetría en el laboratorio de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica y Materiales variando la concentración de ácido sulfúrico.

Tabla 8

*Resultados de la concentración del electrolito*

Cantidad de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/l	Concentración electrolito g/l
170	44,4
180	45,9
190	47,33

Fuente: Elaboración propia, 2019.

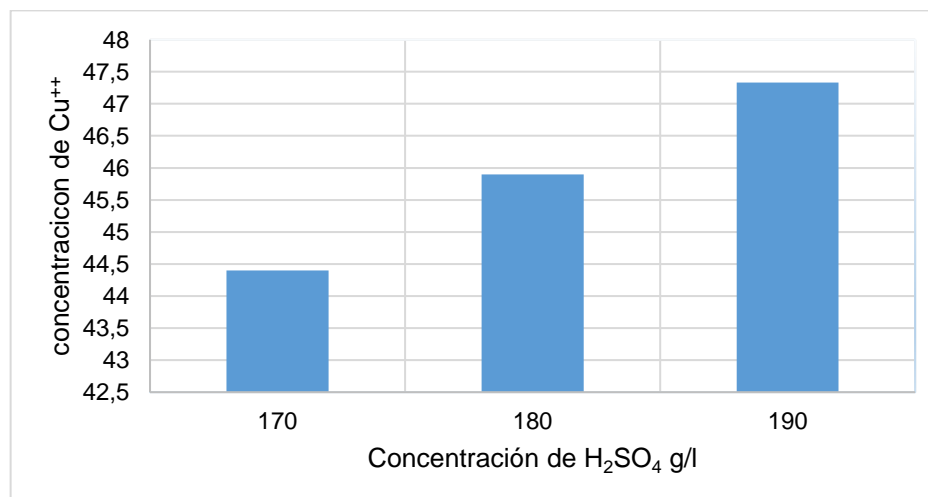


Figura 26. Concentración de Cu<sup>++</sup> en el electrolito rico obtenido en el laboratorio.

Fuente: Elaboración propia, 2019.

## 4.2 Discusión

Para la obtención del electrolito rico en el laboratorio se varió en la concentración del ácido sulfúrico, normalmente están en una concentración de 170 – 190 g/l, en el caso de las pruebas que se realizaron se trabajó con una concentración de 190 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se obtuvo una concentración de electrolito rico 47,33 g/l de Cu<sup>++</sup>, en la Tabla 9 se puede observar las variaciones de ácido y como resultado la concentración de cobre, en la etapa de re-extracción se debe controlar la concentración del ácido del electrolito pobre. Para una solución de PLS que contiene 2,13 g/l de cobre, se determinó el número de etapas de extracción necesario, para la purificación y selección del cobre tal y como se muestra en la Tabla 6 para la construcción del diagrama Mc Cabe – Thielier, si fuese la solución con un contenido de 8 g/l de concentración de cobre el número de estas de la extracción variaría porque no solo se recuperaría en dos etapas hasta puede ser necesario de una tercera etapa de extracción. En la cinética de extracción se tiene que a mayor tiempo de agitación hay mayor recuperación del metal como se muestra en las Tablas 7 y 8, la mejor recuperación en extracción y re-extracción resultó en el tiempo de 6 minutos.

## CONCLUSIONES

Se trabajó con dos medidas de pH de 1,8 y 1,7 y los resultados no varían en ambos pH, según la razón de fases (O/A) y tiempo de agitación fue 3 minutos, se concluye que el factor pH es muy importante considerar en la etapa de extracción y esta deben de estar en un rango de 1,5 a 2 en pH ya que en la mayoría de las investigaciones mencionan esos rangos de pH.

Se realizó la comparación de la cinética de extracción y re-extracción en diferentes tiempos empezando de 30 segundos, 1, 2, 5, y 6 minutos en la extracción de obtuvo un % de recuperación de 94,4 % en el tiempo de 6 minutos y para la re-extracción un 95,6 % en el tiempo de 6 minutos.

Se hizo la construcción del Diagramas de McCabe Thiele y se definió el número de etapas de extracción, y como resultado se obtuvo 2 etapas de extracción para una concentración de PLS de 2,13 g/l de Cu, también se obtuvo la concentración del electrolito rico a nivel laboratorio esto se logró variando la concentración del ácido con un valor de 190 g/l obteniendo 47,33 g/l de  $\text{Cu}^{++}$ .

## **RECOMENDACIONES**

Se recomienda realizar pruebas variando los parámetros operacionales, por ejemplo, la temperatura, ya que esto influye mucho en la recuperación del cobre, es por ello que se recomienda realizar pruebas variando con la temperatura.

Realizar pruebas con otros tipos de orgánico (extractante y diluyente) y ver el comportamiento que tiene frente a la solución de PLS de concentración de 2,3 g/l, y evaluar la recuperación modificando las proporciones del extractante y diluyente.

Se recomienda evaluar la calidad de la fase orgánica, ya que una mala fase generará una inestabilidad operacional y restricciones en la transferencia de cobre, al tener una fase orgánica de calidad, habría la posibilidad de aumentar el caudal de PLS a la planta de extracción por solventes, si la producción lo requiere.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alguacil, F. J. (1998). Los agentes de extracción de cobre. Asociaciones en la fase orgánica., *Revista de Metalurgia*, 35 (1), N°1, 53,61.

Bartlett, R. (1998). *Solution Mining Leaching and Fluid Recovery of Materials*. Amsterdam, Holanda: Editorial Taylor & Francis.

Beroíza, L. (2013). Levantamiento de proceso en áreas de extracción por solventes y electro-obtención en compañía minera cerro colorado (tesis de pregrado). Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile. Recuperado de <http://repositorio.ucv.cl/>

Broggi, I. (2015) Hidrometalurgia del cobre. Recuperado de <https://hydrometallurgyperu.wordpress.com/>

Codelco (2015). Corporación Nacional del Cobre. Recuperado de <https://www.codelco.com/>

Cognis Corporation (2001). *MTC Redbook: The Chemistry of Metals Recovery Using LIX Reagents*, Tucson, Arizona USA.

- Davenport, W. King, M. Schlesinger, M. y Bismas, A. (Ed). (2002). Extractive Metallurgy of copper, Elsevier. Arizona, USA: Editorial Pergamon.
- Domic, E. M. (2004). Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones. Santiago de Chile, Chile: Editorial Andros Impresora Ltda.
- Domic, E. M. (2001). Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones. Santiago de Chile, Chile: Editorial Andros Impresora Ltda.
- Flores, C. (2009). Optimización técnico-económica de un sistema de producción de calor solar para el proceso de electro-obtención de cobre (tesis de pregrado). Universidad de Chile, Santiago de Chile, Chile. Recuperado de <http://repositorio.uchile.cl/>
- Gahona, C. (2011). Extracción por solvente de cobre mediante líquido iónico (tesis de pregrado). Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, Chile. Recuperado de <http://repositorio.ucv.cl/>
- Jergensen, G. (Ed). (1999). Copper leaching solvent extraction and electrowinning technology. Littleton, USA: Editorial Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME).
- Habashi, F. (1999). Kinetics of metallurgical processes. Quebec, Canada: Editorial Metallurgie Extractive Quebec.

Hernández, M. (2007). Control de hierro en el circuito de extracción por solventes para la sociedad contractual minera el Abra (tesis de pregrado). Universidad de Chile, Chile. Recuperado de <http://repositorio.uchile.cl/>

Lorca, T. (2004). Manual de Extracción por Solventes, Cognis Corporation. Chile

Navarro, P., Jara, S. y Castillo, J. (mayo de 2013). Problemas en la separación de fases en la extracción por Solvente de Cobre. Revista Remetallica. 30(20), Pág. 6-10.

Regueznza, A. (1994). Fundamentos y aplicaciones de la extracción por solventes en la industria del cobre, Chuquicamata, Chile.

Rydberg J., Musikas C. y Choppin, G. (1992). Principles and practices of Hydrometallurgy. New York, USA: Editorial Marcel Dekker.

Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C. y Choppin, G. (2004). Solvent Extraction Principles and Practice. New York, USA: Editorial Marcel Dekker.

Salinas, R. (2015). Investigación de la fase orgánica en una planta de extracción por solvente del sur (tesis de pregrado). Universidad Nacional San Agustín, Perú. Recuperado de <http://repositorio.unsa.edu.pe/>

Toro, S. (2013). Influencia de las variables de control en la alimentación y recuperación de cobre en el proceso de extracción por solventes (tesis de pregrado). Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile.  
Recuperado de <http://repositorio.ucv.cl/>

## **ANEXOS**

## **Anexo 1. Procedimiento para determinar la concentración de cobre por absorción atómica de la ESME**

Para la realización de los análisis de la solución PLS, extracción y re-extracción se utilizó el equipo de absorción atómica, para ello se menciona los materiales y procedimiento que se realizó para determinación de cobre.

Materiales:

- Equipo de Absorción Atómica.
- Solución patrón de Cobre.
- Pipeta volumétrica.
- Fiola.
- Ácido Clorhídrico.
- Agua Destilada.
- Computadora.

Procedimiento:

Con una pipeta volumétrica se tomó una muestra líquida del PLS, soluciones en extracción y re-extracción y se colocó en la fiola, luego se añadió una cantidad de ácido clorhídrico en la fiola que contiene la solución de PLS, extracción y re-

extracción seguidamente se agregó agua destilada para que se diluya y se procedió agitar la fiola con la solución.

Luego se utilizó la solución patrón según la concentración de la muestra a utilizar, seguidamente se verificó el equipo de absorción atómica y se procedió a encender el equipo.

Después del encendido se colocó el capilar en el blanco y se procedió analizar la solución patrón para la calibración, y ajustar la curva en una recta, seguidamente se colocó el capilar en la solución de la fiola que contiene la solución para ser analizada, luego se retiró el capilar y se colocó en el blanco.

Finalmente, se visualizó el valor de la lectura realizado con el equipo de absorción atómica en ppm y se calculó la concentración de cobre tanto el en PLS, extracción y re-extracción, con la siguiente fórmula:

$$\text{Concentracion de Cu en } \frac{g}{l} = \text{Factor de Dilución} \times \text{Valor de la lectura}$$

## **Anexo 2. Determinación de la concentración de cobre del electrolito por volumetría**

Para la determinación de la concentración de cobre en el electrolito se tomó 2 ml de electrolito (rico y pobre) y se colocó en un matraz de 250 ml de capacidad luego se añadió un aproximado de 11 ml de agua destilada, seguidamente se adicionó el permanganato de potasio, seguido se hizo la decoloración de la solución utilizando el sulfato ferroso, luego se añadió ácido acético, para enmascarar el hierro se agregó fluoruro, luego para la reducción del cobre se utilizó ioduro de sodio, seguidamente se tituló con tiosulfato de sodio.

La solución antes de la titulación presentó un color café, durante la titulación esta solución tiende a tornar a un color café claro, luego se añadió el indicador almidón el color de la solución tiende a ser negro y finalmente se siguió titulando con tiosulfato hasta que la solución torne a un color blanco lechoso, el cálculo se efectuó de la siguiente manera:

$$\text{Concentración de Cobre} = \text{Volumen gastado del tiosulfato} \times \text{Factor}$$

### Anexo 3. Fotos del proceso experimental



Figura 27. Mezcla del PLS y orgánico (extractante y diluyente).

Fuente: Elaboración propia, 2019.



Figura 28. Agitación de la solución PLS y el orgánico.

Fuente: Elaboración propia, 2019.



Figura 29. Separación de fases del orgánico cargado y refinado.

Fuente: Elaboración propia, 2019.



Figura 30. Electrolito descargado utilizado para re-extracción.

Fuente: Elaboración propia, 2019.



Figura 31. Lavado del orgánico antes de la re-extracción.  
Fuente: Elaboración propia, 2019.



Figura 32. Orgánico cargado después del lavado.  
Fuente: Elaboración propia, 2019.



Figura 33. Electrolito pobre para luego ser contactado con el OC.  
Fuente: Elaboración propia, 2019.



Figura 34. Separación de fases de la etapa de re-extracción.  
Fuente: Elaboración propia, 2019.

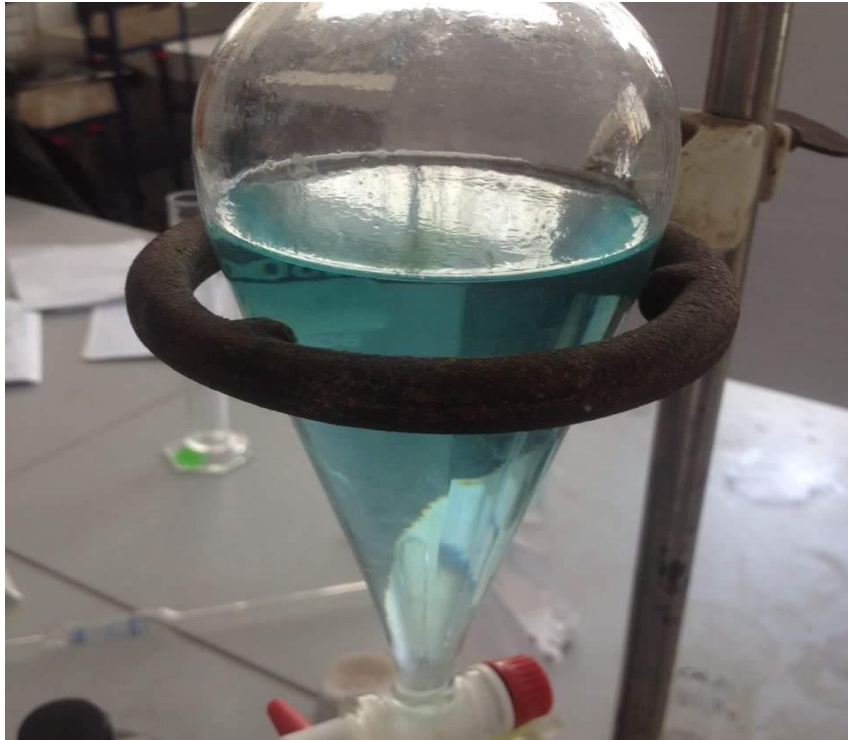


Figura 35. Solución electrolítica obtenida de la etapa de re-extracción.

Fuente: Elaboración propia, 2019.