

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN

Facultad de Ingeniería

Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica y Materiales

**OPTIMIZACIÓN DE DOSIFICACIÓN DE
ARCILLA PARA TRATAMIENTO DE
ORGÁNICO EN EXTRACCIÓN POR
SOLVENTE DE COBRE**

TESIS

Presentada por:

Bach. Boris Horold Ramírez Llano

Para optar el Título Profesional de:

INGENIERO METALURGISTA

TACNA - PERÚ

2023

UNIVERSIDAD NACIONAL JORGE BASADRE GROHMANN


Facultad de Ingeniería

Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica y Materiales

OPTIMIZACIÓN DE DOSIFICACIÓN DE ARCILLA PARA TRATAMIENTO DE ORGÁNICO EN EXTRACCIÓN POR SOLVENTE DE COBRE

Tesis sustentada y aprobada el día 14 de agosto de 2023, estando integrado el Jurado Calificador por:

PRESIDENTE


:
Mtro. Edgardo Teófilo Valdez Cortijo

SECRETARIO


:
Dr. Tolomeo Raúl Soto Perez

VOCAL


:
Dr. Freddy Felipe Cori Nina

ASESOR


:
Dr. Luis Fortunato Caso Palpa

CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo, Dr. Luis Fortunato Caso Palpa en mi condición de asesor acreditado por la Resolución de facultad N° 07254-2022-FAIN/UNJBG de la tesis titulada **“OPTIMIZACIÓN DE DOSIFICACIÓN DE ARCILLA PARA TRATAMIENTO DE ORGÁNICO EN EXTRACCIÓN POR SOLVENTE DE COBRE”**, presentado por el Bach. Boris Horold Ramirez Llano para optar el título profesional de Ingeniero Metalurgista. Habiendo cumplido con lo establecido en el reglamento originalidad y de similitud de trabajos de Investigación y producción intelectual considerando que según la revisión, evaluación y análisis realizado a través de software de similitud textual Turnitin cuenta con un nivel de similitud permitido cuyo porcentaje es de 13% por lo que **CERTIFICO LA SIMILARIDAD** de la tesis está de acuerdo al nivel **PERMITIDO**, para continuar con los trámites respectivos para su obtención del título.



Firma del Asesor

DNI: 06452883

Nombres y Apellidos del Asesor: Dr. Luis Fortunato Caso Palpa



DEDICATORIA

Dedico mi trabajo de tesis a mis progenitores, en especial a mi madre Lourdes Llano quien depositó su amor y confianza, quien dio su tiempo y medios para poder terminar satisfactoriamente mi profesión, fuente inagotable de inspiración completa para cada una de mis metas y objetivos.

A mis hermanos: Rene, José y Ruth por ser ejemplo y guía profesional en mi alma mater UNJBG.

AGRADECIMIENTOS

A mi alma mater UNJBG, mis sinceros agradecimientos, por brindar los estudios con una plana docente ejemplar, quienes fueron responsables en dar cimientos sólidos referente a la profesión como ámbito personal.

A mi familia y cada una de mis amistades, que influyeron en mi formación profesional, así mismo a toda la Escuela de Ingeniera Metalúrgica y Materiales.

CONTENIDO

DEDICATORIA	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
CONTENIDO	iv
RESUMEN	xii
ABSTRACT	xiii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	2
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
1.1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	2
1.1.1. Antecedentes del problema	2
1.1.2. Problemática de la investigación	3
1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	4
1.3. JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA.....	5
1.3.1. Justificación técnica	5
1.3.2. Justificación económica	5
1.3.3. Justificación práctica	6
1.3.4. Justificación metodológica	6

1.3.5. Importancia del estudio	6
1.4. ALCANCES Y LIMITACIONES.....	7
1.4.1. Alcances del estudio	7
1.4.2. Limitaciones del estudio.....	7
1.5. OBJETIVOS	8
1.5.1. Objetivo general	8
1.5.2. Objetivos específicos	8
1.6. HIPÓTESIS	8
1.6.1. Hipótesis general	8
1.6.2. Hipótesis específicas	8
CAPÍTULO II.....	10
MARCO TEÓRICO.....	10
2.1. ANTECEDENTES DEL ESTUDIO.....	10
2.1.1. Antecedentes nacionales.....	10
2.1.2. Antecedentes internacionales.....	11
2.2. BASES TEÓRICAS.....	14
2.2.1. Hidrometalurgia del cobre.....	15
2.2.2. Lixiviación en bateas.....	18

2.2.3. Lixiviación de óxidos con agua de mar	19
2.2.4. Extracción por solventes de cobre.....	23
2.2.5. Electrodeposición.....	26
2.2.6. Degradación del orgánico	28
CAPÍTULO III.....	46
MARCO METODOLÓGICO	46
3.1. TIPO Y DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN.....	46
3.2. POBLACIÓN Y MUESTRA.....	46
3.3. OPERACIONALIZACIÓN DE VARIABLES	47
3.3.1. Variables independientes.....	47
3.3.2. Variable dependiente	47
3.4. TÉCNICAS E INSTRUMENTOS PARA RECOLECCIÓN DE DATOS	48
3.4.1. Matriz de pruebas DOE.....	48
3.4.2. Medición de IFT en campo.....	49
3.4.3. Procedimiento para medición de tensión interfacial ...	49
3.4.4. Instrumentos y equipos.....	50
3.5. PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS DE DATOS	51

3.5.1. Matriz de prueba	51
3.5.2. Medición de tensión interfacial IFT	53
CAPÍTULO IV	54
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
4.1. RESULTADOS	54
4.1.1. Aplicación DOE factorial completo.....	54
4.1.2. Medición de tensión interfacial IFT	59
CAPÍTULO IV	60
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
5.1. RESULTADOS	60
5.1.1. Aplicación DOE factorial completo.....	60
5.1.2. Modelamiento matemático	69
5.2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	79
CONCLUSIONES	82
RECOMENDACIONES	84
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
ANEXOS	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	<i>Diagrama de la obtención del cobre</i>	16
Figura 2	<i>Diagrama de flujo y balance de masa del cobre</i>	18
Figura 3	<i>Foto de bateas para lixiviación de cobre</i>	19
Figura 4	<i>Extracción de cobre vs Lix NaCl y Lix Bacteriana</i>	21
Figura 5	<i>Componentes del agua de mar</i>	22
Figura 6	<i>Extracción por solventes del cobre</i>	24
Figura 7	<i>Diagrama de la fijación del cobre</i>	28
Figura 8	<i>El proceso de nitración de las hidroxioximas</i>	30
Figura 9	<i>Relación de generación de crudo y relación O/A</i>	33
Figura 10	<i>Componentes del crudo y concentraciones</i>	34
Figura 11	<i>Componentes del crudo</i>	34
Figura 12	<i>Potenciales de Z</i>	35
Figura 13	<i>Aldoxima y ketoxima antes de la hidrólisis</i>	36
Figura 14	<i>Formación de amida por ordenamiento de Beckmann</i>	37
Figura 15	<i>Tipo de Continuidad</i>	38
Figura 16	<i>Cinemáticas de los arrastres</i>	39
Figura 17	<i>Tratamiento del Orgánico</i>	40
Figura 18	<i>Niveles para diseño de dos factores</i>	44
Figura 19	<i>Diagrama de Pareto</i>	65

Figura 20	<i>Efectos de variables</i>	66
Figura 21	<i>Correlación IFT org. inicial vs IFT org. final</i>	71
Figura 22	<i>Línea ajustada de regresión inicial</i>	73
Figura 23	<i>Línea ajustada de regresión final</i>	77
Figura 24	<i>Ajuste de validación de datos</i>	79

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	<i>Clasificación de menas</i>	15
Tabla 2	<i>Valores de las variables</i>	45
Tabla 3	<i>Variables y dimensiones</i>	47
Tabla 4	<i>Matriz de pruebas DOE</i>	48
Tabla 5	<i>Matriz de prueba</i>	52
Tabla 6	<i>Información del factor</i>	54
Tabla 7	<i>Resultados obtenidos del diseño experimental</i>	55
Tabla 8	<i>Análisis de varianza de resultados obtenidos</i>	56
Tabla 9	<i>Resumen del modelo de los resultados obtenidos</i>	57
Tabla 10	<i>Matriz de prueba</i>	58
Tabla 11	<i>Información del factor</i>	60
Tabla 12	<i>Resultados obtenidos del diseño experimental</i>	61
Tabla 13	<i>Análisis de varianza de resultados obtenidos</i>	62
Tabla 14	<i>Resumen del modelo de los resultados obtenidos</i>	63
Tabla 15	<i>Análisis de Varianza sin interacciones</i>	64
Tabla 16	<i>Parámetros de optimización</i>	67
Tabla 17	<i>Valores óptimos propuestos</i>	67
Tabla 18	<i>Predicción de respuesta múltiple</i>	68
Tabla 19	<i>Mediciones de IFT en el tratamiento del orgánico</i>	70
Tabla 20	<i>Correlaciones obtenidas</i>	71

Tabla 21 <i>Análisis de varianza de modelo inicial</i>	72
Tabla 22 <i>Resumen del modelo inicial</i>	73
Tabla 23 <i>Valores obtenidos de regresión inicial</i>	75
Tabla 24 <i>Resumen del modelo mejorado</i>	76
Tabla 25 <i>Análisis de varianza de modelo mejorado</i>	76
Tabla 26 <i>Valores para validación de datos</i>	78

RESUMEN

El desarrollo del presente trabajo de investigación fue desarrollado en una Planta Hidrometalúrgica que trata soluciones ácidas con contenido de cobre provenientes de lixiviación con agua de mar, específicamente en el área de tratamiento de la fase orgánica de planta, consideró la evaluación de la agitación y dosificación de arcilla como variables principales en el tratamiento regenerativo de orgánico. El estudio determinó a la agitación como variable principal en la obtención de los niveles de tensión interfacial alcanzados después del tratamiento de la solución orgánica. Se determinó que los valores óptimos para un adecuado tratamiento fueron de 5 kg/m³ para la dosificación de arcilla y 20 minutos para el tiempo de agitación. Respecto al modelo matemático desarrollado, se determinó que su aplicación predictora en el tratamiento de orgánico es posible por el alto nivel de correlación alcanzado.

Palabras clave: Arcilla activada, bentonita, emulsión, extractante, extracción por solventes, tratamiento de orgánico, tensión interfacial,.

ABSTRACT

This thesis was developed in a hydrometallurgical plant of acid solutions with copper content from seawater leaching, specifically in the treatment of the organic's phase plant, the dosage of clay and stirring were considered as main variables in the regenerative treatment of organic phase, the study has determined to the stirring as the main variable in obtaining the levels of interfacial tension reached after the treatment of the organic solution. It was concluded that the optimal values for an adequate treatment were 5 kg/m³ for the dosage of clay and 20 minutes for stirring time. According to the mathematical model developed, it was demonstrated that its predictive application in treatment of organic phase is possible due to the high level of correlation achieved.

Keywords: Activated clay, bentonite, emulsion, extractant, solvent extraction, organic treatment, interfacial tension.

INTRODUCCIÓN

Regenerar las propiedades químicas y físicas de la fase orgánica mediante el tratamiento con arcilla activada es una necesidad común en todas las plantas hidrometalúrgicas de extracción por solventes, procedimiento que tiene como fin mantener las eficiencias de extracción adecuadas que permitan cumplir con los objetivos de producción, así mismo, este tratamiento permite reducir pérdidas por degradación y arrastres del reactivo extractante. En ese sentido, la presente tesis plantea el objetivo de optimizar las variables influyentes en el tratamiento descrito como son la dosificación de arcilla y el tiempo de agitación.

La descripción integral del presente trabajo describe el Capítulo I donde se sustenta el planteamiento del problema; la base y el fundamento teórico en el que está respaldado el desarrollo de esta investigación queda referenciado en el Capítulo II; el Capítulo III correspondiente al marco metodológico explica lo concerniente a las técnicas, herramientas y mecanismos empleados en la investigación; finalmente el Capítulo IV complementa el trabajo detallando los resultados obtenidos al mismo tiempo que realiza las recomendaciones pertinentes al desarrollo de la tesis.

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

1.1.1. Antecedentes del problema

La mayoría de reactivos utilizados en la recuperación selectiva de cobre conocidos como extractantes son compuestos basados en hidroxioximas fenólicas, tal es el caso del reactivo ACORGA M5774, la composición principal de este reactivo es aldoxima modificada cuyo modificador es un compuesto orgánico polar conocido como éter, la mezcla de este extractante y diluyente Elixore 220 conforman el reactivo denominado “orgánico” que es utilizado en la planta donde se desarrolla el presente trabajo de investigación.

La degradación del extractante ocurre de forma inexorable en todos los procesos de extracción por solventes de cobre, Liu & Lee (2016) refieren que, en algunos casos, la degradación del extractante ocurre debido a la oxidación, hidrólisis o a otras reacciones químicas durante el proceso mencionado, también hacen referencia a la necesidad de restaurar el poder extractivo degradado mediante una etapa de regeneración del extractante contenido en el orgánico.

El tratamiento del reactivo orgánico más empleado en la industria cuprífera de extracción por solventes es mediante el contacto físico en tanques agitados entre el orgánico degradado y arcilla, en este caso arcilla bentonita Tonsil Actisil 261.

1.1.2. Problemática de la investigación

La determinación de los valores de tensión interfacial del orgánico, medida que nos indica la cantidad de componentes degradados también conocidos como surfactantes o elementos tenso-activos, se da a través de ensayos de laboratorio utilizando el equipo conocido como tensiómetro.

Se ha determinado la carencia en planta de un modelo matemático que permita estimar los valores de tensión interfacial IFT de una manera confiable, esto representaría una reducción del tiempo necesario para realizar las actividades involucradas en la cuantificación del IFT del orgánico una vez completado su tratamiento, más aún si se considera este tratamiento como una actividad rutinaria de frecuencia diaria.

El desarrollo de este modelo matemático permitirá a su vez determinar valores óptimos de los parámetros en evaluación, siendo estos la cantidad de arcilla utilizada (dosificación) y el tiempo de agitación que asegure el contacto físico entre la arcilla y el orgánico puesto que el objetivo de este tratamiento está orientado a regenerar las propiedades extractivas

y selectivas elevando la mayor cantidad posible de IFT (tensión interfacial) en el orgánico resultante.

1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

La problemática antes mencionada permite plantear la siguiente interrogante:

¿Cuáles son los niveles óptimos de dosificación y tiempo de agitación que permitan establecer un modelo matemático para predecir el valor de IFT después del tratamiento con arcilla?

La absolución de la presente interrogante permitirá desarrollar, en términos prácticos, un modelo matemático el cual deberá ser fácilmente interpretado y utilizado por los operadores de planta para estimar los valores de IFT alcanzados después de las campañas de tratamiento de orgánico degradado.

1.3. JUSTIFICACIÓN E IMPORTANCIA

1.3.1. Justificación técnica

El tratamiento regenerativo de orgánico con arcilla es de vital importancia en todas las plantas cupríferas de extracción por solventes, según refieren Li et al. (2019) los productos de degradación podrían reducir las isothermas de extracción y re-extracción así como la transferencia de cobre en el proceso de extracción de solventes, queda establecida entonces la necesidad de buscar alternativas que ayuden a mejorar este tratamiento.

1.3.2. Justificación económica

Una de las propiedades regeneradas con el tratamiento con arcilla es el de la selectividad, es decir, la cantidad de extracción de iones cobre en relación a la cantidad extraída de iones hierro, un incremento en la selectividad permite reducir los niveles de purga de electrolito también conocido como bleed y que finalmente se traduce en menores costos operativos al tener menores pérdidas de cobalto contenido en el flujo de bleed, el estudio realizado por Taute & Archer (2018) demostró que la reducción de un 35% en el flujo de bleed representa un ahorro anual mayor a US\$300 000.

1.3.3. Justificación práctica

A partir de la optimización inicial del tiempo de agitación y la dosificación de arcilla, el presente estudio permite demostrar la posibilidad de generar un modelo matemático que será de gran utilidad para que cualquier operador de planta pueda calcular de manera rápida los niveles de tensión interfacial alcanzados después del tratamiento del orgánico.

1.3.4. Justificación metodológica

Los resultados de las evaluaciones metalúrgicas realizadas están respaldados estadísticamente con el modelo experimental factorial completo, se trabajó con un valor de confianza de 95,0%.

1.3.5. Importancia del estudio

La optimización de las principales variables en el tratamiento de regeneración de orgánico permitirá la utilización de recursos de manera eficiente y responsable puesto que en el desarrollo de este tratamiento existe demanda de energía eléctrica consumido por el motor del agitador, así como generación de residuos sólidos con respecto a la cantidad de arcilla utilizada.

1.4. ALCANCES Y LIMITACIONES

1.4.1. Alcances del estudio

El presente estudio tiene como finalidad evaluar la relación entre el tiempo de agitación y la dosificación de arcilla que existe con el nivel de IFT alcanzado en la solución orgánica tratada, en ese sentido, el presente estudio cuantitativo tiene características descriptivas en el sentido que serán definidas las variables con incidencia con los niveles de IFT generados, pero al mismo tiempo, también presenta características de un estudio correlativo puesto que su aplicación permitirá predecir los niveles de tensión interfacial en futuros tratamientos del orgánico degradado.

1.4.2. Limitaciones del estudio

Los resultados obtenidos en el presente estudio solo podrán tener carácter aplicativo dentro de la planta metalúrgica donde se llevaron a cabo las pruebas, esto obedece a que cada proceso de extracción por solventes en particular posee características especiales tanto en el tipo de reactivo extractante utilizado como en las propiedades intrínsecas conferidas por el tipo de mineral utilizado en cada proceso de lixiviación.

1.5. OBJETIVOS

1.5.1. Objetivo general

- Determinar la variable con mayor significancia estadística con la aplicación del diseño factorial completo a fin de optimizar los recursos involucrados en el tratamiento regenerativo de orgánico de planta.

1.5.2. Objetivos específicos

- Estimar el tiempo de agitación y la dosificación de arcilla más adecuados para regenerar el orgánico.
- Establecer un modelo matemático para predecir los niveles de IFT alcanzados después del tratamiento de orgánico degradado.

1.6. HIPÓTESIS

1.6.1. Hipótesis general

- La interpretación adecuada de los resultados obtenidos del diseño experimental permitirá establecer a la variable más relevante en la regeneración del orgánico.

1.6.2. Hipótesis específicas

- Es posible determinar los valores más adecuados de tiempo de agitación y dosificación de arcilla para la regeneración del orgánico.

- Es posible modelar matemáticamente el tratamiento de orgánico para predecir de manera confiable los valores de IFT después de cada tratamiento de orgánico degradado.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. ANTECEDENTES DEL ESTUDIO

2.1.1. Antecedentes nacionales

Salinas (2015) en su trabajo de tesis, hace una reseña sobre los factores que producen disminución de las propiedades extractivas del reactivo, señala que existe degradación del extractante producto del tiempo de operación y que esta degradación genera problemas operativos, reconoce los diferentes mecanismos responsables del deterioro del orgánico como son la degradación por cloración, hidrólisis, permanganato, fotolítica y por nitración, refiere además que el ingreso de sustancias tensoactivas al sistema es producto del uso de supresores de neblina ácida, materia orgánica del tipo de agua utilizado, así como por el uso de floculantes entre otros y que, estos elementos, disminuyen la tensión interfacial del reactivo orgánico. Evalúa el uso de arcilla bentonita en la recuperación de las características químicas y físicas de la fase orgánica, indicando que existe una adhesión electrostática de los elementos degradados en los sitios activos de la arcilla retirando de esta forma los elementos nocivos del sistema. Concluye su trabajo indicando la dosificación adecuada de arcilla bajo las condiciones evaluadas es de 50 kg de arcilla por cada m³ de orgánico, sustenta esta ratio con el incremento

de 30,45% de selectividad, indica también que se alcanza un delta en la tensión interfacial de 6,32 dinas/cm, disminución de 26,53% en los tiempos de separación de fases en extracción y 19,56 % en reextracción.

2.1.2. Antecedentes internacionales

En el artículo científico presentado por los investigadores Li et al. (2019) se demostró la incidencia negativa de los productos degradados generados en la fase orgánica sobre la capacidad de extracción y reextracción así como en la transferencia de cobre, se identificó a 1-(2-hidroxi-5-nonilfenil) propan-1-ona y 5-nonil salicilaldehído como los principales productos degradados del extractante constituido a partir de hidroxioxima fenólica, compuesto principal que también constituye la base del reactivo orgánico del presente estudio, describen también que la ocurrencia de estos compuestos degradados se da principalmente por la hidrólisis y/o reordenamiento de Beckmann en la hidroxioxima fenólica. Así mismo, demostraron que es factible el tratamiento regenerativo de los compuestos degradados con la adición de sulfato de hidroxilamina; se logró la reconstitución de 5-nonil salicilaldoxima a partir de 5-nonil salicilaldehído, esta regeneración permitió alcanzar un incremento de 64% en la capacidad de carga de cobre en relación con la capacidad de carga del orgánico sin el tratamiento correspondiente.

El estudio a nivel de laboratorio, enfocado en el tratamiento de extractante degradado mediante el uso de arcilla activada (bentonita según la caracterización realizada), presentado por Kishiko & Nheta (2022) puntualizan el deterioro progresivo del extractante asociado con la hidrólisis de hidroxioxima fenólica, también identifican a los productos originados por la degradación como los responsables de la alteración de los principales parámetros en extracción por solventes como son la eficiencia de extracción, selectividad, tensión interfacial y tiempo de separación de fases. Los resultados del tratamiento de orgánico con arcilla activada con hidróxido de sodio mostraron mejorías en los parámetros mencionados, principalmente se obtuvo un incremento de 77,2% a 97,3% en la extracción de cobre con el orgánico regenerado.

El trabajo presentado por Barnard & Kelly (2017) busca atribuir el origen de los compuestos degradados que se generan durante el proceso de extracción por solventes de cobre. Se evalúa la exposición prolongada del diluyente Elixore 205 a un oxidante fuerte como el permanganato de potasio durante seis meses bajo condiciones de mezcla de alta acidez (180 g/L) y alta temperatura 323,15 K (50 °C), para ello evalúan el efecto de esta exposición frente a dos condiciones, la primera en ausencia de extractante Acorga M5640 al 15% v/v y la segunda mezclándolo con el extractante mencionado. Los resultados muestran una nula descomposición del

diluyente frente a la acción del oxidante, contrariamente se observó que la muestra que contenía extractante presentó una marcada hidrolización debido a las condiciones de alta acidez formando nuevas especies no identificadas, para corroborar la inacción de las condiciones mencionadas sobre el diluyente se sometió a la medición de propiedades físicas como cinética de extracción, selectividad de cobre, arrastres y tiempo de separación de fases, para lo cual, se utilizó el diluyente sometido a la oxidación y diluyente fresco, ambas soluciones fueron mezcladas con el extractante Acorga M5640 al 10% v/v, los resultados muestran ligeras diferencias, se presenta una pequeña disminución en la carga de cobre así como un aumento no sustancial en el arrastre de acuoso en el orgánico; también fue sometido a evaluación de las mismas propiedades la muestra inicial que contenía extractante, se aprecia una marcada diferencia en comparación a las otras muestras, la medición de tiempo de separación de fases presentó un incremento entre 5 y 10 veces más, así mismo la cinética de extracción se vio muy afectada, la selectividad presento una caída drástica al presentar valores de 60 frente a 700 (unidades adimensionales) en relación a las otras muestras, otra marcada diferencia es atribuible al arrastre A/O que presentó diferencias superiores a 300 ppm con las otras muestras, todas estas diferencias son atribuidas a la presencia de especies nocivas producto de la degradación los componentes del extractante

Acorga M5640. El estudio concluye atribuyendo enteramente la generación de estos elementos nocivos a partir de la degradación del extractante, así mismo resalta la robustez química del diluyente a la exposición prolongada bajo condiciones de operación severas.

2.2. BASES TEÓRICAS

Morral, F. (2021) menciona que el cobre refinado se obtiene extrayendo, procesando y refinando una variedad de minerales de óxido y sulfuro de cobre, además menciona que este metal ha contribuido a la industria de manera significativa por sus características fisicoquímicas; como, por ejemplo:

- Elevada conductividad eléctrica
- Excelente resistencia a la corrosión
- Elevada conductividad térmica
- Facilidad para obtener aleaciones como el cinc y estaño

Se pueden clasificar las menas de este metal según los tratamientos metalúrgicos necesarios para extraer el cobre, la siguiente tabla muestra este criterio:

Tabla 1

Clasificación de menas

Menas sulfuradas	Menas oxidadas
De grado superior, para la fusión directa	De grado superior y medio, que se pueden convertir en cobre negro con el hierro y otras impurezas mediante fusión reductora.
De grado medio, que exigen la concentración para hacerlas explotables	De grado inferior, que se tratan por lixiviación
De grado bajo, que requieren la concentración y extracción en gran escala del mineral.	

Nota: Estas menas contienen cobre que serán tratadas con procedimientos disímiles.

Las menas de cobre son ricas cuando contienen más del 6% de cobre. Los sulfuros primarios raramente tienen grandes proporciones de cobre, pero se compensa por la cantidad de mineral, por ejemplo, calcopirita, sulfuro de cobre y hierro.

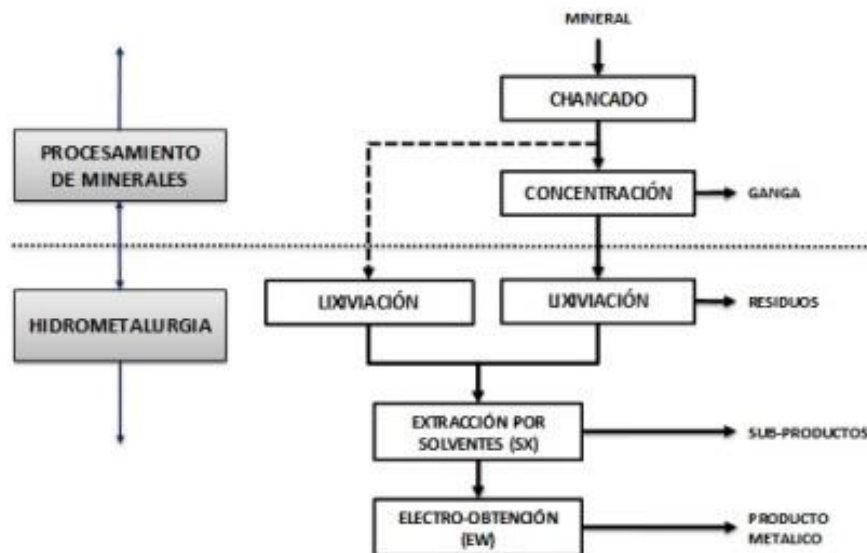
2.2.1. Hidrometalurgia del cobre

Codelco (2019) menciona que existen dos procesos principales para la obtención del cobre, un proceso que se utiliza para tratar menas de cobres sulfuradas vía concentración y posterior fusión-refinación, y un segundo procedimiento para menas oxidadas a través de la

hidrometalurgia. Según Free (2013), la hidrometalurgia se divide en tres procesos: lixiviación, extracción por solventes (SX) y la electro-obtención.

Figura 1

Diagrama de la obtención del cobre



Nota: Representación simplificada de los procesos hidrometalúrgicos. Adaptada de Free, 2013.

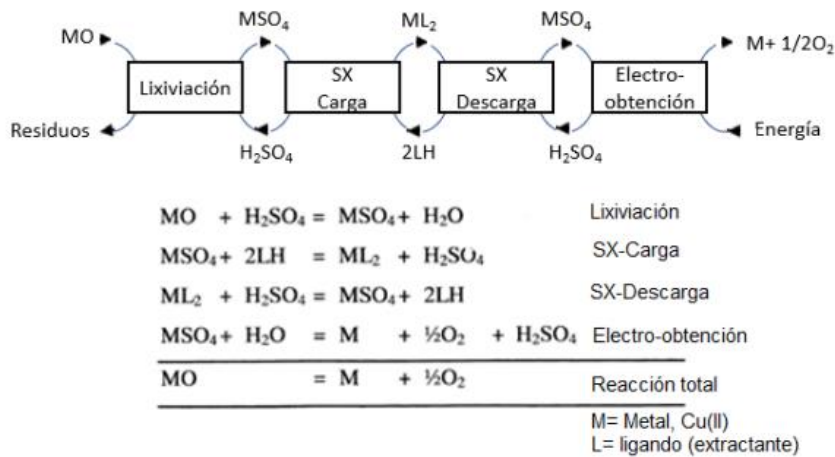
Para que los minerales (cuprita, crisocola, malaquita, atacamita) sean sometidos al proceso de lixiviación deben primero ser chancados hasta obtener unas granulometrías alrededor de 13-50mm luego estas se aglomeran en pilas. En la etapa de lixiviación los minerales son regados (ataque químico) con una solución de $H_2SO_4 \sim 5 \text{ g/L}$ $pH=2,0$. La solución obtenida contiene concentraciones de Cu (II) entre 5-10 g/L. Además, de

contener iones de cobre esta solución presenta otros iones; por ejemplo, Fe (II), Fe (III), Ni (II), Mn (II), Mo (II) cuya fuente son minerales de ganga; es decir, minerales que son descartados por presentar impurezas. La solución obtenida al lixiviar recibe el nombre de PLS (pregnant leaching solution).

Esta mezcla de iones presentes en el PLS hace dificultoso su extracción directa por electro-obtención, por contener iones no deseados. Por lo tanto, se procede al proceso de extracción por solvente (SX), que aumenta y purifica, en nuestro caso, la concentración de iones Cu (II). El PLS se pone en contacto con un compuesto orgánico (extractante: ACORGA M5774) disuelto en una solución orgánica (compuestos hidrocarbonados). En esta mezcla inmiscible de soluciones los iones de Cu (II) son transportados a la fase orgánica por este extractante. Estas disoluciones orgánicas llegan a obtener un 90-95% de concentraciones de Cu (II), en comparación del mismo ion cobre en el PLS. El siguiente paso consiste en poner en contacto esta solución orgánica cargada con un electrolito pobre (solución ácida de Cu (II), 35 g/L), donde los iones de cobre son descargados, para luego, finalmente, pasar la electro-obtención donde el Cu (II) es reducido a Cu (0). El cátodo de cobre tendrá una pureza de 99,9999% de pureza (Werlinger, 2020).

Figura 2

Diagrama de flujo y balance de masa del cobre



Nota: Se muestra el balance químico de la extracción de cobre en las etapas de lixiviación, SX y Electro-obtención. Adaptada de SolisWerlinger,2020.

2.2.2. Lixiviación en bateas

La lixiviación es una etapa de la hidrometalurgia. Consiste en obtener los metales presentes en los minerales mediante la aplicación de agua y ácido sulfúrico (Codelco, 2019). Existen varios métodos de lixiviación, los cuales son aplicados de acuerdo con los beneficios que estos presentan a los procesos que la empresa emplea; por ejemplo, lixiviación in situ que consiste en aplicar la solución ácida directamente sobre los minerales del yacimiento debido a la baja ley de los minerales, lixiviación por agitación donde el mineral está pulverizado donde se forma una suspensión homogénea y se acelera la transferencia de masa, lixiviación

en pilas donde los minerales son colocados en montones de sección trapezoidal y altura calculada donde son percolados.

Además, el tipo de lixiviación empleado en nuestro estudio es el de bateas donde el mineral es puesto en contacto en una solución acuosa que percola la batea. Donde la característica más resaltante es que los minerales son de alta ley (Bertoni, 2018).

Figura 3

Foto de bateas para lixiviación de cobre



Nota: Imagen de las estructuras de bateas que contienen los minerales con agua y ácido sulfúrico. Adaptada de la empresa.

2.2.3. Lixiviación de óxidos con agua de mar

El agua de mar es usada en la minería para reemplazar el agua dulce en ubicaciones donde esta es escasa. En la hidrometalurgia se utiliza en lixiviación, extracción por solventes y la electrodeposición.

En la actualidad, explican que la mezcla heterogénea de agua de mar lleva en suspensión y disuelta una gran variedad de sales y gases. Los elementos cloro y sodio son los más relevantes de esta mezcla de agua de mar y están en la forma de cloruro de sodio (NaCl). La proporción varía de acuerdo con factores ambientales, físicos, químicos, entre otros; es decir, desembocaduras de ríos, corrientes, olas, mareas, viento, nevadas, entre otros, sin embargo, un cálculo relativo nos enseña que es de 96,5% agua y 3,5% sales.

El efecto superior reflejado en la extracción de cobre con el uso de agua de mar, comparado bajo las mismas condiciones con agua pura, es atribuido al efecto que aporta el cloruro como un ion muy activo en la lixiviación del mineral de cobre (Hernández, 2013).

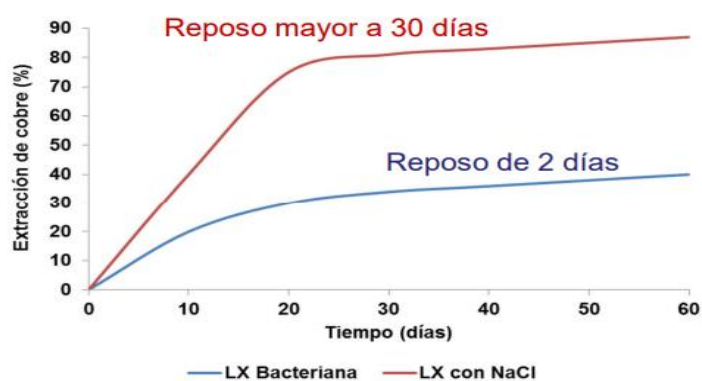
Ipinza (2013) indica las ventajas significativas de trabajar con agua de mar mezcladas con ácido sulfúrico para el tratamiento de óxidos de cobre, en este medio cloruro-ácido sulfúrico se puede incrementar la velocidad de disolución del cobre de 3 a 5 veces, indica además que es posible disminuir el uso de ácido sulfúrico entre 25 y 50% (valor atribuible a las características de la ganga),

La Figura 4 indica la importancia del reposo aplicado al mineral calcocina, se obtiene una diferencia importante en el tiempo de extracción

de cobre, en ambas situaciones se utilizó 60 Kg/m³ de Cl en la solución de riego.

Figura 4

Extracción de cobre vs Lix NaCl y Lix Bacteriana



Nota: La lixiviación con NaCl frente a la bacteriana muestra un mayor porcentaje de extracción del cobre. Adaptación del ejemplo suministrado en <https://www.sonami.cl/v2/wp-content/uploads/2016/03/08.-EXPERIENCIAS-DE-USO-DE-AGUA-DE-MAR-EN-HIDROMETALURGIA.pdf>

2.2.3.1. Características del agua de mar

El agua de mar es una mezcla heterogénea donde se encuentran disueltos sólidos y gases atmosféricos. En promedio el agua de mar posee una densidad de 1 027 kg/m³ y una viscosidad e 1,21cp y un pH entre 7,5 a 8,4 (Herndez, 2013).

Se detalla las características físicas y químicas:

Características físicas del agua de mar

- Temperatura del agua de mar
- Densidad del agua de mar
- Viscosidad
- pH
- Conductividad eléctrica

Características químicas del agua de mar

- Características de salinidad
- Componentes químicos presentes en el mar

Figura 5

Componentes del agua de mar

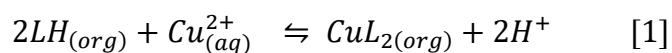
Componentes	Unidades/mol/kg
<i>NaCl</i>	0,410
<i>Na₂SO₄</i>	0,028
<i>KCl</i>	0,009
<i>CaCl₂</i>	0,010
<i>MgCl₂</i>	0,053
<i>NaF</i>	$7,00 \times 10^{-5}$
<i>KBr</i>	$8,4 \times 10^{-4}$
<i>SrCl₂</i>	$9,00 \times 10^{-5}$
<i>NaHCO₃</i>	$2,1 \times 10^{-3}$
<i>B(OH)₃</i>	$4,2 \times 10^{-4}$

Nota: Lista de los diferentes compuestos en el agua de mar con sus respectivas unidades de medida.

2.2.4. Extracción por solventes de cobre

Extracción por solvente (SX) es un proceso físico-químico de separación que da como resultado la purificación y concentración del cobre. Este proceso consta de dos etapas, la extracción y la re-extracción o stripping o descarga.

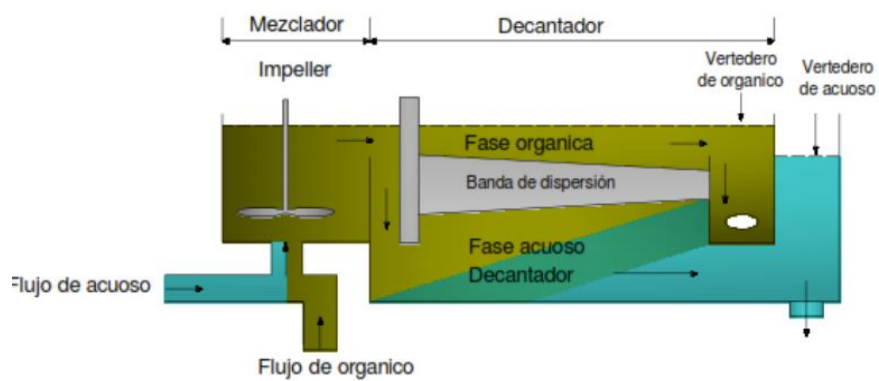
En la extracción denominada como carga, se pone en contacto el reactivo extractante orgánico con la solución acuosa de la lixiviación formando un complejo metal-ligando. Por otro lado, la descarga del reactivo orgánico es donde el reactivo orgánico regenera su capacidad extractiva con el ion cobre, de interés de forma selectiva. La reacción química de este proceso se representa por una ecuación de equilibrio. El intercambio de Cu(II) donde cada molécula de extractante que interacciona en el medio acuoso libera un protón, proceso denominado carga, y la relación estequiométrica corresponde a dos equivalentes del compuesto orgánico por cada átomo de Cu(II). Este proceso reversible, con la etapa de descarga, donde la concentración de ácido aumenta y la reacción ácido-base se desplaza de derecha a izquierda y por lo tanto, se libera el ion Cu(II) y se recupera la molécula extractante. (Werlinger, 2020)



En el proceso de extracción por solventes, se distinguen tres momentos fundamentales:

Figura 6

Extracción por solventes del cobre



Nota: Proceso de SX desde su ingreso al mezclador y decantador. Adaptación de ejemplo suministrado en <https://repositorio.unsa.edu.pe/server/api/core/bitstreams/01270a82-b02a-4995-9550-968eca6e17cc/content>

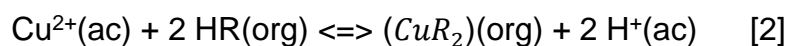
- El líquido extractante se agrega a la solución primaria y se conecta con el ion metálico, el cual queda formando parte del extractante.

- El complejo extractante-ion metálico es separado de la solución y llevado a una solución secundaria pobre en el ion metálico (bajo contenido de este).
- En la solución secundaria se produce la descarga o reextracción; es decir, el elemento de interés es devuelto nuevamente a una solución acuosa, pero exenta de impurezas.

2.2.4.1. Etapa de extracción

La solución impura de la extracción viene de la lixiviación fase acuosa denominada PLS, rica en iones metálicos y de baja acidez (entre 1,4 y 1,9 g/l). Esta es mezclada con la fase orgánica con muy bajo contenido de iones metálicos denominado "orgánico descargado". En esta unión de fases, es cuando es provocada la transferencia del ion metálico disuelto en la fase acuosa, la que se desplaza, asociándose químicamente con el reactivo extractante en la fase orgánica, generando una fase orgánica cargada con la especie metálica de interés y una solución acuosa descargada o refino (Sánchez, 2018).

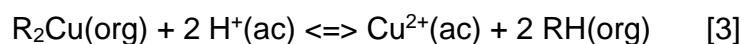
La siguiente reacción explica la extracción del cobre desde la fase acuosa a la orgánica, se muestra la formación del compuesto organometálico producto de la interacción del ion cúprico y el extractante (Rydberg, Jan ; Cox, Michael; Musikas, Claude; Choppin, 2020).



2.2.4.2. Etapa de re-extracción o stripping

Esta etapa consiste en la recuperación de la especie metálica de interés, cobre, desde la fase orgánica, con la regeneración simultánea de las capacidades extractivas de esta etapa, lo que permite ser usada nuevamente en otra extracción. De la etapa de reextracción se obtiene, por un lado, una solución de orgánico descargado sin el metal de interés que es recirculado a la etapa de extracción, y por otro lado, una solución rica en el metal deseado, de alta acidez, la cual es enviada a la siguiente etapa del proceso de extracción de minerales oxidados, la electroobtención (EW).

La siguiente reacción describe la etapa de re-extracción, donde las condiciones de alta acidez fuerzan la reacción para el despojamiento del cobre hacia la solución acuosa generando de esta forma, un electrolito de alta pureza y concentración (Rydberg et al., 2004).



2.2.5. Electrodeposición

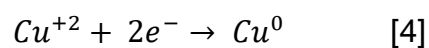
La electrodeposición es un proceso electroquímico de extracción de cobre de una solución llamada electrolito, donde los cationes metálicos

contenidos en una solución acuosa se depositan en una plancha de acero inoxidable denominado cátodo.

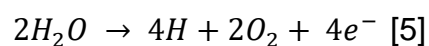
Su funcionamiento es el antagónico al de una celda galvánica, que utiliza una reacción redox para obtener una corriente eléctrica. El electrodo donde se desea depositar el metal de interés se sitúa en el cátodo del circuito (parte negativa), mientras que el ánodo (parte positiva) es el electrodo donde ocurre las reacciones de oxidación del agua (electrólisis), generalmente se emplea un ánodo no consumible, como los de plomo o grafito (Muñoz, 2017).

En este proceso electroquímico se hace circular una corriente entre el ánodo y cátodo. Esto permite oxidar agua en el ánodo y reducir la especie valiosa en el cátodo logrando que los iones de cobre, provenientes del electrolito, se adhieran al cátodo.

Reacción ánodo:



Reacción cátodo:



Reacción completa:

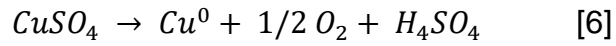
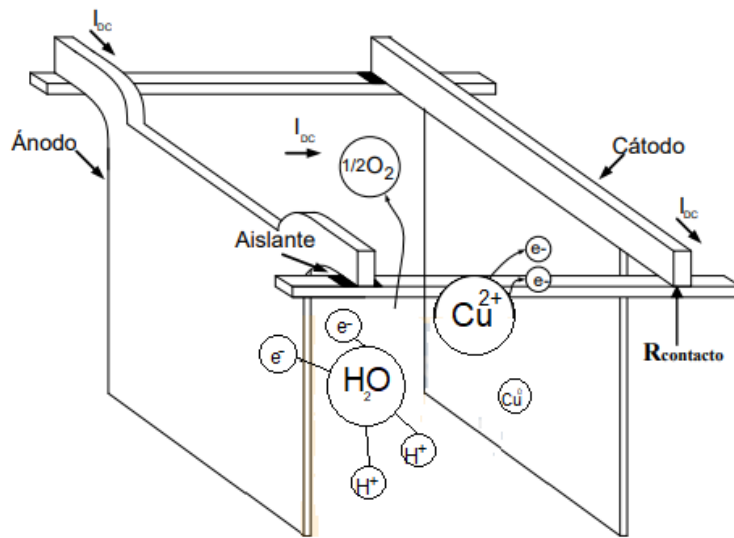


Figura 7

Diagrama de la fijación del cobre



Nota: Diagrama de la fijación del cobre en las planchas de cátodo, siendo el resultado de todo el proceso de electro-obtención. *Adaptación de Muñoz Luis; UC, 2017.*

2.2.6. Degradación del orgánico

En el presente trabajo de investigación se utilizan los siguientes reactivos o soluciones; por ejemplo, orgánico que es una mezcla de un extractante orgánico y un diluyente, extractante reactivo aldoximático (ACORGA M5774) que forma el complejo con el cobre y diluyente que es un solvente orgánico que sirve para diluir el extractante (Soto & Solís, 2012).

Ahora bien, durante el proceso de extracción por solventes, la degradación del extractante ocurre debido a su oxidación, hidrólisis u otras reacciones químicas involucradas en este proceso, haciendo necesario un paso de regeneración de las propiedades alteradas (Yang, 2016).

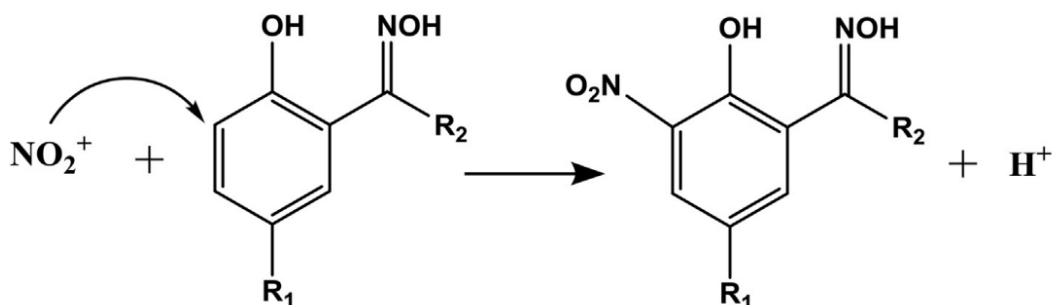
Barnard & Urbani (2007) determinaron que la degradación de la oxima correspondía a una reacción de primer orden ocurriendo predominantemente por la acción de hidrólisis de la oxima, precipitación de oxima acomplejada y posiblemente por el reordenamiento Beckmann donde hay generación de amidas, los elementos generados por esta degradación tienen potencial de generar efectos adversos en algunas propiedades como selectividad y separación de fases.

Whewell et al. (1981) señalan a la degradación del extractante como una de las cuatro razones principales de pérdida de reactivo, siendo las otras, arrastre, solubilidad y evaporación; concluyen que la degradación de los solventes orgánicos depende de la acidez del medio acuoso, el incremento de la concentración de ácido sulfúrico en el sistema es el principal responsable de la degradación del orgánico, basaron esta afirmación de las pruebas realizadas donde hallaron que las oximas con exposición repetida a soluciones de ácido sulfúrico presentaron menores cinéticas de extracción.

El contenido de nitratos en el PLS de alimentación al circuito de extracción por solventes forma nitro-hidroxioximas, dando como resultado la degradación del extractante, esta reacción es conocida como nitración del extractante, esta alteración ocasiona una difícil separación del quelato de cobre formado reduciendo de esta forma la transferencia neta de cobre, otros perjuicios asociados a la nitración son cinéticas de extracción bajas, mala separación de fases y selectividades Cu/Fe pobres. La generación de nitro-hidroxioximas está relacionado con el incremento proporcional de la temperatura de la solución, se encontró que la nitración aumenta 3 veces cuando hay un incremento de temperatura de 298,15 K a 308,15 K por lo que es aconsejable trabajar en un rango de temperatura relativamente bajo para evitar generar nitración del extractante.

Figura 8

El proceso de nitración de las hidroxioximas



Nota: Proceso por el cual las hidroxioximas liberan protones. Adaptación tomada de www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304386X18302007?via%3Dihub

Resulta conveniente analizar el posible efecto del ion cloruro sobre la degradación del extractante debido al uso de agua de mar en el proceso de lixiviación en la planta donde es llevado a cabo el presente estudio y cada vez la mayor sustitución de agua dulce en los diferentes procesos hidrometalúrgicos por temas asociados a la conservación de este recurso valioso.

Al respecto, aún no hay investigaciones que se hayan ocupado de informar sobre los posibles mecanismos para la degradación a través de este ion. El efecto del ion cloruro en la degradación química de un extractante comercial a base de hidroxioximas fue estudiado por Shakibania et al. (2020), los resultados demostraron que existe degradación del extractante y que es ocasionado por la presencia de este ion, el incremento de la hidrolisis y nitración dan como resultado la formación de cetonas, aldehídos y otros productos de degradación, como consecuencia de esta degradación se generó un incremento en la viscosidad del extractante lo que acarrea problemas de arrastres, así mismo la extracción y re-extracción de cobre son notablemente afectados en comparación con extractante fresco.

2.2.6.1. Generación de crudo

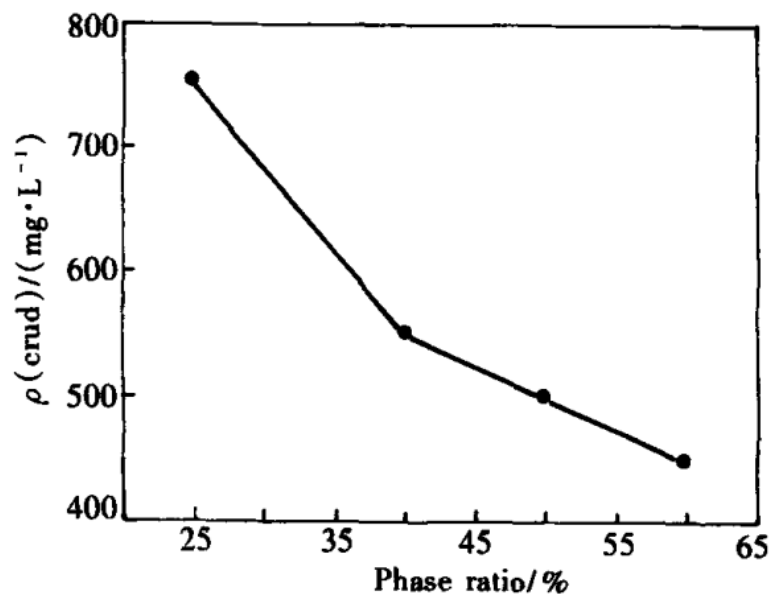
La emulsión estable conocida como crudo se forma entre la interfase de soluciones orgánicas y acuosas, los principales efectos negativos con la formación de crudo son la disminución de capacidad de extracción del reactivo y pérdidas asociadas con incremento de los arrastres. La prevención o minimización de formación de crudo es muy deseable en las plantas de extracción por solventes de cobre.

Los investigadores Liu et al. (2002) realizaron el estudio del mecanismo de generación de crudo, determinaron los siguientes factores que promueven su formación:

- Agitación excesiva: la formación de la emulsión estable está relacionado con la generación de gotas finas que hace difícil su separación.
- Relación O/A: el crudo disminuye al incrementar la relación O/A de la mezcla.

Figura 9

Relación de generación de crudo y relación O/A

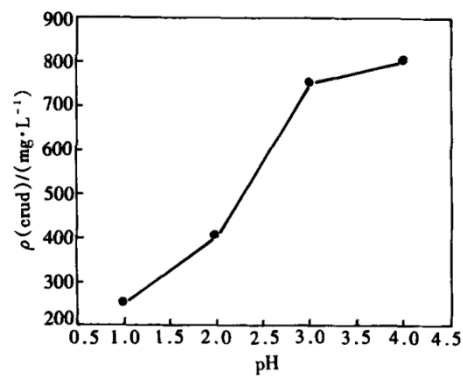


Nota: Diagrama que muestra la disminución de crudo cuando a expensas del incremento de O/A. Adaptación tomada de <https://sci-hub.ru/https://link.springer.com/article/10.1007/s11771-002-0020-4>

- pH del PLS: el incremento del pH en la solución acuosa de lixiviación favorece el contenido de iones Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SiO_2 los cuales promueven la formación de crudo.

Figura 10

Componentes del crudo y concentraciones



Nota: Diagrama que muestra el incremento del crudo cuando se eleva el pH.
Adaptación toma de <https://sci-hub.ru/https://link.springer.com/article/10.1007/s11771-002-0020-4>

Figura 11

Componentes del crudo

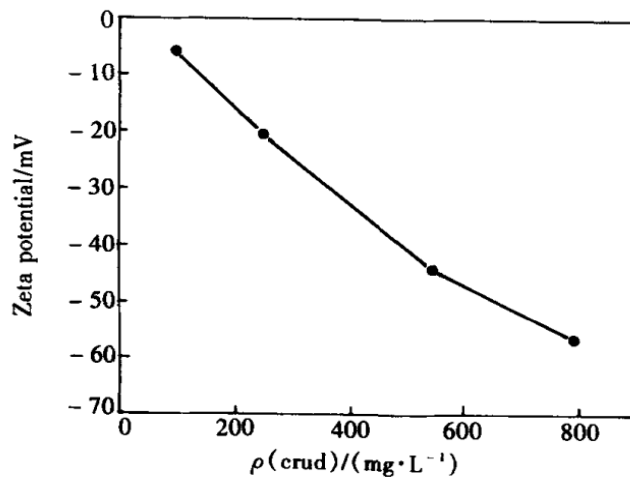
Element	Cu	Fe	Al	SiO ₂	Ca	Mg
ρ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	36	310	27	1,6	22	160

Nota: La siguiente figura muestra los componentes del crudo y concentraciones. Adaptada de <https://sci-hub.ru/https://link.springer.com/article/10.1007/s11771-002-0020-4>

- Potencial Z: la formación de crudo se incrementa con potenciales zeta más negativos al hacer más difícil la coalescencia de las gotas en dispersión al estar cargadas negativamente y repelerse entre ellas.

Figura 12

Potenciales de Z



Nota: La figura muestra el incremento del crudo con potenciales Z más negativos. Adaptada de <https://sci-hub.ru/https://link.springer.com/article/10.1007/s11771-002-0020-4>

El sistema convencional de tratamiento de crudo es la centrifugación, el cual presenta problemas de disponibilidad y capacidad insuficiente para generaciones mayores que lo normal. Además, para

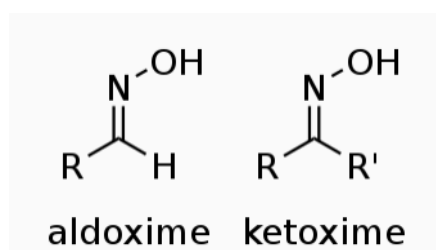
soluciones con alto contenido de cloro no es alternativa ya que se fabrican solo en acero inoxidable.

2.2.6.2. Reordenamiento de Beckmann

Las oximas son ampliamente utilizadas en la metalurgia extractiva de iones metálicos como el cobre por su capacidad de formar oximas es la descomposición de este compuesto químico en su correspondiente amida, a este proceso y en presencia de un catalizador como el ácido sulfúrico se le conoce como el reordenamiento o trasposición de Beckmann.

Figura 13

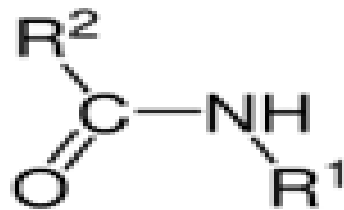
Aldoxima y ketoxima antes de la hidrólisis



Nota: Compuestos químicos oximas que contiene hidroxilos y nitrógeno. Adaptada de <https://hmong.es/wiki/Oxime>

Figura 14

Formación de amida por ordenamiento de Beckmann



Nota: Muestra la formación de una amida por el proceso de Beckmann
Adaptado de Cáceres Germán: Hidrometalurgia y Electrometalurgia, 2007.

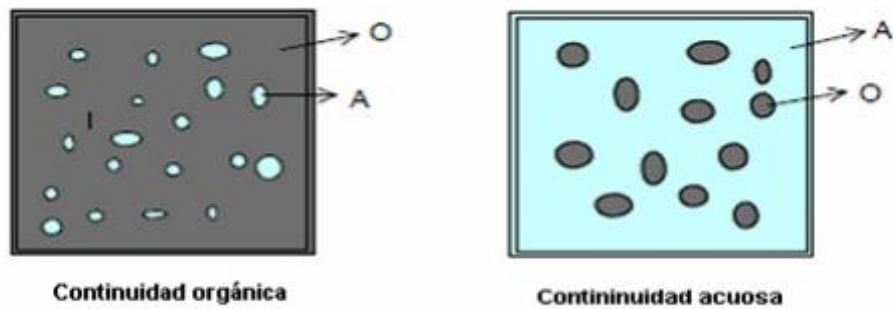
2.2.6.3. Pérdidas de orgánico por arrastres

Al tener dos fases no miscibles, una de las soluciones se encuentra dispersada en la otra. Esto permite distinguir dos casos de arrastres. Cualquiera de estos es perjudicial en el proceso dependiendo de si es extracción o re extracción:

- Cuando la fase orgánica esta dispersa en la acuosa, se denomina continuidad acuosa.
- Cuando la fase acuosa esta dispersa en la orgánica, se denomina continuidad orgánica.

Figura 15

Tipo de Continuidad

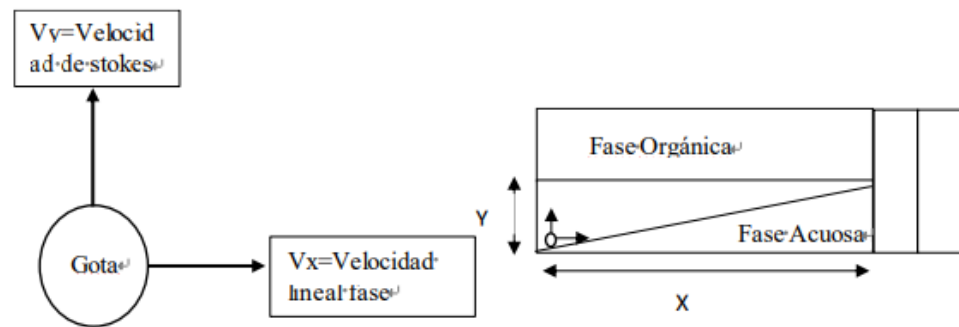


Nota: Representación de tipo de continuidad de acuerdo a la fase dispersada. Adaptada de Cáceres Germán; Hidrometalurgia y Electrometalurgia, 2007.

Ahora bien, se muestra la cinemática de los arrastres donde una gota de la fase orgánica que ingresa en el sedimentador con el paso de tiempo ascenderá para su coalescencia con la fase orgánica, donde el diámetro crítico de la gota que contribuye al arrastre varía de acuerdo con el acceso al decantador (Venegas, 2019).

Figura 16

Cinemáticas de los arrastres



Nota: Esquema de la velocidad de los arrastres vs el diámetro de la gota. Adaptada de Venegas; UNSA, 2019.

2.2.6.4. Tratamiento del orgánico

Dado que el costo que conlleva reponer el orgánico, se opta por dar un tratamiento al reactivo utilizado siendo transportado por ductos hacia la zona de tratamiento de orgánico.

tricanter separándose el orgánico y restos sólidos. El orgánico acuoso obtenido pasa por un tratamiento con arcilla donde es filtrado.

2.2.6.5. Tensión interfacial de fases

La tensión interfacial depende del tipo y la concentración de impurezas. Su relevancia, en sistemas no miscibles, es sobre la velocidad de separación de fases, permitiendo una menor tensión interfacial en las fases y estas se emulsionan e incrementan el tiempo de separación para ambas continuidades (Bobadilla et al., 2017).

2.2.6.6. Surfactantes:

Khairul et al. (2016) mencionan que un surfactante es una molécula que tiene como característica a un grupo polar y otro grupo no-polar. El grupo polar, como es sabido, es de carácter hidrofílico y el grupo no polar es hidrofóbico. Además, si la parte hidrófila del surfactante se ioniza. Entonces el surfactante será de carácter aniónico o catiónico y si no se ioniza, el surfactante será no-iónico. Los surfactantes pueden modificar la tensión interfacial que existe entre una fase líquida y una fase sólida; por ejemplo, la superficie de la calcopirita tiende a ser hidrofóbica en ambientes oxidantes y el empleo de surfactantes en la lixiviación ayuda a contrarrestar la tensión interfacial entre el lixiviante y el mineral. Todo esto permite

mejorar el contacto entre estos y mejora de forma significativa la extracción de cobre.

2.2.6.7. Regeneración de orgánico con arcilla

Mediante este tratamiento el orgánico se contacta con la arcilla activada y vuelve a adquirir sus propiedades químicas útiles, para una buena extracción de cobre de la solución rica; consiste en tratar parte del orgánico utilizado, por medio del contacto con arcilla, posterior al tiempo de contacto promovido por agitación la arcilla es descartada y el orgánico se obtiene libre de sólidos a través de un filtro. El consumo de arcilla depende del orgánico que sea tratado. La práctica industrial normal ha mostrado que el orgánico de un circuito relativamente limpio requiere de unos 2 gramos de arcilla por litro de orgánico tratado. Sin embargo, un orgánico recuperado requiere una cantidad mayor de arcilla (aprox. 50 g/L) (Tremolada, 2011).

2.2.6.8. Bentonita

Líbano et al. (2012) refieren que la bentonita es empleada para designar a una roca natural, contiene granos muy finos en mayor proporción montmorillonita arcillosa. Además, la bentonita aparte de la montmorillonita posee unas proporciones ínfimas de otros minerales; por

ejemplo, cuarzo, feldespato, cristales volcánicos, materia orgánica, yeso o pirita.

2.2.6.9. Diseño experimental completo de dos factores

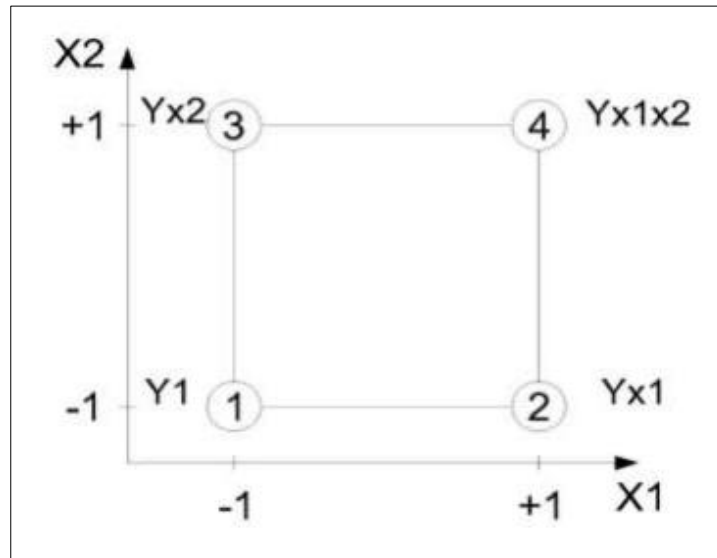
En este tipo de experimentos, podemos hallar el número de ensayos posibles con n^k , donde k es el número de factores a estudiar, en nuestro caso dos factores y n el número de niveles, en nuestro caso 4.

Es un diseño factorial de dos niveles donde el resultado permite definir qué factores afectan en la variable de respuesta, donde se estudian todas las combinaciones posibles de los niveles.

Se presenta los niveles a estudiar el diseño factorial de 2^k en un sistema de dos dimensiones.

Figura 18

Niveles para diseño de dos factores



Nota: Esquema de dos factores en niveles superior e inferior. Adaptada de Huaco, UNSA, 2017. :

K: 2

X1: variable 1

X2: variable 2

Y: variable respuesta

+1: nivel superior de la variable

-1: nivel inferior de la variable

Tabla 2

Valores de las variables

N° DE PRUEBA	VALORES CODIFICADOS		RESPUESTA
1	-	-	Y1
2	+	-	Yx1
3	-	+	Yx2
4	+	+	Yx1x2

Donde Yx1 variable respuesta cuando X1 está en su nivel superior y X2 en su nivel inferior, Y1 cuando X1 y X2 se encuentren en su nivel inferior, y Yx1x2 cuando X1 y X2 se encuentren en su nivel superior (Huaco, 2017).

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

3.1. TIPO Y DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

La elección del diseño de investigación apropiado radica en la importancia de generar conocimiento de calidad como producto final del estudio; el presente trabajo reúne las condiciones de un enfoque cuantitativo experimental al buscar establecer y explicar las relaciones causales entre la dosificación de arcilla y el tiempo de agitación con el nivel de tensión interfacial alcanzado en el tratamiento de orgánico degradado, el efecto de las variables independientes serán analizadas experimentalmente mediante el uso de diseño factorial completo.

3.2. POBLACIÓN Y MUESTRA

El inventario total de orgánico del sistema representaría la población, a partir del cual se obtiene una muestra representativa probabilística, el tamaño de muestra responde al procedimiento establecido para la medición de tensión interfacial utilizado en la planta donde se efectúa el presente trabajo y según el cual debe extraerse 20 litros desde el tanque de almacenamiento de orgánico cargado; de acuerdo con el diseño experimental completo utilizado se estableció un total de 32 pruebas.

3.3. OPERACIONALIZACIÓN DE VARIABLES

Definimos las variables en la siguiente tabla:

Tabla 3

Variables y dimensiones

VARIABLES	DIMENSIONES	INDICADORES
Tensión interfacial (IFT)	Fuerza por superficie	mN/m
Dosificación de arcilla	Ratio de adición	kg/m ³
Tiempo de agitación	Tiempo	s

A continuación, se indican las variables con las que se realizaron las pruebas metalúrgicas:

3.3.1. Variables independientes

- Dosificación de arcilla alcalinidad
- Tiempo de agitación

3.3.2. Variable dependiente

- Tensión interfacial (IFT)

3.4. TÉCNICAS E INSTRUMENTOS PARA RECOLECCIÓN DE DATOS

3.4.1. Matriz de pruebas DOE

El esquema de las 32 evaluaciones metalúrgicas de acuerdo con el diseño experimental completo utilizado queda detallado en la siguiente tabla:

Tabla 4

Matriz de pruebas DOE

Orden aleatorio	Orden Corrida	Dosificación de arcilla	Peso de arcilla	Volumen de orgánico	Tiempo de agitación
		Kg/m ³	g	l	min
5	1	2	0,2	0,4	30
11	2	8	0,8	0,4	15
12	3	5	0,5	0,4	15
6	4	2	0,2	0,4	40
20	5	8	0,8	0,4	40
8	6	3	0,3	0,4	40
19	7	8	0,8	0,4	30
17	8	3	0,3	0,4	20
18	9	3	0,3	0,4	15
30	10	2	0,2	0,4	20
9	11	2	0,2	0,4	15
7	12	5	0,5	0,4	20
27	13	8	0,8	0,4	20
22	14	3	0,3	0,4	30
29	15	5	0,5	0,4	30
16	16	5	0,5	0,4	40
10	17	2	0,2	0,4	30
23	18	8	0,8	0,4	15
21	19	5	0,5	0,4	15
31	20	2	0,2	0,4	40
14	21	8	0,8	0,4	40
28	22	3	0,3	0,4	40
13	23	8	0,8	0,4	30
3	24	3	0,3	0,4	20
2	25	3	0,3	0,4	15
24	26	2	0,2	0,4	20
25	27	2	0,2	0,4	15
1	28	5	0,5	0,4	20
15	29	8	0,8	0,4	20
26	30	3	0,3	0,4	30
4	31	5	0,5	0,4	30
32	32	5	0,5	0,4	40

3.4.2. Medición de IFT en campo

Las mediciones de tensión interfacial para la validación del modelo matemático en el orgánico antes de cada campaña de tratamiento con arcilla quedarán registradas de acuerdo a la siguiente plantilla:

3.4.3. Procedimiento para medición de tensión interfacial

- Colectar en un balde limpio un volumen aproximado de 20 litros de orgánico cargado.
- Agitar de forma correcta asegurándose de no perder muestra.
- Filtrar un volumen aproximado de 450 ml con papel 1PS.
- Tomar 400 ml de orgánico filtrado en un vaso precipitado y adicionar arcilla según lo indicado en la tabla 4
- Agitar cada muestra según lo indicado en la tabla 4
- Filtrar el orgánico con arcilla con papel para sólidos suspendidos
- Colocar 20 ml de agua desionizada en celda de lectura y ponerlo en bandeja de lectura, nivelar bandeja.
- Poner el anillo de DuNouy lavado, de manera que esté sumergido en agua (aproximadamente 3 mm de distancia de la base).
- Agregar lentamente 25 ml de orgánico.
- Colocar condiciones de lectura ($\Delta\rho$: ρ_{H_2O} - $\rho_{org.}$)
- Tarar solo con anillo.

- Calibrar equipo con pesa de 500 mg.
- Retirar la pesa y empezar a tomar lectura

Los principales puntos del procedimiento de medición de IFT en las muestras tratadas indicado anteriormente, son presentados mediante imágenes en el anexo 01 que se encuentra en la parte final del presente trabajo.

3.4.4. Instrumentos y equipos

Se detalla la instrumentación de laboratorio utilizado, así como los equipos que ayudaron a la cuantificación de los valores obtenidos:

3.4.4.1. Instrumentos

- Pera de decantación
- Papel filtro 1PS
- Vasos precipitados
- Embudo de vidrio
- Pipetas
- Luna de reloj
- Probetas graduadas
- Espátula

3.4.4.2. Equipos

- Agitador mecánico
- Balanza electrónica
- Tensiómetro

3.5. PROCESAMIENTO Y ANÁLISIS DE DATOS

El diseño factorial completo utilizado en el desarrollo de las pruebas metalúrgicas, permite analizar las posibles interacciones entre todos los niveles de las variables independientes y como estas a su vez, tienen incidencia en la variable respuesta, en este caso la tensión interfacial.

En el caso de los niveles utilizados para la dosificación de arcilla: 2; 3; 5 y 8 Kg/m³ corresponden a valores más comunes utilizados dentro de la industria hidrometalurgia en el tratamiento de orgánico, siendo el caso de Toquepala donde utilizan una ratio de 2 kg/m³, se utilizó el mismo criterio para la evaluación de tiempo de agitación, siendo estos valores: 15; 20; 30 y 40 minutos.

3.5.1. Matriz de prueba

Se evaluaron 32 pruebas de acuerdo con el siguiente cálculo: $2 \cdot 4^2$ donde el número "2" indica que las pruebas serán por duplicado, "4" el número de niveles y el exponente "2" el número de variables a estudiar; la siguiente tabla muestra la matriz planteada para el orden de las evaluaciones:

Tabla 5*Matriz de prueba*

Orden aleatorio	Orden Corrida	Dosificación	Tiempo de agitación
		kg/m ³	min
5	1	2	30
11	2	8	15
12	3	5	15
6	4	2	40
20	5	8	40
8	6	3	40
19	7	8	30
17	8	3	20
18	9	3	15
30	10	2	20
9	11	2	15
7	12	5	20
27	13	8	20
22	14	3	30
29	15	5	30
16	16	5	40
10	17	2	30
23	18	8	15
21	19	5	15
31	20	2	40
14	21	8	40
28	22	3	40
13	23	8	30
3	24	3	20
2	25	3	15
24	26	2	20
25	27	2	15
1	28	5	20
15	29	8	20
26	30	3	30
4	31	5	30
32	32	5	40

3.5.2. Medición de tensión interfacial IFT

Los valores obtenidos de tensión interfacial en cada una de las muestras se analizaron utilizando el software estadístico Minitab versión 19, los resultados serán detallados a profundidad en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. RESULTADOS

4.1.1. Aplicación DOE factorial completo

4.1.1.1. Interacción de variables

El diseño factorial completo utilizado permite el análisis de posibles interacciones entre las variables predictoras al evaluarlas en todos los niveles para ser representadas dentro del modelo matemático que predecirá el nivel de IFT obtenido, la información de los factores de entrada queda de acuerdo a la siguiente tabla:

Tabla 6

Información del factor

Factor	Niveles	Valores
Dosificación	4	2; 3; 5; 8
Tiempo de agitación	4	15; 20; 30; 40

Se presenta en la siguiente tabla los valores obtenidos en cada una de las evaluaciones realizadas:

Tabla 7*Resultados obtenidos del diseño experimental*

Orden corrida	Dosificación kg/m ³	Tiempo de agitación min	IFT mN/m
1	2	30	24,10
2	8	15	24,90
3	5	15	25,01
4	2	40	22,85
5	8	40	22,04
6	3	40	22,96
7	8	30	24,08
8	3	20	23,75
9	3	15	24,05
10	2	20	24,26
11	2	15	23,36
12	5	20	23,86
13	8	20	24,14
14	3	30	23,50
15	5	30	23,59
16	5	40	22,86
17	2	30	23,10
18	8	15	23,31
19	5	15	23,77
20	2	40	22,65
21	8	40	22,46
22	3	40	22,84
23	8	30	23,51
24	3	20	23,40
25	3	15	23,15
26	2	20	23,77
27	2	15	23,02
28	5	20	23,91
29	8	20	24,32
30	3	30	23,58
31	5	30	24,18
32	5	40	23,04

La posible interacción de las variables predictoras queda descartada según el análisis de varianza realizado a los resultados obtenidos en cada una de las evaluaciones, en la siguiente tabla el valor p correspondiente a la interacción “dosificación * tiempo de agitación” presenta un valor no significativo de 0,46 siendo este mayor a 0,05 ($\alpha=0,05$) por lo que la interacción debe ser descartada de la ecuación matemática.

Tabla 8

Análisis de varianza de resultados obtenidos

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	15	10,45	0,70	3,04	0,02
Lineal	6	8,33	1,39	6,06	0,00
Dosificación	3	0,81	0,27	1,17	0,35
Tiempo de agitación	3	7,52	2,51	10,94	0,00
Interacciones de 2 términos	9	2,12	0,24	1,03	0,46
Dosificación*tiempo de agitación	9	2,12	0,24	1,03	0,46
Error	16	3,67	0,23		
Total	31	14,11			

La eliminación de un término (interacciones) de la posible ecuación resultante nos obliga a realizar un nuevo análisis de varianza, por lo que, representar el modelo preliminar obtenido carece de sentido, sin embargo, es conveniente analizar los valores obtenidos de la siguiente Tabla, donde

se observa que el coeficiente de determinación R^2 alcanza un valor de 74,02%, si bien es cierto, esto representa un valor bastante aceptable el hecho de que su R^2 predictivo tenga un valor de 0%, confirma el descarte del modelo obtenido, los valores de este análisis quedan representadas de la siguiente manera:

Tabla 9

Resumen del modelo de los resultados obtenidos

S	R^2	R^2 (ajustado)	R^2 (pred)
0,48	74,02%	49,67%	0,00%

Tabla 10*Matriz de prueba*

Orden aleatorio	Orden Corrida	Dosificación	Tiempo de agitación
		kg/m ³	min
5	1	2	30
11	2	8	15
12	3	5	15
6	4	2	40
20	5	8	40
8	6	3	40
19	7	8	30
17	8	3	20
18	9	3	15
30	10	2	20
9	11	2	15
7	12	5	20
27	13	8	20
22	14	3	30
29	15	5	30
16	16	5	40
10	17	2	30
23	18	8	15
21	19	5	15
31	20	2	40
14	21	8	40
28	22	3	40
13	23	8	30
3	24	3	20
2	25	3	15
24	26	2	20
25	27	2	15
1	28	5	20
15	29	8	20
26	30	3	30
4	31	5	30
32	32	5	40

4.1.2. Medición de tensión interfacial IFT

Los valores obtenidos de tensión interfacial en cada una de las muestras fueron analizados utilizando el software estadístico Minitab versión 19, los resultados serán detallados a profundidad en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. RESULTADOS

5.1.1. Aplicación DOE factorial completo

5.1.1.1. Interacción de variables

El diseño factorial completo utilizado permite el análisis de posibles interacciones entre las variables predictoras al evaluarlas en todos los niveles para ser representadas dentro del modelo matemático que predecirá el nivel de IFT obtenido, la información de los factores de entrada queda de acuerdo a la siguiente tabla:

Tabla 11

Información del factor

Factor	Niveles	Valores
Dosificación	4	2; 3; 5; 8
Tiempo de agitación	4	15; 20; 30; 40

Se presenta en la siguiente Tabla los valores obtenidos en cada una de las evaluaciones realizadas:

Tabla 12*Resultados obtenidos del diseño experimental*

Orden corrida	Dosificación kg/m ³	Tiempo de agitación min	IFT mN/m
1	2	30	24,10
2	8	15	24,90
3	5	15	25,01
4	2	40	22,85
5	8	40	22,04
6	3	40	22,96
7	8	30	24,08
8	3	20	23,75
9	3	15	24,05
10	2	20	24,26
11	2	15	23,36
12	5	20	23,86
13	8	20	24,14
14	3	30	23,50
15	5	30	23,59
16	5	40	22,86
17	2	30	23,10
18	8	15	23,31
19	5	15	23,77
20	2	40	22,65
21	8	40	22,46
22	3	40	22,84
23	8	30	23,51
24	3	20	23,40
25	3	15	23,15
26	2	20	23,77
27	2	15	23,02
28	5	20	23,91
29	8	20	24,32
30	3	30	23,58
31	5	30	24,18
32	5	40	23,04

La posible interacción de las variables predictoras queda descartada según el análisis de varianza realizado a los resultados obtenidos en cada una de las evaluaciones, en la siguiente tabla el valor p correspondiente a la interacción “dosificación * tiempo de agitación” presenta un valor no significativo de 0,46 siendo este mayor a 0,05 ($\alpha=0,05$) por lo que la interacción debe ser descartada de la ecuación matemática.

Tabla 13

Análisis de varianza de resultados obtenidos

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	15	10,45	0,70	3,04	0,02
Lineal	6	8,33	1,39	6,06	0,00
Dosificación	3	0,81	0,27	1,17	0,35
Tiempo de agitación	3	7,52	2,51	10,94	0,00
Interacciones de 2 términos	9	2,12	0,24	1,03	0,46
Dosificación*tiempo de agitación	9	2,12	0,24	1,03	0,46
Error	16	3,67	0,23		
Total	31	14,11			

La eliminación de un término (interacciones) de la posible ecuación resultante nos obliga a realizar un nuevo análisis de varianza por lo que representar el modelo preliminar obtenido carece de sentido, sin embargo, es conveniente analizar los valores obtenidos de la siguiente Tabla, donde

se observa que el coeficiente de determinación R^2 alcanza un valor de 74,02%, si bien es cierto, esto representa un valor bastante aceptable el hecho de que su R^2 predictivo tenga un valor de 0%, confirma el descarte del modelo obtenido, los valores de este análisis quedan representadas de la siguiente manera:

Tabla 14

Resumen del modelo de los resultados obtenidos

S	R^2	R^2 (ajustado)	R^2 (pred)
0,48	74,02%	49,67%	0,00%

5.1.1.2. Análisis de varianza sin interacciones

El descarte realizado en el paso anterior permite transferir los grados de libertad utilizados en la interacción hacia el análisis del error, haciendo un total de 25 grados de libertad que permite obtener un mejor modelo predictivo frente a los 16 grados utilizados anteriormente.

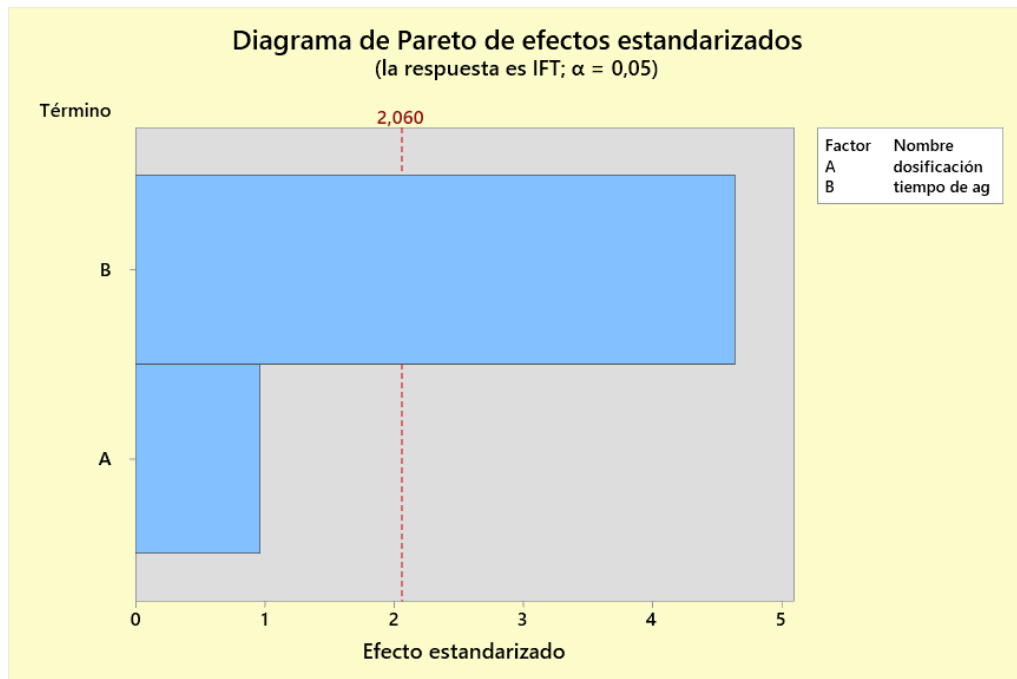
Tabla 15*Análisis de Varianza sin interacciones*

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	6	8,33	1,39	6	0,00
Lineal	6	8,33	1,39	6	0,00
Dosificación	3	0,81	0,27	1,16	0,34
Tiempo de agitación	3	7,52	2,51	10,84	0,00
Error	25	5,78	0,23		
Falta de ajuste	9	2,12	0,24	1,03	0,46
Error puro	16	3,67	0,23		
Total	31	14,11			

De la tabla anterior se desprende, la significancia alta tanto del modelo matemático lineal, así como el de la agitación al presentar ambos valores menores a 0,05, esta última afirmación queda corroborada según el diagrama de Pareto representada en la siguiente Figura:

Figura 19

Diagrama de Pareto



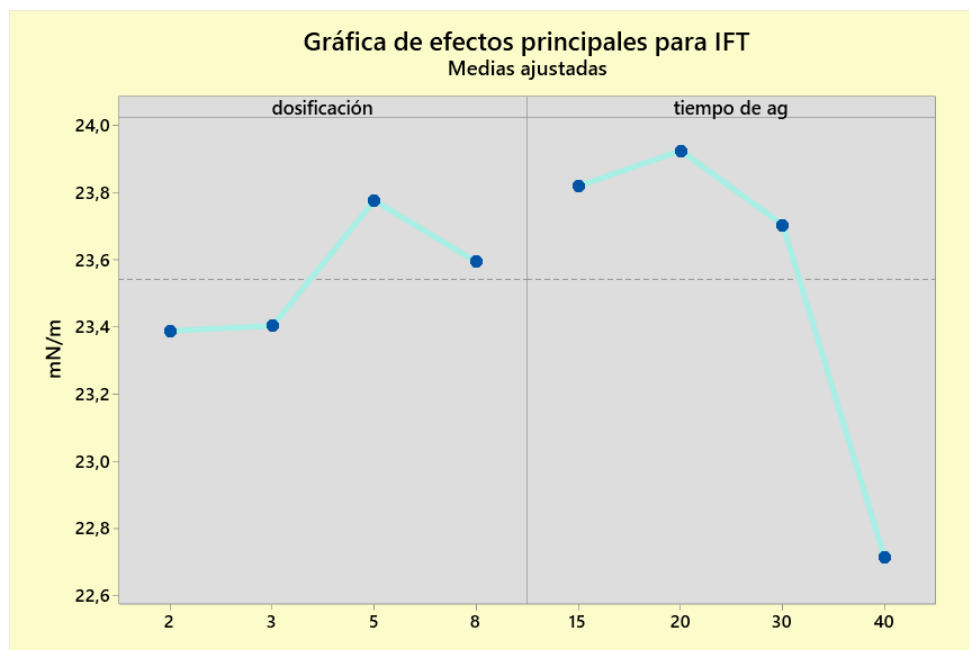
Nota: Diagrama de Pareto donde nos muestra que el gráfico indica solo a la agitación como variable con mayor grado de significancia.

5.1.1.3. Relación de efectos principales

Para entender de manera adecuada el efecto de las variables de entrada y salida, conviene establecer la relación existente (directa o inversa) entre predictores y respuesta, en este caso entre los niveles de tiempo de agitación y dosificación con el IFT alcanzado.

Figura 20

Efectos de variables



Nota: Dosificación de 5 kg/m³ y 20 minutos alcanzan mayor IFT.

La interpretación de la siguiente figura ayudará con este propósito:

- Dosificación: el incremento entre los niveles 2 y 3 no representa una variación significativa, sin embargo, para el nivel 5 si se aprecia un incremento sustancial de IFT alcanzado, pasado este nivel hay un decremento muy notorio,
- Tiempo de agitación: se alcanza un incremento máximo de IFT entre los niveles 15 y 20 a partir del cual es muy notorio la relación

inversa entre los niveles posteriores, siendo la variación negativa más amplia para el nivel más alto de tiempo de agitación.

5.1.1.4. Valores óptimos

Considerando que es muy deseable alcanzar valores altos de IFT, es decir que los niveles óptimos de las variables predictoras deben estar orientadas a alcanzar la mayor cantidad posible de IFT en las soluciones evaluadas, se realiza el análisis con la herramienta de optimización de respuesta del Minitab19 teniendo en cuenta la maximización de los valores de la respuesta, los parámetros de optimización quedan detallados en la siguiente Tabla:

Tabla 16

Parámetros de optimización

Respuesta	Meta	Inferior	Objetivo
IFT	Máximo	22,04	25,01

Los valores óptimos obtenidos son presentados en la siguiente tabla:

Tabla 17

Valores óptimos propuestos

Solución	Dosificación	Tiempo de agitación	IFT Ajuste	Deseabilidad compuesta
1	5	20	24,16	0,71

Tabla 18*Predicción de respuesta múltiple*

Variable	Valor de configuración
dosificación	5
tiempo de agitación	20

Respuesta	Ajuste	EE de ajuste	IC de 95%	IP de 95%
IFT	24,16	0,23	(23,69; 24,63)	(23,07; 25,26)

El análisis propuesto por el software presenta solo una solución posible para alcanzar el objetivo deseable, el IFT de ajuste presenta un valor de 24,16 mN/m muy cercano al valor máximo alcanzado de 25,01 mN/m en el desarrollo de las pruebas, con un error de estimación de 0,23 por lo que, la estimación es aceptable, en cuanto al valor de deseabilidad compuesta de 0,71 indica que la optimización propuesta es aceptable al ser un valor más cercano a 1 que a 0, donde uno representa una situación ideal mientras que cero indica que las respuestas están fuera de los límites aceptables.

5.1.2. Modelamiento matemático

Los resultados anteriores permitieron determinar los niveles óptimos tanto en la dosificación de arcilla como en el tiempo de agitación, estos valores son aplicados en pruebas complementarias a fin de obtener un modelo matemático que estime de manera adecuada el valor alcanzado de IFT después del tratamiento con arcilla,

Se aplica la técnica de regresión lineal a las siguientes variables de entrada:

- Dosificación
- Tiempo de agitación
- IFT inicial

Para las variables dosificación de arcilla y tiempo de agitación, los valores se mantuvieron constantes, principalmente por ser valores reales de operación donde por lo general son valores que no presentan variación por indicación, en este caso en específico, por el área de metalurgia, por la razón expuesta no serán considerados en el análisis de la regresión lineal

La siguiente tabla presenta los valores recolectados en diferentes fechas después de la implementación de la dosificación y tiempo propuestos, así como los valores de tensión interfacial antes y después del tratamiento con arcilla.

Tabla 19*Mediciones de IFT en el tratamiento del orgánico*

Nº	Tiempo de agitación	Dosificación	IFT org. inicial	IFT org. final
	min	kg/m ³	mN/m	mN/m
1	20	5	24,64	28,83
2	20	5	23,93	28,48
3	20	5	24,52	29,65
4	20	5	23,63	27,80
5	20	5	24,21	29,20
6	20	5	23,99	28,80
7	20	5	23,54	28,00
8	20	5	23,78	28,09
9	20	5	24,08	28,60
10	20	5	24,77	29,30
11	20	5	24,19	29,16
12	20	5	23,68	28,29
13	20	5	24,07	29,16
14	20	5	24,23	29,21
15	20	5	23,08	26,67
16	20	5	24,52	29,15
17	20	5	24,76	29,08
18	20	5	24,52	29,18
19	20	5	24,52	29,03
20	20	5	24,30	29,08
21	20	5	22,03	24,20
22	20	5	22,46	25,32
23	20	5	23,45	27,25
24	20	5	23,08	25,62
25	20	5	23,60	26,67
26	20	5	23,41	25,63
27	20	5	24,01	28,64
28	20	5	23,28	26,28
29	20	5	22,83	24,69
30	20	5	22,70	24,95
31	20	5	22,75	24,70
32	20	5	22,58	24,50
33	20	5	22,40	24,30
34	20	5	22,70	24,75
35	20	5	22,50	24,65

5.1.2.1. Correlación de datos

El análisis de la correlación de Pearson efectuada a las 35 filas de la Tabla 19 presenta el siguiente resultado con significancia de 0,05:

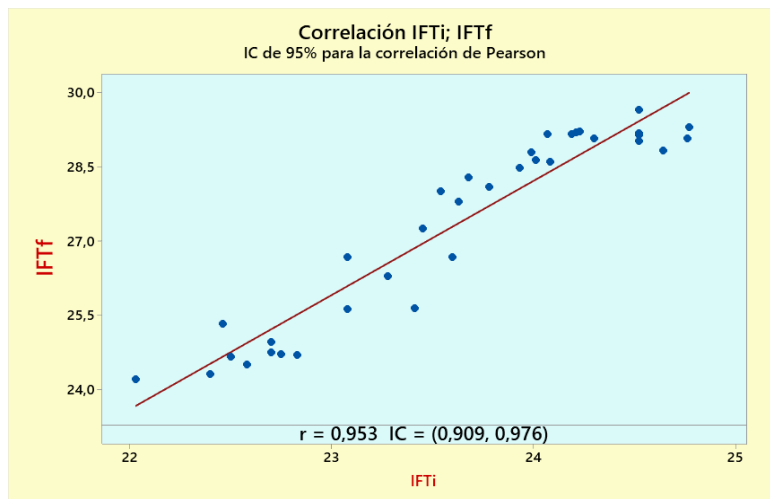
Tabla 20

Correlaciones obtenidas

Correlaciones	IFT ORG. INICIAL
IFT ORG. FINAL	0,953

Figura 21

Correlación IFT org. inicial vs IFT org. final



Nota: El valor de 0,953 indica alta correlación directa.

El valor obtenido de 0.953 en el análisis correlativo determina la alta correlación directa entre las dos variables.

5.1.2.2. Ecuación de regresión

La tabla muestra 35 mediciones tomadas en diferentes fechas, a partir de las cuales se establece el análisis para la determinación del modelo matemático predictor inicial. La regresión realizada indica los siguientes resultados:

Tabla 21

Análisis de varianza de modelo inicial

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Regresión	1	111,06	111,06	329,65	0,00
IFT ORG. INICIAL	1	111,06	111,06	329,65	0,00
Error	33	11,12	0,34		
Falta de ajuste	28	10,32	0,37	2,32	0,18
Error puro	5	0,80	0,16		
Total	34	122,18			

Es apreciable que el p-value de la regresión muestra un valor significativo, y por el contrario, el p-value alto del error representa un valor que indica que los errores que pudieron haberse generado durante el proceso de medición no deben tomarse en consideración.

Ecuación de regresión inicial:

$$\text{IFT ORG. FINAL} = -27,26 + 2,31 \text{ IFT ORG. INICIAL}$$

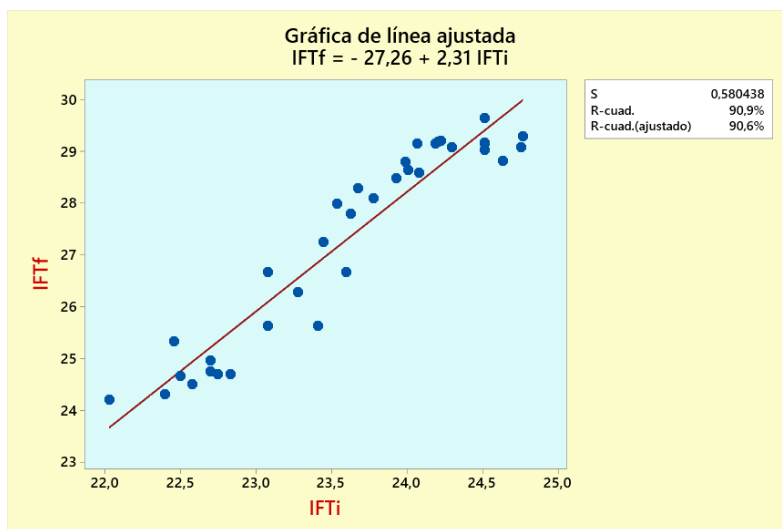
Tabla 22

Resumen del modelo inicial

S	R ²	R ² ajustado	R ² pred
0,58	90,90%	90,62%	89,79%

Figura 22

Línea ajustada de regresión inicial



Nota: Según el valor del coeficiente de determinación ajustado, los datos presentan un ajuste bastante aceptable

El coeficiente de determinación R² presenta un valor aceptable, sin embargo, mediante la eliminación de los valores ajustados que presentan

mayor residuo estandarizado (inferior y superior a 2) podemos mejorar este valor. Indicamos el valor residual estandarizado fuera de los rangos $<-2;2>$ en la Tabla 23 para su posterior eliminación.

Tabla 23*Valores obtenidos de regresión inicial*

Nº	IFT ORG. INICIAL	IFT ORG. FINAL	AJUSTES	RESID	RESIDEST
1	24,64	28,83	29,70	-0,87	-1,55
2	23,93	28,48	28,05	0,43	0,75
3	24,52	29,65	29,42	0,23	0,41
4	23,63	27,80	27,36	0,44	0,77
5	24,21	29,20	28,70	0,50	0,88
6	23,99	28,80	28,19	0,61	1,06
7	23,54	28,00	27,15	0,85	1,48
8	23,78	28,09	27,71	0,38	0,67
9	24,08	28,60	28,40	0,20	0,35
10	24,77	29,30	30,00	-0,70	-1,26
11	24,19	29,16	28,66	0,50	0,89
12	23,68	28,29	27,48	0,81	1,42
13	24,07	29,16	28,38	0,78	1,37
14	24,23	29,21	28,75	0,46	0,82
15	23,08	26,67	26,09	0,58	1,02
16	24,52	29,15	29,42	-0,27	-0,48
17	24,76	29,08	29,97	-0,89	-1,61
18	24,52	29,18	29,42	-0,24	-0,42
19	24,52	29,03	29,42	-0,39	-0,69
20	24,30	29,08	28,91	0,17	0,30
21	22,03	24,20	23,66	0,54	1,00
22	22,46	25,32	24,66	0,66	1,20
23	23,45	27,25	26,94	0,31	0,53
24	23,08	25,62	26,09	-0,47	-0,83
25	23,60	26,67	27,29	-0,62	-1,09
26	23,41	25,63	26,85	-1,22	-2,14
27	24,01	28,64	28,24	0,40	0,70
28	23,28	26,28	26,55	-0,27	-0,48
29	22,83	24,69	25,51	-0,82	-1,46
30	22,70	24,95	25,21	-0,26	-0,47
31	22,75	24,70	25,33	-0,63	-1,12
32	22,58	24,50	24,93	-0,43	-0,78
33	22,40	24,30	24,52	-0,22	-0,40
34	22,70	24,75	25,21	-0,46	-0,82
35	22,50	24,65	24,75	-0,10	-0,18

El análisis posterior a la eliminación del valor residual más alto, permite alcanzar un mayor ajuste con 34 elementos analizados, se detalla los nuevos valores obtenidos:

Ecuación de regresión mejorada:

$$\text{IFT ORG. FINAL} = -26,92 + 2,299 \text{ IFT ORG. INICIAL}$$

[7]

Tabla 24

Resumen del modelo mejorado

S	R ²	R ² ajustado	R ² pred
0,55	91,96%	91,71%	90,88%

Tabla 25

Análisis de varianza de modelo mejorado

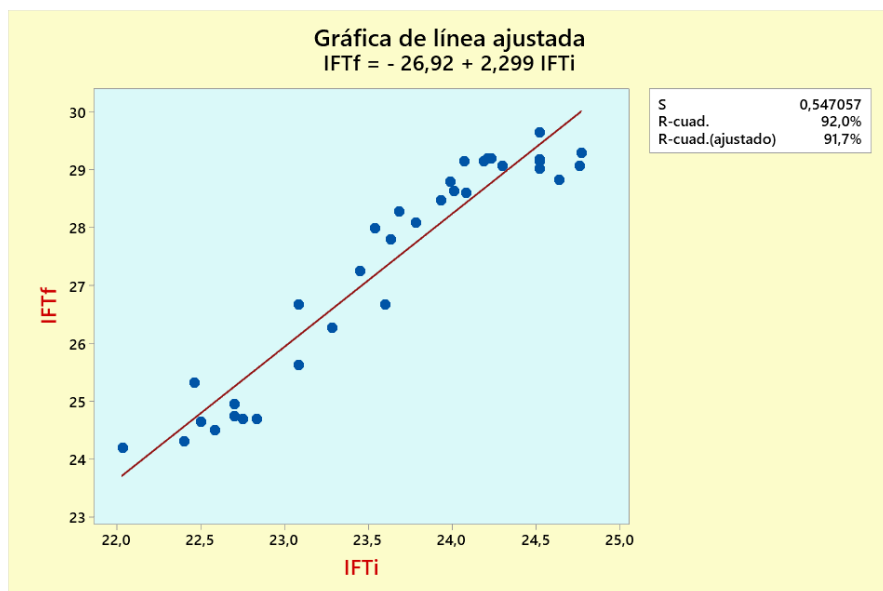
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Regresión	1	109.59	109.59	366.20	0.00
IFT ORG. INICIAL	1	109.59	109.59	366.20	0.00
Error	32	9.58	0.30		
Falta de ajuste	27	8.78	0.33	2.05	0.22
Error puro	5	0.80	0.16		
Total	33	119.17			

El nuevo modelo presenta un R² superior, así mismo el coeficiente de determinación predictor también presenta un valor superior al obtenido

del modelo anterior con lo cual aseguraremos valores más ajustados al momento de predecir los resultados.

Figura 23

Línea ajustada de regresión final



Nota: Después de eliminar la fila con residual más alto, se obtiene coeficientes de determinación más altos.

5.1.2.3. Validación de datos

A fin de corroborar si el modelo matemático mejorado permitirá estimar de manera eficiente los valores de tensión interfacial obtenidos después del tratamiento de orgánico con arcilla, contrastamos los valores

estimados o ajustados frente a 15 valores nuevos, estos valores fueron tomados en fechas posteriores al modelamiento estimado.

La siguiente tabla presenta los nuevos valores de IFT medidos antes y después del tratamiento y los valores ajustados según el modelo matemático obtenido:

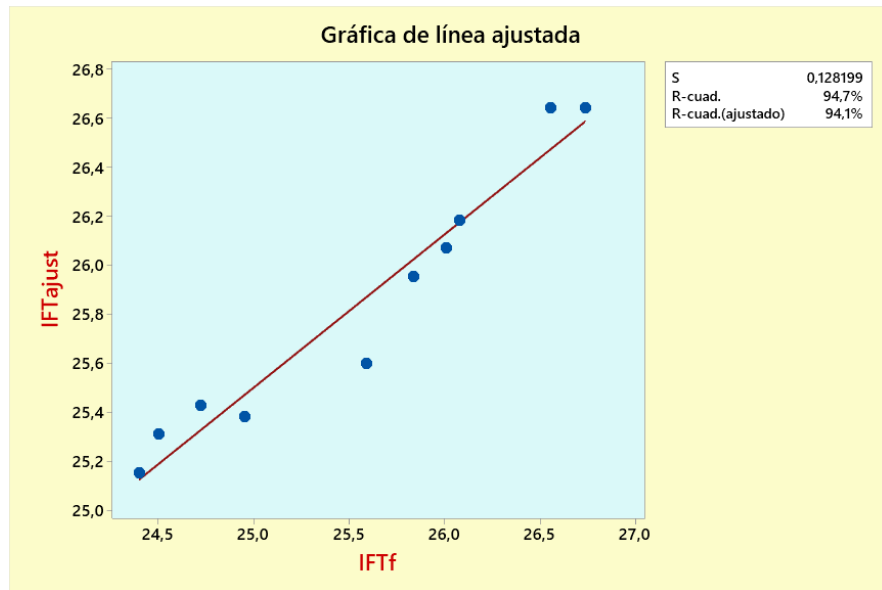
Tabla 26

Valores para validación de datos

IFT _i	IFT _f	IFT _{ajust}
23.10	25.00	26.19
22.65	24.40	25.15
22.75	24.45	25.38
23.30	25.10	26.65
23.05	24.77	26.07
23.10	24.98	26.19
23.00	25.34	25.96
23.30	25.30	26.65
22.85	24.71	25.60
22.72	24.97	25.31
22.77	24.72	25.43

Figura 24

Ajuste de validación de datos



Nota: El valor del coeficiente de determinación obtenido, indica buena aproximación entre los valores reales y ajustado.

5.2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

De los resultados obtenidos en el diseño factorial, se resume lo siguiente:

- El diseño factorial completo utilizado determinó los parámetros óptimos de consumo de arcilla y agitación, los valores obtenidos nos permiten discernir a la agitación como principal variable en la obtención de un IFT mejorado.

En lo concerniente a los valores obtenidos en el proceso de obtención del modelo matemático, se expone lo siguiente:

- El valor obtenido de 0,953 indica la existencia de una buena correlación entre los valores de predicción y sus correspondientes valores ajustados, según el método de correlación de Pearson, valores cercanos a 1 y/o -1 presentan una correlación ideal por lo que el valor obtenido asegura que la modelación sobre los valores presentados es posible, adicionalmente según la distribución de los datos presentados es observable que estos se ajustan a un modelo lineal.
- La eliminación de una medición de las 35 presentadas inicialmente permitió obtener un mejor modelo matemático en términos de coeficiente de determinación y coeficiente de determinación de predicción, siendo estos 91,96% y 90,88% respectivamente, el análisis de varianza muestra que el término de regresión independiente o predictor tiene valor de significancia alto y que por el contrario la falta de ajuste en la regresión final al presentar un “valor p” superior a 0,05 no presenta significancia estadística por lo que el error generado en los valores de estimación pueden ser obviados.

- El coeficiente de determinación alcanzado de 94,69% en la validación de datos indica que el modelo matemático propuesto tiene buen potencial de predicción.

CONCLUSIONES

1. Se determinó a la agitación como variable con mayor significancia estadística en el tratamiento de crudo. Si bien es cierto que el tiempo de agitación tiene mayor significancia estadística en relación a la dosificación para el nivel de IFT generado, esto solo deber ser considerado como una cuestión informativa puesto que operativamente ambas variables son importantes para el correcto tratamiento de orgánico, por un lado, el tiempo de agitación asegura el contacto entre la arcilla y el orgánico a tratar mientras que la dosificación de la arcilla asegura la cantidad necesaria para asegurar la remoción de elementos tensoactivos.
2. En cuanto a los valores óptimos para el tratamiento regenerativo del orgánico de planta, los resultados obtenidos del diseño experimental aplicado determinaron, tanto para la dosificación de arcilla y tiempo de agitación, valores de 5 kg/m³ y 20 minutos respectivamente.
3. El modelo matemático más adecuado para la predicción de la tensión interfacial en el tratamiento regenerativo de las propiedades físicas y químicas del orgánico es:

$$\text{IFT ORG. FINAL} = -26,92 + 2,299 \text{ IFT ORG. INICIAL}$$

4. Los valores estimados del modelo matemático hallado en el presente trabajo han sido validados de forma exitosa con la comparación de los datos medidos en campo, el modelo presenta un valor bastante aceptable de $R^2 = 94,69\%$ frente a los datos mencionados, con lo que se puede concluir que su implementación reducirá considerablemente el tiempo y recursos necesarios para su medición en el laboratorio.

RECOMENDACIONES

1. Las condiciones cambiantes propias de un sistema dinámico como es el caso de la extracción por solventes, conminan a realizar evaluaciones periódicas de los parámetros aplicados en los diferentes procedimientos, para el caso específico del tratamiento de orgánico, de la presente evaluación se desprenden resultados y conclusiones obtenidas bajo las condiciones actuales de planta. Por lo explicado, es recomendable realizar una nueva evaluación si las condiciones operativas sufren alteraciones críticas como el cambio de reactivos, parámetros de operación entre otros.
2. La determinación del modelo matemático propuesto, demostró ser capaz de predecir los niveles de tensión interfacial alcanzados después del tratamiento; sin embargo, los límites establecidos para la regresión aplicadas fueron de tensión interfacial inicial entre 22,03 mN/m y 24,77 mN/m, que son valores típicos de tensión interfacial en planta, por lo comentado, se deja abierta la posibilidad de poder generar un modelo matemático con un rango de evaluación más amplio con el que se pueda predecir de manera más adecuada valores que excedan a los antes mencionados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barnard, K. R., & Kelly, N. J. (2017). Effect of long term exposure of aliphatic ELIXORE 205 diluent to acidic and oxidising conditions on copper extraction. *Hydrometallurgy*, 169, 362–371.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.02.025>
- Barnard, K. R., & Urbani, M. D. (2007). The effect of organic acids on LIX®63 stability under harsh strip conditions and isolation of a diketone degradation product. *Hydrometallurgy*, 89(1–2), 40–51.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.05.005>
- Bertoni, J. (2018). *Pruebas de lixiviación en columnas de mineral oxidado Doña Elba, Compañía Minera Las Cenizas Taltal*.
- Bobadilla, R., Pérez, A., Gautier, V., Jordan, H., & Parada, P. (2017). Primary copper sulfides bioleaching vs. chloride leaching: Advantages and drawbacks. *Hydrometallurgy*, 168, 26–31.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.08.008>
- Codelco. (2019). Lixiviación “el riego.” *Codelcoeduca.Cl*, 1–27.
https://www.codelcoeduca.cl/codelcoeduca/site/artic/20190109/asocfile/20190109005316/lixivacion_media_t_cnico_080119.pdf
- Free, M. (2013). *Hydrometallurgy Fundamentals and Applications*. In *Wiley* (Vol. 30).

Hernández, P. (2013). *Estudio del equilibrio sólido-líquido de sistemas acuosos de minerales de cobre con agua de mar, aplicado a procesos de lixiviación.*

Hernandez, P. C. (2013). *Estudio del Equilibrio Sólido-Líquido de Sistemas Acuosos de Minerales de Cobre en Agua de Mar, aplicados a Procesos de Lixiviación.*

https://intranetua.uantof.cl/docs/carreras/tesis_pia_hernandez.pdf

Huaco, M. (2017). *Evaluación del porcentaje de disolución de oro en la lixiviación con sandiós mediante diseños experimentales* (Vol. 87, Issue 1,2). Universidad Nacional de San Agustín.

Ipinza, J. (2013). Experiencias de uso de agua de mar en hidrometalurgia. *Medmin.*

Khairul, M., Shah, K., Doroodchi, E., Azizian, R., & Moghtaderi, B. (2016). Effects of surfactant on stability and thermo-physical properties of metal oxide nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 98, 778–787. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.03.079>

Kishiko, R., & Nheta, W. (2022). Regeneration of Degraded Extractant by Sodium Hydroxide Activated Clay and Evaluation of Its Performances in Copper Solvent Extraction. *Proceedings of the World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering.* <https://doi.org/10.11159/mmme22.118>

- Li, G., Wang, C., Zhong, S., Xie, H., & Chen, H. (2019). Identification and regeneration of degradation products from phenolic hydroxyoxime-based extractant in long-term copper solvent extraction plant. *Hydrometallurgy*, 183, 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.11.008>
- Líbano, E., Visconte, L., & Pacheco, É. (2012). Propiedades Térmicas de Compósitos de Polipropileno e Bentonita Organofílica. *Polímeros*, 22(5), 430–435. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000063>
- Liu, J. S., Lan, Z. Y., Qiu, G. Z., & Wang, D. Z. (2002). Mechanism of crud formation in copper solvent extraction. *Journal of Central South University of Technology (English Edition)*, 9(3), 169–172. <https://doi.org/10.1007/s11771-002-0020-4>
- Morral, F., E. M. (2021). *Metalurgia tomo I* (Reverte). www.reverte.com
- Muñoz, L. (2017). *Barra intercelda equipotencial de conectores reemplazables para el proceso de electro-obtención de cobre por*. Universidad de Concepción.
- Rydberg, Jan ; Cox, Michael; Musikas, Claude; Choppin, G. (2020). *Solvent Extraction Principles and Practice* (2nd ed.). CRC Press.
- Rydberg, J., Cox, M., Musikas, C., & Choppin, G. R. (2004). Solvent extraction principles and practice, revised and expanded. In *Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded*.

<https://doi.org/10.1201/9780203021460>

Salinas, R. (2015). *Investigación de la fase orgánica en una planta de extracción por solventes del sur.*

Sánchez, R. (2018). *Estudio del efecto del ion cloruro en la extracción por solventes de cobre utilizando el extractante ACORGA M5910.* Universidad de Concepción.

Shakibania, S., Mahmoudi, A., Mokmeli, M., & Rashchi, F. (2020). The effect of the chloride ion on chemical degradation of LIX 984N extractant. *Minerals Engineering*, 159(June), 106628. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106628>

Soto, J., & Solís, R. (2012). *Caracterización y optimización de parámetros de Sx/ew para la obtención de cobre electrolítico a nivel laboratorio.* Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Taute, J. J., & Archer, S. J. (2018). Techno-economic evaluation of BASF's new high-temperature solvent extraction reagent. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 118(11), 1185–1193. <https://doi.org/10.17159/2411-9717/2018/v118n11a9>

Tremolada, J. (2011). Caracterización, influencia y tratamiento de arcillas en procesos de cianuración en pilas. *Universidad de Oviedo.*

Venegas, J. A. (2019). *Evaluación de la eficiencia de tratamiento de arcilla del orgánico contaminado utilizando acorga cb 1000 como ayuda para*

el filtrado en una Planta Lesde. Universidad Nacional de San Agustín.

Werlinger, F. (2020). Síntesis y evaluación de compuestos del tipo iminofenol aplicados en el proceso de extracción por solvente para la recuperación de metales divalentes en medios ácidos. In *Pontificia Universidad Católica de Valparaíso*.

Whewell, R. J., Foakes, H. J., & Hughes, M. A. (1981). Degradation in hydroxyoxime solvent extraction systems. *Hydrometallurgy*, 7(1–2), 7–26. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(81\)90010-4](https://doi.org/10.1016/0304-386X(81)90010-4)

Yang, M. (2016). Regeneration of a binary mixture of Cyanex 272 and Alamine 336 for the solvent extraction of rare earths elements by treatment with sodium hydroxide solution. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 411–416. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.03.055>

ANEXOS

Anexo 01: Principales puntos del procedimiento de medición de IFT

Pesado de arcilla



Filtrado con papel 1PS para separar el acuoso del orgánico.



Inicio de contacto arcilla-orgánico, medición del tiempo de



Agitación

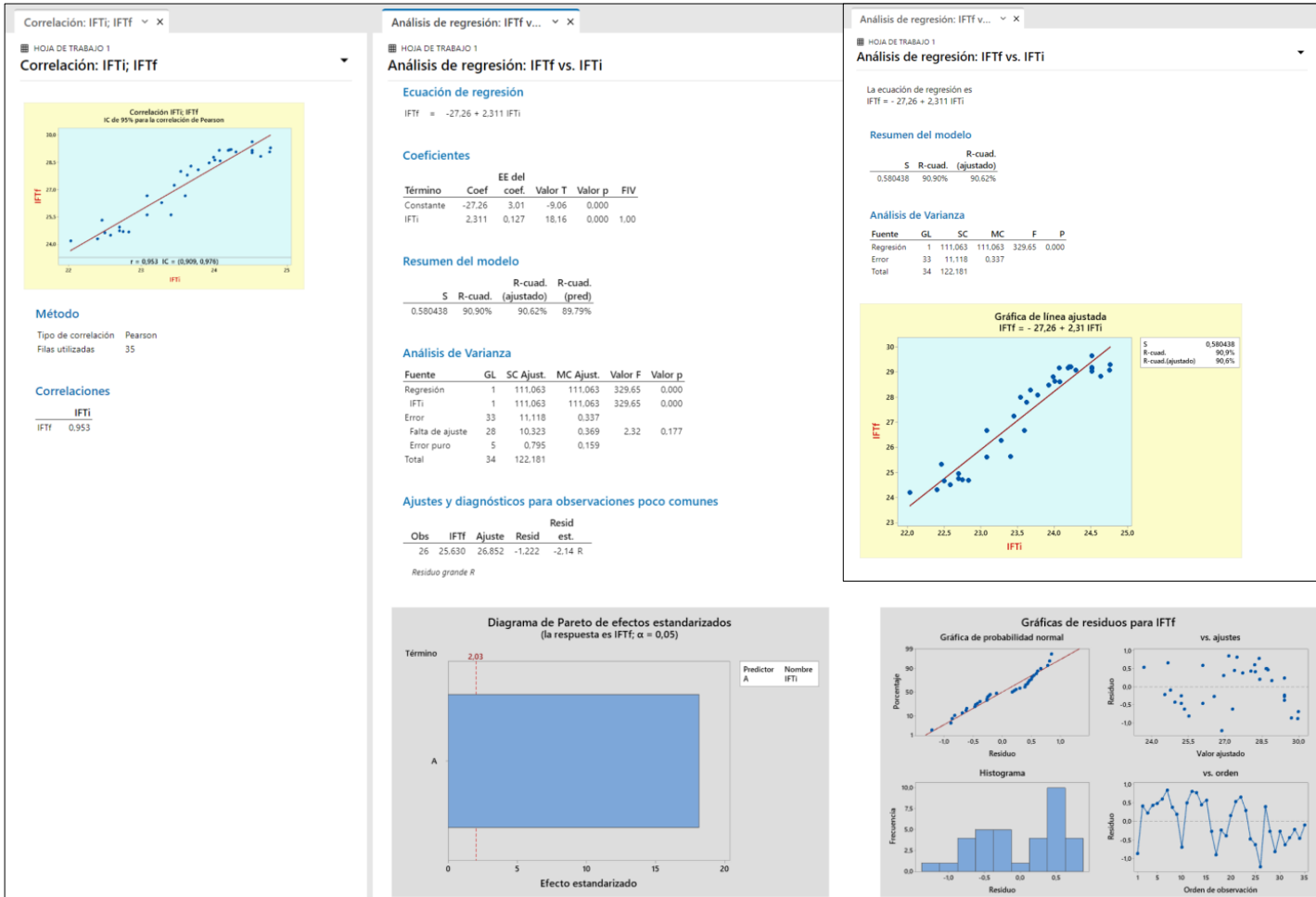
Separación de la arcilla del orgánico



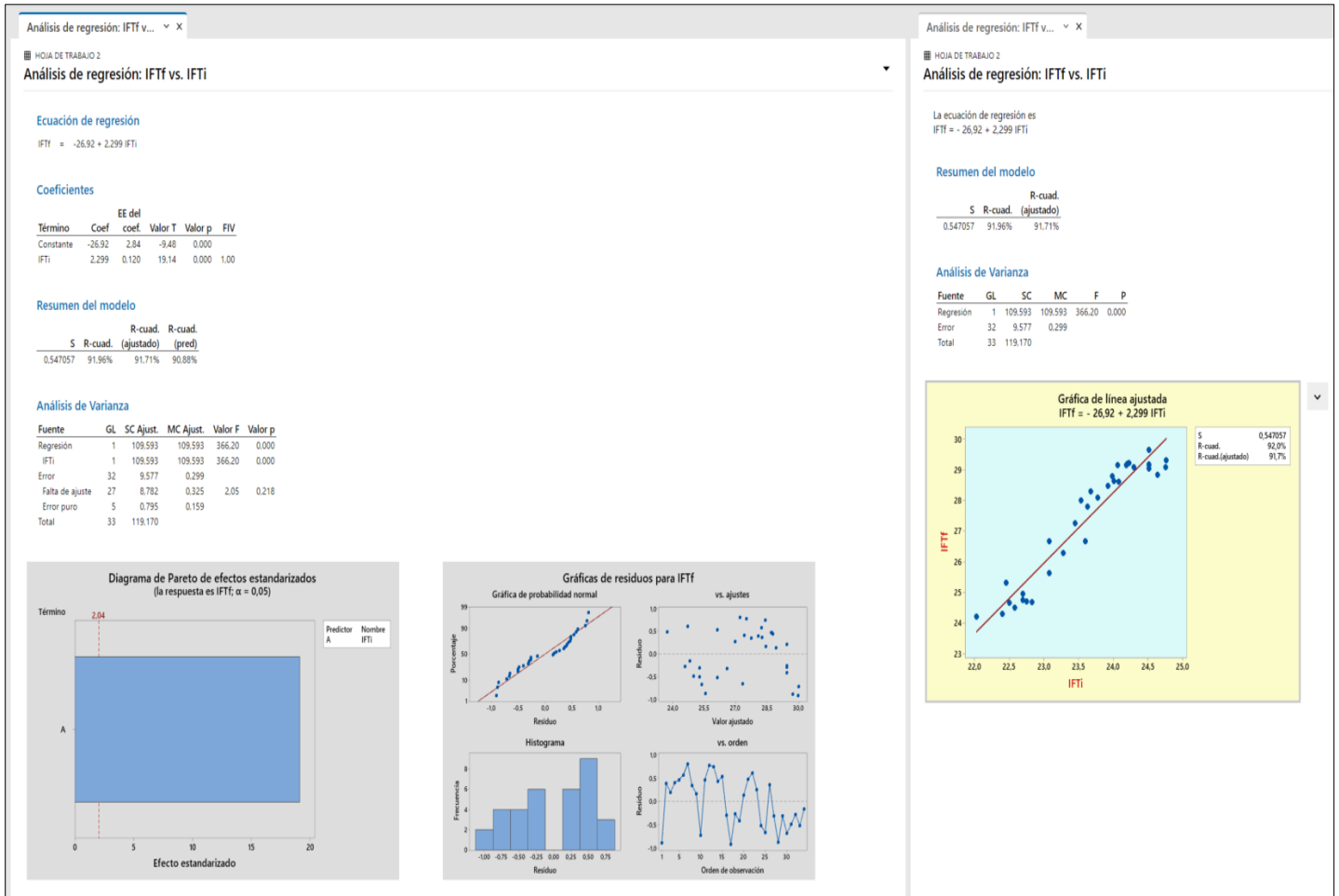
Medición de la tensión interfacial del orgánico



Anexo 02: Resultados obtenidos en Minitab regresión inicial



Anexo 03: Resultados obtenidos en Minitab regresión final



Anexo 4: Resultados en Minitab de validación de datos

