
Trabajo De Investigación Para Disminuir La Concentración De Plomo Y Azufre En Los Cátodos De Cobre Electro Obtenidos Empleando Un Electrolito Sintético



Tesis presentada por el bachiller:

Martin Armando Acosta Aguilar
Para optar el Titulo Profesional de Ingeniero Químico
Escuela Profesional de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería de Procesos
Universidad Nacional de San Agustín

Arequipa-Perú
2013

Documento maquetado con TEXIS v.1.0+.

Este documento está preparado para ser imprimido a doble cara.

Trabajo De Investigación Para
Disminuir La Concentración De
Plomo Y Azufre En Los Cátodos
De Cobre Electro Obtenidos
Empleando Un Electrolito Sintético

Tesis presentada por el bachiller:

Martin Armando Acosta Aguilar
Para optar el Titulo Profesional de Ingeniero Químico
TS/2013/07

Versión 1.0+

Escuela Profesional de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería de Procesos
Universidad Nacional de San Agustín

Arequipa-Perú
2013

Copyright © RJ

Presentación

El presente trabajo de investigación pretende ser una contribución a las técnicas de control de calidad aplicadas en la industria minera, en este caso particular en lo que a control de calidad en la obtención de cátodos electro-líticos de cobre de grado a.

El contenido de impurezas en los cátodos de cobre, puede representar para las empresas productoras un fuerte castigo en los precios con el consiguiente perjuicio económico.

Este estudio se desarrolló con el propósito de identificar las variables que tienen mayor incidencia en la producción de cátodos de cobre de alta calidad, específicamente se hizo hincapié en los porcentajes de plomo y azufre que son las impurezas relevantes en la discriminación de cátodos de alta calidad, considerando la Norma L.M.E. (London Metal Exchange), que rige el mercado del cobre.

Los resultados obtenidos ofrecen un importante referente para orientar futuras acciones de mejoramiento de la calidad.

Agradecimientos

CON INMENSO CARIÑO:

A LA ABNEGACIÓN, CONFIANZA Y CONSTANTE SACRIFICIO DE MI MADRE ELIZABETH AGUILAR GALLARDO Y MI PADRE ARMANDO ACOSTA SUCLUPE.

AL EJEMPLO, ENTUSIASMO Y CONSEJOS DE MIS PADRES.

QUIENES ME GUIARON EN EL CAMINO DEL BIEN Y HABER HECHO POSIBLE LA CULMINACIÓN DE MI CARRERA PROFESIONAL. A MIS HERMANO FABIAN ENMANUEL ACOSTA AGUILAR POR SU CARIÑO Y COMPRENSIÓN.

Resumen

El contenido de impurezas en los cátodos de cobre, puede representar para las empresas productoras un fuerte castigo en los precios con el consiguiente perjuicio económico.

Para el control de dichas impurezas, se han desarrollado múltiples técnicas y normativas, sin embargo, las empresas productoras, a pesar de cumplir en gran medida con determinados tipos de controles, no pueden evitar que se produzcan lotes de baja calidad, los que deben ser detectados oportunamente para tomar las acciones correctivas en el proceso.

Entonces, este estudio se desarrolló con el propósito de identificar las variables que tienen mayor incidencia en la producción de cátodos de cobre de alta calidad, específicamente se hizo hincapié en los porcentajes de plomo y azufre que son las impurezas relevantes en la discriminación de cátodos de alta calidad, considerando la Norma L.M.E (London Metal Exchange), que rige el mercado del cobre.

El experimento fue desarrollado utilizando datos obtenidos a nivel de laboratorio, bajo un enfoque de diseño experimental con dos niveles y con tres factores para el análisis del plomo y de seis factores para el caso del azufre; además se analizara el efecto producido por las interacciones de los mismos en el resultado obtenido en cada experimento.

Los resultados obtenidos ofrecen un importante referente para orientar futuras acciones de mejoramiento de la calidad y productividad así como poder identificar factores metalúrgicos que poseen un fundamento estadístico objetivo y, además, contar con ecuaciones preliminares para estimar porcentajes de impurezas ante eventuales cambios en las condiciones de operación.

Índice

Presentación	v
Agradecimientos	vii
Resumen	ix
1. CONSIDERACIONES GENERALES	1
1.1. ANTECEDENTES	1
1.2. ÁREA QUE SE CIRCUNSCRIBE	2
1.3. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	2
1.3.1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	2
1.3.2. OBJETIVOS	2
1.3.3. HIPÓTESIS	2
1.3.4. JUSTIFICACIÓN	3
1.3.5. ALCANCES DEL ESTUDIO	3
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
2.1. GENERALIDADES DEL COBRE	5
2.1.1. USOS	5
2.1.2. MINERALOGÍA	6
2.1.3. PRODUCCIÓN NACIONAL	7
2.2. EL PROCESAMIENTO DE MINERALES DE COBRE	10
2.3. LIXIVIACIÓN	11
2.3.1. TERMODINÁMICA	12
2.3.2. CINÉTICA	14
2.3.3. TIPOS DE LIXIVIACIÓN	22
2.4. PURIFICACIÓN DE SOLUCIONES: EXTRACCIÓN POR SOLVENTES	35
2.5. ELECTRODEPOSITACIÓN DEL COBRE	39
2.5.1. PRINCIPIOS	39
2.5.2. LEY DE FARADAY	41

2.5.3. ESPECIFICACIONES DE CALIDAD DE LOS CÁ- TODOS	43
2.5.4. MUESTREO Y ANÁLISIS DE IMPUREZAS	44
2.5.5. CERTIFICACIÓN DE CALIDAD	52
2.6. MARCO TEORICO DE DISEÑOS EXPERIMENTALES . .	54
2.6.1. GUÍA PARA EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS . .	55
3. MATERIALES Y MÉTODOS	57
3.1. PRUEBAS EXPERIMENTALES	57
3.1.1. EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS QUÍMICOS	57
3.1.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	58
3.1.3. DETERMINACIÓN DE VARIABLES DE CONTROL	59
3.1.4. CÁLCULOS	60
3.1.5. TRATAMIENTO DE RESULTADOS	62
4. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LA INVESTIGA- CION	73
4.1. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS .	73
4.2. VALIDACIÓN DE LA HIPOTESIS	74
5. CONCLUSIONES	77
6. RECOMENDACIONES	79
BIBLIOGRAFIA	81

Índice de figuras

2.1. Perú-posición de producción minera 2011	8
2.2. Producción de cobre en toneladas por país	8
2.3. Producción y reservas de cobre en el Perú al 2011	9
2.4. Producción de cobre Y cotización 2000-2011	9
2.5. Proceso típico de un sistema de lixiviación	11
2.6. Diagrama Eh-pH del sistema cobre-agua($T=25^{\circ}C$, actividades = 1 ([iones]=1), $P = 1 \text{ atm}$)	13
2.7. Esquema de una reacción de lixiviación con formación de una capa porosa	16
2.8. Modelo de un núcleo sin reaccionar	18
2.9. Velocidad de disolución de óxidos de cobre e ácido sulfúrico . .	18
2.10. Velocidad de disolución del cobre en solución amoniacal . .	19
2.11. Efecto de la temperatura sobre la solubilidad del oxígeno en agua	20
2.12. Efecto de la temperatura y la presión sobre la solubilidad del oxígeno en el agua	21
2.13. Velocidad de disolución de cobre con ácido sulfúrico diluido, mostrando el fenómeno de auto catálisis	22
2.14. Diagrama de flujo para óxidos y sulfuros de baja ley hasta cátodos electro obtenidos	24
2.15. Diagrama De Flujo Para Distintos Tipos De Mineral Y Su Método De Disolución	27
2.16. Ejemplo de botadero	29
2.17. Ejemplo de lixiviación en pila	30
2.18. Configuración normal delixiviación	31
2.19. Reciclaje de solución lixiviante en contracorriente.	31
2.20. Riego por aspersión	33
2.21. Riego por goteo	33
2.22. Métodos de agitación	35
2.23. Planta Extracción Por Solventes En Una Operación De Lixiviación De Cobre	36

2.24. Esquema Cíclico (CONCEPTO De Anillos) Del Proceso Lixiviación-Extracción por Solventes-Electro Obtención de Cu.	37
2.25. Celda electrolítica	41
2.26. Celda galvánica	41
2.27. Tratamiento y análisis de muestras por taladrado o aserrado de cátodos.	53
2.28. Tratamiento y análisis de muestras por punzonado de cátodos.	54
3.1. Análisis de la varianza (anova) para el plomo	62
3.2. Gráfica de pareto para el plomo	64
3.3. Gráfica de efectos para el plomo.	64
3.4. Gráfica de interacciones para el plomo.	65
3.5. Gráfica de superficie de respuesta estimada de Temperatura VS Densidad.	65
3.6. Gráfica de superficie de respuesta estimada de Cobalto VS Densidad.	66
3.7. Análisis de la varianza (anova) para el azufre.	67
3.8. Gráfica de pareto para efectos principales.	68
3.9. Gráfica de pareto para efectos principales y de segundo orden.	69
3.10. Gráficas de superficie de respuesta estimada para el azufre-a. .	69
3.11. Gráficas de superficie de respuesta estimada para el azufre-b. .	70
3.12. Gráficas de superficie de respuesta estimada para el azufre-c. .	70
3.13. Gráficas de contornos de respuesta estimada para el azufre-a. .	71
3.14. Gráficas de contornos de respuesta estimada para el azufre-b. .	71
3.15. Gráficas de contornos de respuesta estimada para el azufre-c. .	72

Índice de Tablas

2.1. Propiedades físicas del cobre	5
2.2. Principales especies minerales	7
2.3. Minerales De Cobre Y Su Disolución En Medio Ácido	26
2.4. Resumen De Diferentes Técnicas De Lixiviación De Minerales	28
2.5. Condiciones de acidez en extractantes para cobre y empleo general	38
2.6. Concentraciones máximas de impurezas en los cátodos de cobre electrolítico (ppm).	44
2.7. Procedimientos de selección, recolección, lavado de cátodos. .	45
2.8. Procedimientos de selección, recolección, lavado de cátodos. .	49
2.9. Procedimientos de análisis químico de las impurezas contenidas	51
2.10. Ventajas y desventajas de las metodologías	51
3.1. Variables dependientes para el plomo	60
3.2. Variables dependientes para el azufre	60
3.3. Experimentos realizados en laboratorio y resultados obtenidos para el plomo	61
3.4. Experimentos realizados en laboratorio y resultados obtenidos para el azufre	62
3.5. Respuesta optimizada	63
3.6. Respuesta optimizada	68
4.1. Respuesta optimizada	74
4.2. Respuesta optimizada	75
4.3. Parámetros óptimos de trabajo para minimizar el contenido de impurezas de azufre y plomo	75

Capítulo 1

CONSIDERACIONES GENERALES

1.1. ANTECEDENTES

El contenido de impurezas en los cátodos de cobre, puede representar para las empresas productoras un fuerte castigo en los precios con el consiguiente perjuicio económico.

Para el control de dichas impurezas, se han desarrollado múltiples técnicas y normativas, sin embargo, las empresas productoras, a pesar de cumplir en gran medida con determinados tipos de controles, no pueden evitar que se produzcan lotes de baja calidad, los que deben ser detectados oportunamente para tomar las acciones correctivas en el proceso. Entonces, este estudio se desarrolló con el propósito de identificar las variables que tienen mayor incidencia en la producción de cátodos de cobre de alta calidad, específicamente se hizo hincapié en los porcentajes de plomo y azufre que son las impurezas relevantes en la discriminación de cátodos de alta calidad, considerando la Norma L.M.E (London Metal Exchange), que rige el mercado del cobre. El experimento fue desarrollado utilizando datos representativos de las condiciones actuales de operación bajo un enfoque de diseño experimental con dos niveles y con tres factores para el análisis del plomo y de seis factores para el caso del azufre. Los resultados obtenidos ofrecen un importante referente para orientar futuras acciones de mejoramiento de la calidad y productividad así como poder identificar factores metalúrgicos que poseen un fundamento estadístico objetivo y, además, contar con ecuaciones preliminares para estimar porcentajes de impurezas ante eventuales cambios en las condiciones de operación.

1.2. ÁREA QUE SE CIRCUNSCRIBE

Ingeniería metalúrgica, electro obtención de cobre. Diseños experimentales. Optimización de procesos.

1.3. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.3.1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

Los cátodos obtenidos por procesos de extracción por solventes y Electro obtención (SX-EW), son en general de muy alta calidad y ésta puede ser afectada normalmente por muy pocos elementos, entre los cuales, los más importantes son el plomo, azufre y cloro. El plomo se produce por la corrosión del ánodo de plomo que se emplea en la electro obtención del cobre; y el azufre es un contaminante común del agua, medio ambiente, minerales y en nuestro caso particular de cuando retiramos la película protectora del alambre de cobre con fuego. Es motivo del presente estudio analizar la problemática de los contenidos de azufre y plomo que son las principales impurezas e los cátodos.

1.3.2. OBJETIVOS

1.3.2.1. OBJETIVO GENERAL

Asegurar la calidad de los cátodos manteniendo la impurezas de Plomo y Azufre en el menor valor posible cumpliendo los Estándares internacionales de calidad determinadas por LME.

1.3.2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificaremos los factores que afectan de manera directa al proceso de electro obtención y que inciden de manera directa en el contenido de azufre y plomo en los cátodos.
- Proporcionaremos valores óptimos de trabajo para lograr menores cantidades de impurezas en nuestros cátodos.

1.3.3. HIPÓTESIS

Al modificar y controlar la temperatura del electrolito, densidad de corriente y concentración de cobalto se puede disminuir el contenido de impurezas de plomo en el cátodo. Así mismo al modificar y controlar densidad de corriente, concentración de Cu, temperatura del electrolito y la cantidad de goma guar se puede disminuir el contenido de impurezas de azufre en el cátodo.

1.3.4. JUSTIFICACIÓN

1.3.4.1. JUSTIFICACIÓN TECNOLÓGICA

Actualmente los cátodos de cobre presentan un promedio de 3 ppm de plomo y de 8 ppm de azufre como lÍmites máximos permisibles, sin embargo dichos contenidos pueden ser reducidos con un mejor control. Por lo que es necesario determinar los parámetros óptimos de las variables temperatura del electrolito, densidad de corriente, concentración de cobalto, concentración de Cu y cantidad de goma guar. Al momento no se han realizado estudios detallados al respecto por lo que el presente trabajo contribuye de manera significativa en mejorar la calidad de los cátodos de cobre.

1.3.4.2. JUSTIFICACIÓN ECONÓMICA

La comercialización de los cátodos de cobre de GRADO A-LME, dependen exclusivamente de la calidad de los mismos y por consiguiente de la certificación que se logre para dicho producto manteniendo los más altos estándares de calidad de impurezas. Sucede que cuando un comprador detecta presencia de impurezas a niveles fuera de la norma, se muestra renuente a la compra del mismo e inclusive se devuelven lotes completos del producto por estas impurezas.

1.3.4.3. JUSTIFICACIÓN SOCIAL

La mejora en estándares de calidad en los cátodos de cobre, incide en la mejora sustancial en las utilidades de las empresas y por tanto estas generan más puestos de trabajo que beneficiaran a las personas que se encuentran en zonas de influencia de las minas.

1.3.5. ALCANCES DEL ESTUDIO

El presente trabajo de investigación es una primera etapa para optimizar el proceso de obtención de cátodos de calidad máxima y constante en el tiempo. Por ello para eliminar el efecto de aquellas variables aleatorias, es que se realiza la investigación con un electrolito sintético. En una segunda etapa, una vez comprendido y cuantificado el efecto puro de las variables principales, se deberá continuar el estudio añadiendo algunos interferentes al electrolito y finalmente utilizar un electrolito de planta.

Capítulo 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. GENERALIDADES DEL COBRE

Fue uno de los primeros metales empleados por el hombre por encontrarse en su estado nativo. Actualmente la producción de cobre se obtiene de minerales en forma de sulfuros: Calcopirita ($CuFeS_2$), Calcosina (Cu_2S), Covelita (CuS), y minerales oxidados, como la Cuprita (Cu_2O), la Tenorita (CuO), etc.

Símbolo	Cu
Número atómico	29
Peso atómico	63.5
Valencias	1.2
Densidad	8.9
Punto de fusión	$1083^{\circ}C$
Punto de ebullición	$2595^{\circ}C$

Tabla 2.1: Propiedades físicas del cobre

2.1.1. USOS

Los principales usos del cobre como producto terminado son:

Tubería de cobre: En la industria automotriz, refrigeración, agroindustria, industria de la construcción, etc.

Las sales de cobre como el sulfato y oxicloruro de cobre se emplean como fungicida en agricultura y el óxido cuproso como base de ciertas pinturas. Las aleaciones de cobre: Los latones son aleaciones de cobre con zinc, se utilizan para cartuchos de municiones, en la industria automotriz (en los radiadores), ferretería, accesorios para plomería, joyería de fantasía, intercambiadores de

calor, estuches para lápiz labial, polveras, etc.

En la industria de las comunicaciones y manufacturera: Por su elevada conductividad eléctrica se utiliza mayormente en la fabricación de conductores eléctricos (cables eléctricos).

Los bronces son aleaciones de cobre con estaño fundamentalmente, con adiciones de otros elementos en menor proporción tales como plomo, níquel, etc., así tenemos:

- Los bronces al estaño, se utilizan en la fabricación de bocinas, engranajes, partes y mecanismos de bombas, etc.
- Bronces al silicio, se utilizan en recipientes a presión, construcción marina de conductos hidráulicos a presión, etc.
- Los bronces al aluminio, se utilizan en engranajes, ejes motrices, piezas de bombas, etc.
- La Plata alemana (5 a 30 % níquel, y 5 a 40 % zinc), se utiliza en resortes y contactos en equipos para teléfonos, equipo quirúrgico y dental.
- Maillechort ó metal para resistencias eléctricas con aleación cobre-níquel.

2.1.2. MINERALOGÍA

Las principales especies minerales del cobre se muestran a continuación:

Zona mineralizada	Especie Mineralógica	Composición Más Frecuente Para Esta Especie	Cobre (%)
Zona oxidada secundaria	Malaquita	$CuCO_3.Cu(OH)_2$ ó $Cu_2CO_3(OH)_2$	57.5
	Azurita	$2CuCO_3.Cu(OH)_2$ ó $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	55.3
	Crisocola	$CuO.SiO_2.H_2O$ ó $CuSiO_3.H_2O$	36.2
	Branchita	$CuSO_4.3Cu(OH)_2$ ó $Cu_4SO_4(OH)_4$	56.2
	Cuprita	Cu_2O	88.8
	Tenorita	CuO	79.9
	Cooper Wad	$CuMnO_2Fe$	Variable
	Cooper Pitch	$CuMn_8FeSiO_2$	Variable
Zona de Enriquecimiento Secundario	Calcosina	Cu_2S	79.9
	Digenita	Cu_9S_5	78.1
	Covelina	CuS	66.5
Zona Primaria	Calcopirita	$CuFeS_2$	34.6
	Bornita	Cu_5FeS_4	63.3
	Enargita	Cu_3AsS_4	48.4

Tabla 2.2: Principales especies minerales

2.1.3. PRODUCCIÓN NACIONAL

El Perú se encuentra como segundo productor a nivel mundial y latinoamericano en lo que a cobre se refiere, según se muestra en la tabla siguiente:

Mineral	Mundial / World	Latinoamerica / Latin America
Plata / Silver	2	2
Zinc / Zinc	3	1
Estaño / Tin	3	1
Plomo / Lead	4	1
Oro / Gold	6	1
Mercurio / Mercury	4	2
Cobre / Copper	2	2
Molibdeno / Molybdenum	4	2
Selenio / Selenium	9	2
Cadmio / Cadmium	10	2
Hierro / Iron	17	5

Fuente: U.S.Geological Survey-USGS-, The Silver Institute; Gold Fields Minerals Services-GFMS- International Copper Study Group -ICSG-; International Lead and Zinc Study Group-ILZSG- International Tin Research Institute - ITRI-; International Molybdenum Association-IMOA- Instituto Latinoamericano del Hierro y el Acero - ILAFA-

Figura 2.1: Perú-posición de producción minera 2011

PRODUCCIÓN DE COBRE POR PAÍS / COPPER PRODUCTION BY COUNTRY														
PAÍSES	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010 / 1	2011 / 1		
TOTAL	13,200	13,700	13,600	13,600	14,500	14,999	15,123	15,428	15,768	15,550	15,935	16,095		
Chile	4,602	4,739	4,581	4,900	5,380	5,320	5,360	5,560	5,600	5,320	5,420	5,420		
Perú*	554	722	845	843	1,036	1,010	1,048	1,190	1,268	1,276	1,247	1,235		
China	613	605	585	610	620	755	890	946	1,000	960	1,190	1,190		
Estados Unidos	1,440	1,340	1,140	1,120	1,160	1,140	1,200	1,170	1,310	1,190	1,110	1,120		
Australia	829	869	883	830	850	927	859	870	850	900	870	940		
Zambia	249	312	330	330	400	436	476	520	560	655	690	715		
Rusia	570	600	695	675	675	700	725	740	750	750	703	710		
Indonesia	1,012	1,081	1,160	979	860	1,070	816	797	650	950	872	625		
Canada	634	634	600	558	560	567	607	589	590	520	525	550		
Poland	454	474	503	495	500	523	512	452	430	440	425	425		
México	365	371	330	361	400	429	338	347	270	250	260	365		
Kazakhstan	430	470	490	485	485	402	457	407	460	410	380	360		
Otros	1,448	1,483	1,459	1,414	1,574	1,720	1,835	1,840	2,030	1,929	2,243	2,440		

* Datos Preliminares
Fuente: United States Geological Survey, Ministerio de Energía y Minas

Figura 2.2: Producción de cobre en toneladas por país

También mostramos la producción y reservas de cobre del Perú:

COBRE	2010	2011 TMF miles	RESERVAS	
1 Chile	5,420	5,420	1 Chile	190,000
2 Peru	1,247	1,235	2 Peru	90,000
3 China	1,190	1,190	3 Australia	86,000
4 United States	1,110	1,120	4 Mexico	38,000
5 Australia	870	940	5 United States	35,000
6 Zambia	690	715	6 China	30,000
7 Russia	703	710	7 Russia	30,000
8 Indonesia	872	625	8 Indonesia	28,000
9 Canada	525	550	9 Poland	26,000
10 Congo (Kinshasa)	343	440	10 Congo (Kinshasa)	20,000
11 Poland	425	425	11 Zambia	20,000
12 Mexico	260	365	12 Canada	7,000
13 Kazakhstan	380	360	13 Kazakhstan	7,000
Other countries	1,900	2,000	Other countries	80,000
World total (rounded)	15,935	16,095	World total (rounded)	690,000

ORO	2010	2011 Oz Troy	RESERVAS	
1 China	11,092	11,413	1 Australia	237,915
2 Australia	8,391	8,681	2 South Africa	192,904
3 United States	7,427	7,620	3 Russia	160,754
4 Russia	6,173	6,430	4 Chile	109,312
5 South Africa	6,076	6,109	5 United States	96,452
6 Peru	5,275	5,273	6 Indonesia	96,452
7 Canada	2,926	3,537	7 Brazil	77,162
8 Ghana	2,636	3,215	8 Peru	64,301
9 Indonesia	3,858	3,215	9 China	61,086
10 Uzbekistan	2,894	2,894	10 Uzbekistan	54,656

Figura 2.3: Producción y reservas de cobre en el Perú al 2011

En el siguiente gráfico mostramos la evolución en producción de cobre desde el año 2000 hasta el año 2011:

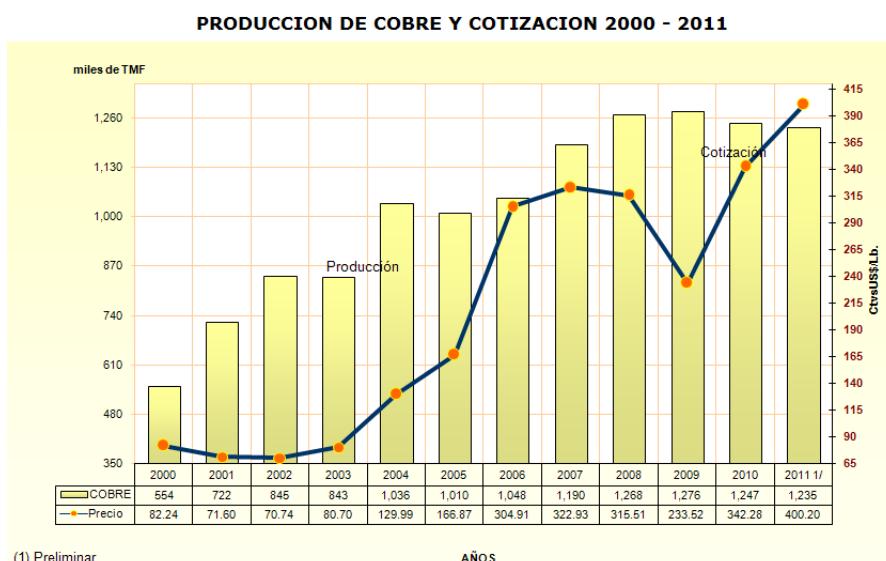


Figura 2.4: Producción de cobre Y cotización 2000-2011

2.2. EL PROCESAMIENTO DE MINERALES DE COBRE

OBTENCIÓN DEL COBRE A PARTIR DE SUS ÓXIDOS: Si se trata de una mena oxidada, la cuprita (Cu_2O) o la Tenorita (CuO) se le acondiciona en una pila (montículo de mineral) donde se le rocía con una solución de ácido sulfúrico, en el proceso denominado de lixiviación, obteniéndose en esta etapa la llamada solución rica o preñada que consiste en agua, sulfato de cobre e impurezas. En la siguiente etapa, denominada de purificación, se somete, la solución rica, a la acción de solventes orgánicos, dejando en la solución ácido sulfúrico regenerado e impurezas, los que son retornados a las pilas. El electrolito cargado pasa a las celdas de electrodeposición, en donde el electrolito se descompone por acción de la corriente eléctrica, depositándose el cobre en el cátodo de la celda, y obteniéndose un cobre de alta pureza (99.999 %). El electrolito estéril vuelve a unirse al solvente cargado para tomar el cobre y renovar el ciclo.

En la naturaleza también existen recursos minerales de cobre que se encuentran en la forma de óxidos, entre los más abundantes se pueden mencionar:

Malaquita	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$
Atacamita	$CuCl(OH)Cu(OH)_2$
Crisocola	$CuSiO_3 \cdot nH_2O$
Azurita	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$
Cuprita	Cu_2O
Copper wad	
Copper Pitch	

OBTENCIÓN DE COBRE A PARTIR DE LOS SULFUROS: Se realizan múltiples etapas con los minerales como chancado, molienda y flotación obteniendo concentrados de cobre que luego ingresan a procesos de tostación, fundición y refinación hasta obtener un cobre de pureza 99.99 %. Hace 30 años atrás la producción de cobre se debía casi en un 95 % a los minerales sulfurados de cobre, tales como:

Calcopirita	$CuFeS_2$
Bornita	Cu_5FeS_4
Calcocita	Cu_2S
Covelina	CuS

Que se explotan a través de procesos de flotación, seguido de procesos pirometalúrgicos y electro refinación.

Los procesos aplicados a los sulfuros de cobre no se aplican a los óxidos de cobre, porque se requieren altos requerimientos energéticos, que implican altos costos operacionales que imposibilitan su aplicabilidad. Por otro lado, no

existían procesos hidrometalúrgicos eficientes que permitieran la explotación de minerales de cobre oxidados de leyes relativamente bajas, sin embargo, existían algunas faenas que operaban con minerales oxidados de cobre con leyes sobre el 2,5 % y aplicaban un proceso de lixiviación, seguido por un proceso de cementación. Para la pequeña minería, la explotación de minerales oxidados de cobre estaba limitada a leyes sobre el 4 % de cobre.

2.3. LIXIVIACIÓN

Es una etapa fundamental en el proceso, que involucra la disolución del metal a recuperar desde una materia prima sólida, en una solución acuosa mediante la acción de agentes químicos.

Esta transferencia del metal hacia la fase acuosa, permite la separación del metal contenida en la fase sólida de sus acompañantes no solubles. En la hidrometalurgia del cobre dada su variedad de sustancias sólidas que contienen cobre factible de beneficiar por lixiviación, complican la extensión de los fundamentos del sistema lixiviante (sólido-agente-extractante-métodos).

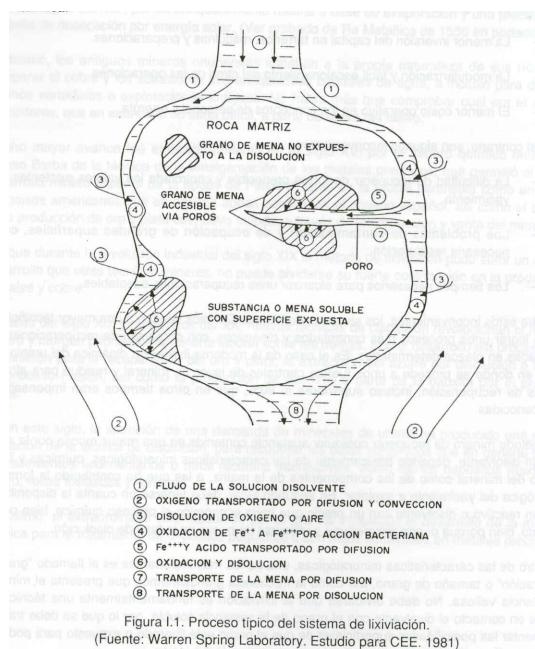


Figura 2.5: Proceso típico de un sistema de lixiviación

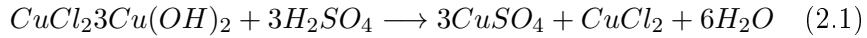
Factores Técnicos y Económicos involucrados en un análisis de un proyecto de lixiviación.

- Ley de la especie de interés a recuperar

- Reservas de mineral
- Caracterización mineralógica y geológica
- Comportamiento metalúrgico
- Capacidad de procesamiento
- Costos de operación y de capital
- Rentabilidad económica

A continuación mostramos cómo reaccionan algunos minerales de cobre a la lixiviación ácida:

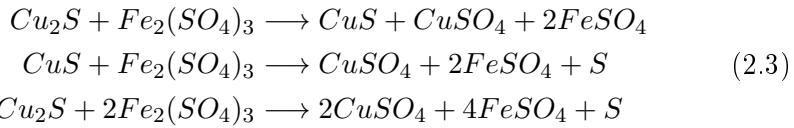
1. Atacamita $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ (50.5 % Cu) (se lixivia fácilmente)



2. Crisocola $CuSiO_3 \cdot 2H_2O$ (36.1 % Cu) (silicato de estructura cristalina compleja, mientras más compleja más difícil lixiviar)



3. Calcosina: Cu_2S (79.8 % Cu) (el 50 % se lixivia rápidamente)



4. Covelina: CuS (66.4 % Cu) (de lixiviación lenta)



5. Bornita: Cu_5FeS_4 (63.3 % Cu)



2.3.1. TERMODINÁMICA

La forma más conveniente de representar la termodinámica de sistemas acuosos es en forma gráfica en los diagramas de Pourbaix o diagramas potencial-pH. Estos diagramas son ampliamente utilizados por los profesionales, por cuanto permiten visualizar posibilidades de reacciones sin tener que recurrir al cálculo termodinámico para los fenómenos que ocurren en medio acuoso. Una importante restricción en la aplicación práctica de los

diagramas termodinámicos, es que predicen tendencias a que ocurran fenómenos, pero no la velocidad con que éstos puedan ocurrir. En la práctica las velocidades de reacción pueden variar desde valores tan altos que son controlados por limitaciones en la transferencia de masa, a valores tan bajos que se requieren períodos geológicos para observar en forma directa el fenómeno. La cinética extremadamente lenta en algunas reacciones conduce a que algunas fases sólidas existan en condiciones fuera de su rango de estabilidad termodinámica o que fases sólidas no se formen en condiciones termodinámicas favorables y lo hagan otras en su lugar (fases metaestables) (ejemplo: precipitación de hidróxido de hierro). En este caso, es a veces útil utilizar diagramas Eh-pH modificados que consideren las fases metaestables.

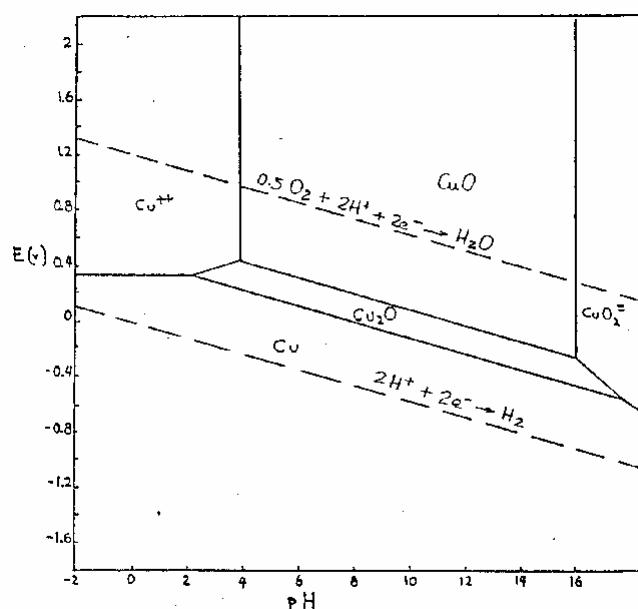
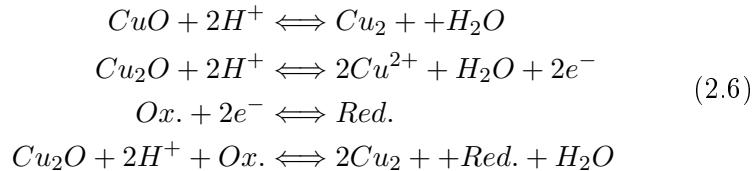


Figura 2.6: Diagrama Eh-pH del sistema cobre-agua($T=25^{\circ}C$, actividades = 1 ([iones]=1), $P = 1 \text{ atm}$)

INTERPRETACIÓN

- La disolución de los óxidos simples de cobre es termodinámicamente posible en el dominio ácido y en presencia de oxidantes. La tenorita (CuO) sólo necesita condiciones de pH, mientras que en esas condiciones, la cuprita (Cu_2O) necesita además la presencia de un agente oxidante (iones Fe^{3+} , O_2 , u otros).

Las reacciones son:



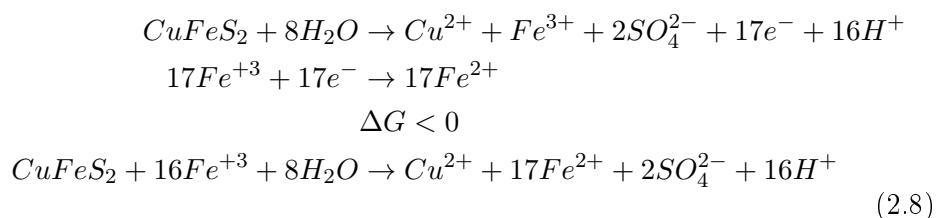
en que Ox. representa un agente oxidante cualquiera.

- En forma inversa, al estar el Cu^{2+} en solución, y para poder permanecer en ella, necesita de una cierta acidez libre, evitándose de esta manera su posterior precipitación a $pH > 4$.
- A través de todo el rango de pH, el cobre metálico es termodinámicamente estable estando en contacto con agua, pero en ausencia de oxígeno (u otro oxidante).
- La precipitación electrolítica se puede realizar aplicando al cátodo un potencial inferior a 0.34 V. De esta forma el cobre Cu^{2+} se reduce en el cátodo de acuerdo a:



2.3.2. CINÉTICA

El hecho de que una reacción sea termodinámicamente posible ($\Delta G < 0$), no es suficiente para predecir si la reacción va a pasar en una escala de tiempo razonable. Eso depende de la cinética de la reacción. Este factor es muy importante para la concepción y la evaluación de la rentabilidad económica de todos los procesos hidrometalúrgicos. También en las plantas en operación, optimizar la cinética resulta generalmente en un mejoramiento del proceso. Por ejemplo, la lixiviación de la calcopirita y otros sulfuros con sulfato férrico es termodinámicamente factible (Existen discrepancias respecto a la reacción con sulfato férrico, también ocurre la reacción $CuFeS_2 + 4Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 5Fe^{3+} + 2S^o$):

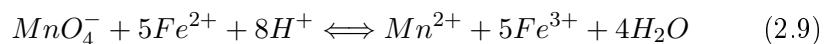


Pero en la práctica, después de 100 dÃas de lixiviación, sólo se alcanza a poner en solución un 5 % de la calcopirita, 50 % de calcosina y 80 % de covelina.

■ Reacción Homogénea:

Reacción química u electroquímica en la cual todos los productos y reactantes pertenecen a una sola y misma fase.

Ejemplo:



■ Reacción Heterogénea:

Una reacción es heterogénea si tiene lugar en dos o más fases.

Ejemplo:



Las etapas principales de una reacción son:

1. Transporte de masa de los reactantes gaseosos a través de la interfase gas-líquido y posterior disolución (cuando es el caso).
2. Transporte de masa de los reactantes a través de la capa límite solución-sólido, hacia la superficie del sólido.
3. Reacción química o electroquímica en la superficie del sólido, incluyendo adsorción y desorción en la superficie del sólido y/o a través de la doble capa electroquímica.
4. Transporte de masa de las especies producidas a través de la capa límite hacia el seno de la solución.

Las reacciones homogéneas son generalmente más rápidas que las reacciones heterogéneas, ya que necesitan transporte de masa en una sola fase y que las especies en solución reaccionan rápidamente. Por otra parte, las reacciones heterogéneas implican el transporte de masa a través del límite entre dos fases, lo que a veces es la etapa controlante de las reacciones. Las reacciones más importantes en hidrometalurgia son heterogéneas, y a veces son controladas por el transporte de masa (difusión). En la figura siguiente se muestra un modelo simplificado de lixiviación, con formación de una capa de residuo poroso. Este caso es tal vez el más frecuente en lixiviación. La reacción de disolución de las especies sulfuradas de cobre con iones férricos, corresponde a este caso. La lixiviación de minerales de baja ley, en las que el material estéril o ganga constituye la fracción mayoritaria, pueden considerarse también en ese grupo. La "capa" que se forma representa el estéril del mineral, mientras la disolución se propaga hacia el interior de la partícula.

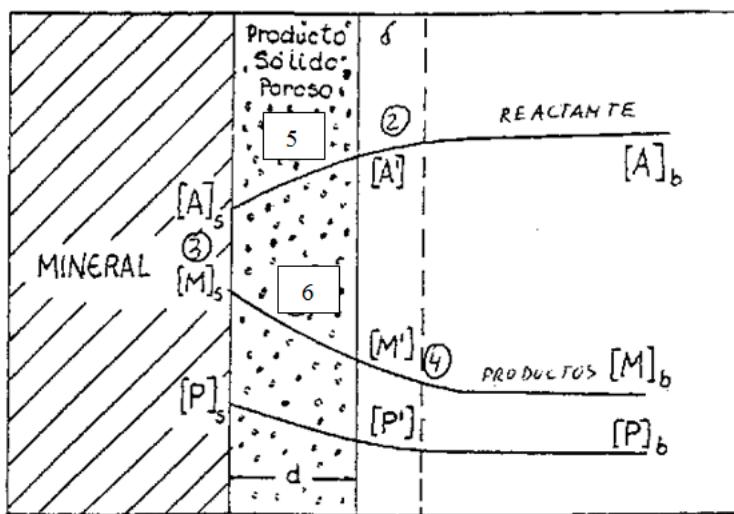


Figura 3.1.2. Esquema de una reacción de lixiviación con formación de una capa porosa.

Figura 2.7: Esquema de una reacción de lixiviación con formación de una capa porosa

En este modelo, hay dos etapas adicionales:

- Difusión del reactivo a través de la capa sólida producida por la reacción (Producto poroso).
- Transporte de masa de las especies solubles, productos de la reacción, a través de la capa sólida formada, hacia el seno de la solución.

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN Cuando se modifica la velocidad de reacción de un proceso hidrometalúrgico se debe tener en cuenta lo siguiente:

- Tamaño de partícula del mineral
- Concentración del reactante
- Grado de agitación
- Temperatura
- Uso o presencia de catalizadores

- Autocatálisis

A Efecto del estado de división del sólido

- Las reacciones intermoleculares tienen relación con los estados en que están presentes.
- Los estados gaseosos y líquidos son los más óptimos para lograr un contacto como reactantes.
- En los sólidos cuantas más pequeñas son las partículas que intervienen en la reacción más se incrementa su velocidad de reacción.
- Al disminuir el tamaño del sólido aumenta en relación cuadrática la superficie disponible para la reacción.
- En una reacción química controlante puede dejar de serlo por el aumento de esta superficie útil. A su vez la difusión se ve favorecida al tener más superficie de contacto o superficie reactiva disponible al disminuir el recorrido de los reactantes.
- Esto se puede observar en la oxidación superficial que es instantánea para los polvos muy fino de algunos metales, tal es el Cu obtenido por cementación al ser expuestos en oxidantes (atmósfera). Disminuyendo cuando se incrementa el tamaño de partícula. Existen casos en que al ir reaccionando un reactante (A) en el sólido (B), se va disolviendo una parte de este como (C) y en otros (D) como sólido.
- De esta forma los reactantes (A) continúan y deben atravesar difundiendo de la zona del nuevo sólido producido (D) hasta alcanzar la interfase de la reacción en (B). Va avanzando hacia el interior del núcleo sin reaccionar (B) como apreciamos en la siguiente figura.

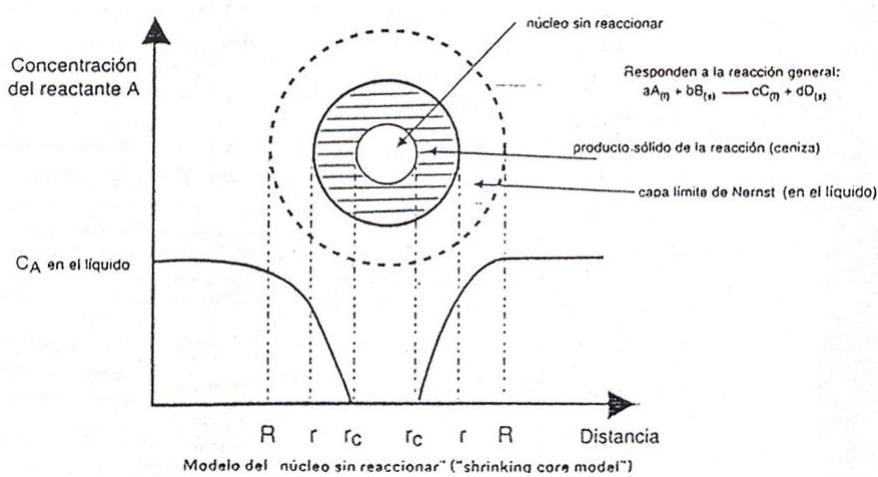


Figura 2.8: Modelo de un núcleo sin reaccionar.

B Concentración del reactante:

- Podemos mencionar la disolución de óxidos de Cu en ácido sulfúrico.
- Se observa que bajas concentraciones de ácido el control es difusional, al aumentar el ácido disponible se pasa a un control químico de acuerdo a la siguiente figura.

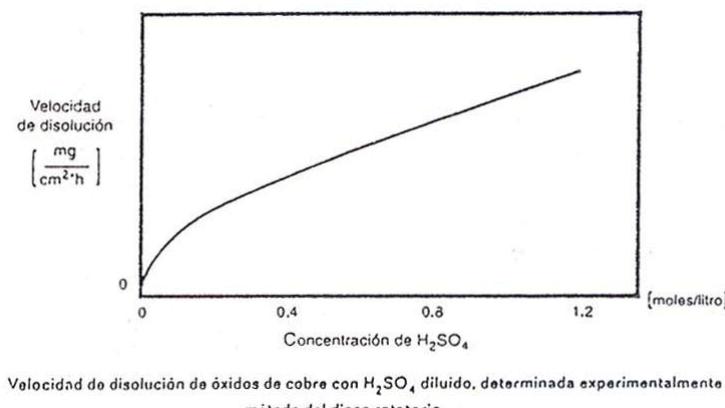


Figura 2.9: Velocidad de disolución de óxidos de cobre e ácido sulfúrico

C Del grado de agitación:

- En ciertas reacciones químicas al aumentar la agitación aumenta también la velocidad de reacción "V".

- Entonces la difusión controla el mecanismo global del proceso.
- Se deduce que la velocidad global "V" aumentará directamente con la velocidad de agitación RPM.
- Ocurre porque disminuye el espesor de la capa límite y mejora la difusión de los reactantes y/o de los productos.
- $V = (\text{RPM})a$
- Se logrará un valor del coeficiente exponente (a) de manera experimental para obtener datos y con un gráfico Log V versus Log (RPM) en el cual se encontrará una recta con pendiente tendrá el valor de " a " variando entre cero y uno.
- Si $a=0$, la velocidad de reacción es independiente de la agitación y para $a=1$, la velocidad de la reacción es directamente proporcional a la velocidad de agitación.
- Si la velocidad global de la reacción del proceso está controlado por la velocidad de la reacción química; el proceso es independiente de la agitación y $a = 0$.
- Un ejemplo es la disolución de Cu metálico en solución amoniacal en presencia de O_2 .

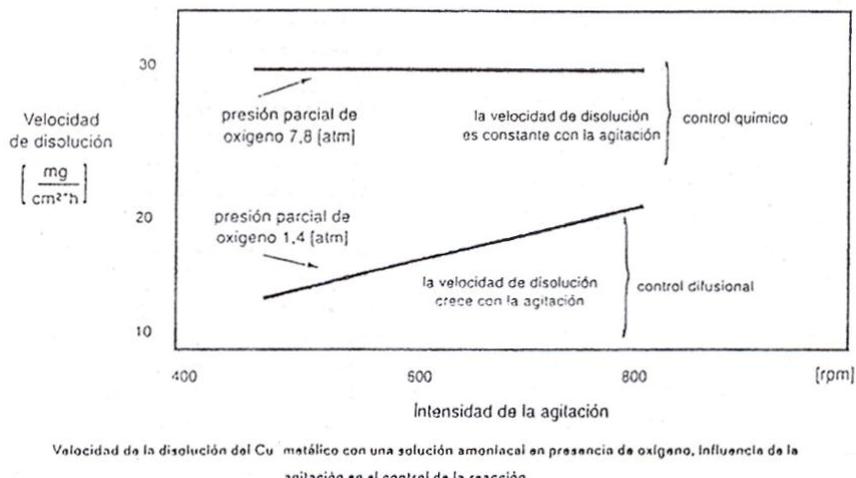


Figura 2.10: Velocidad de disolución del cobre en solución amoniacal

D La temperatura:

- En la mayoría de los casos el efecto de la aplicación de calor es el procedimiento más efectivo para suministrar la energía de activación a las moléculas reaccionantes.
- Consiguientemente aumenta la velocidad de reacción.

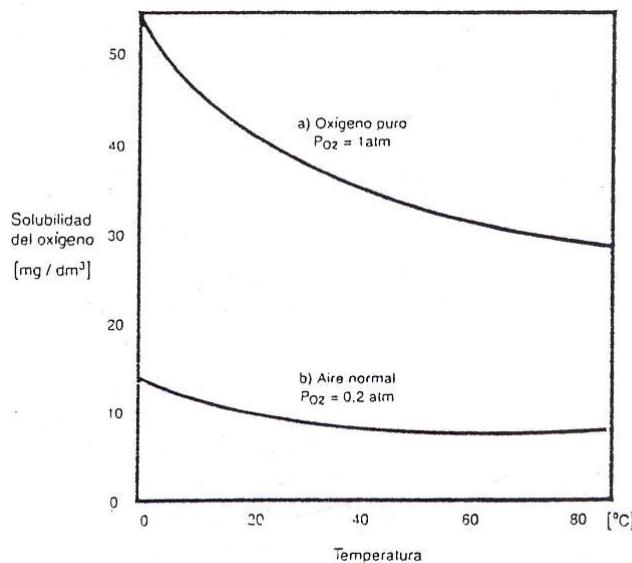
- Además la velocidad de la reacción química se duplica con cada incremento de 10°C en un sistema, siendo en algunos casos mayor.

- Si las reacciones son endotérmicas, el suministro de calor sirve para que las moléculas reaccionantes tengan energía de activación y promover la ocurrencia del proceso.

- Si las reacciones son exotérmicas se producen dos efectos.

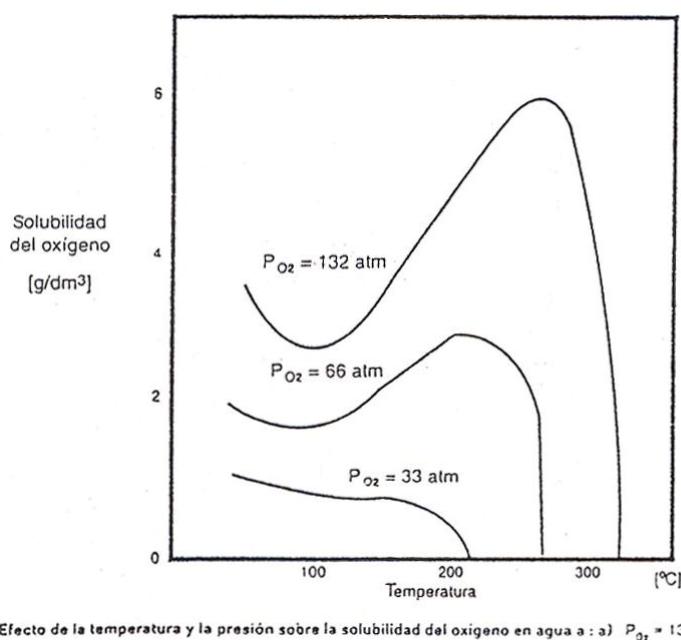
Primero se entrega calor para proporcionar la energía de activación, Sin la cual el proceso no se desarrolla o se hace lento.

Posteriormente cuando la reacción desprenda calor pueda ser absorbido por el ambiente o incrementar la velocidad de reacción, de ser así termina en una explosión o combustión espontánea. Ejemplo la oxidación del carbón en polvo, con los productos pulvurulentos de Cu producidos en la cementación, concentrados sulfurados como la pirrotita.



Efecto de la temperatura sobre la solubilidad del oxígeno en agua a una atmósfera de presión de:
a) oxígeno puro : $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ y b) aire normal : $P_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ atm}$

Figura 2.11: Efecto de la temperatura sobre la solubilidad del oxígeno en agua



Efecto de la temperatura y la presión sobre la solubilidad del oxígeno en agua a : a) $P_{O_2} = 132 \text{ atm}$.
 b) $P_{O_2} = 66 \text{ atm}$ y c) $P_{O_2} = 33 \text{ atm}$

Figura 2.12: Efecto de la temperatura y la presión sobre la solubilidad del oxígeno en el agua

E De catalizadores y autocatálisis:

Los catalizadores pueden retardar o acelerar la velocidad de una reacción.

- Pudiendo suceder en el seno de una fase líquida o gaseosa; denominándose catálisis homogénea. Otra forma es la catálisis heterogénea
- Las características de un catalizador serían:
 1. Son sustancias líquidas, sólidas o gaseosas.
 2. La cantidad del catalizador que interviene no tiene relación con la cantidad del producto obtenido.
 3. El catalizador persiste después de la reacción.
 4. El catalizador no afecta la constante de equilibrio.
 5. El catalizador puede aumentar la velocidad de una de las reacciones secundarias que se produce de manera simultánea en el proceso y a la vez altera la principal.
 6. Cada reacción tiene su catalizador o catalizadores específicos.
 7. Se desconoce en parte como actúa un catalizador.
 8. Puede ser un efecto de condensación en la superficie del catalizador y que producirá un aumento en la concentración y por ende una mayor velocidad.

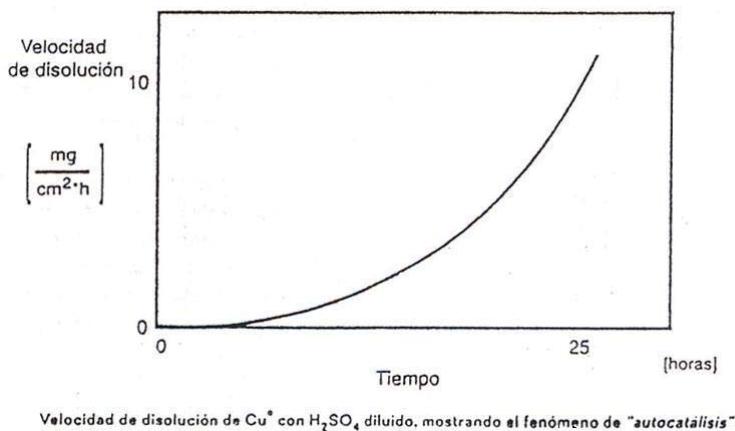


Figura 2.13: Velocidad de disolución de cobre con ácido sulfúrico diluido, mostrando el fenómeno de auto catálisis

2.3.3. TIPOS DE LIXIVIACIÓN

Los métodos disponibles para ejecutar la lixiviación de minerales, tratan de responder a las interrogantes fundamentales de toda actividad industrial, en términos de obtener el máximo beneficio económico con el mínimo de costos.

Se trata entonces de lograr un balance económico entre los recursos aportados: Inversión inicial, gastos operacionales (energía, reactivos, ácido, agua, mano de obra, etc.) y los beneficios a obtener del procesamiento de las materias primas.

Diversos procesos unitarios son aplicados previos a la operación de lixiviación como:

1. Explotación minera y transporte de mineral.
2. Chancado primario, secundario y terciario.
3. Molienda húmeda y clasificación.
4. Concentración, como la concentración gravitacional, la flotación, o una combinación de ambas.
5. Tratamiento químico previo, como en los concentrados refractarios, los cuales requieren de una tostación oxidante, reductora o clorurante.

Siendo la lixiviación un proceso químico para acelerar su cinética se le aplican los procedimientos desarrollados para mejorar el rendimiento cinético, ellos se puede lograr aplicando:

1. Usando diferentes reactivos y lo variando su concentración.
2. Incorporando agitación.
3. Reducción de tamaño
4. Introduciendo el efecto de temperatura y presión.

El factor tiempo, es decir, la duración de los procesos seleccionados, es un elemento decisivo en la selección de un método de lixiviación u otro, por su influencia sobre los costos, el tamaño de los equipos y/o espacios involucrados. El método escogido para realizar la lixiviación dependerá principalmente de un balance económico incluyendo valores de inversión y de operación, que debe tomar en cuenta:

1. El valor económico del metal, la ley de cabeza, el tonelaje disponible, el precio de venta y las condiciones de calidad impuestas por el mercado.
2. La recuperación que se puede esperar con cada método.
3. El costo de mina, el método de extracción y de transporte del mineral a la planta.
4. El costo de los procesos de reducción de tamaño: chancado, molienda, clasificación y los eventuales pre tratamientos de aglomeración y/o curado.
5. El costo de los procesos de concentración y eventual pre-tratamiento térmico, flotación, tuesta u otro proceso piro-metalúrgico.

2.3.3.1. BIOLIXIVIACIÓN ACIDA DE SULFUROS

En general, las especies minerales sulfuradas son insolubles en agua, aun a altas temperaturas, sin embargo, desde el punto de vista de su comportamiento frente a la dilución, los minerales sulfurados pueden clasificarse entre los que se disuelven:

- a) En presencia de ambientes reductores: Generando H_2S si se trata de un medio acido, o bien liberando el ion sulfuro (S^-) si es ambiente alcalino. (Sulfuro de sodio, cianuro de sodio)
- b) En presencia de Agentes Oxidantes : Generando Azufre elemental S^0 el que si bien en condiciones neutras y alcalinas se oxida a sulfato (SO_4^{2-}), en condiciones acidas puede mantenerse estable como tal. (Ión férrico, cloro e hipoclorito, ácido nátrico y nitratos, ácido sulfúrico concentrado, oxígeno)

Reactivos químicos utilizados: Bacterias del tipo bacillus oxidantes de azufre (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus thioparus*, *Sulfolobus*, etc). Bacterias reductoras de azufre (*Desulfovibrio desulfuricans*, *Gallionella*). Bacterias oxidantes de fierro (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Sulfolobus*, etc). Hongos. Algas microscópicas. Protozoos. La lixiviación bacteriana de minerales es un fenómeno complejo al acoplar diversos elementos, algunos de los cuales son:

- Actividad oxidativa, crecimiento, adherencia y transporte de microorganismos.
- Reacciones de disolución de minerales.
- Equilibrio iónico y transporte de especies y oxígeno entre la fase líquida y el mineral.
- Reacciones de hidrólisis y precipitación de compuestos complejos en solución.
- Termoquímica de las reacciones del sistema y transferencia de calor.
- Movimiento del aire y de la solución a través del lecho.

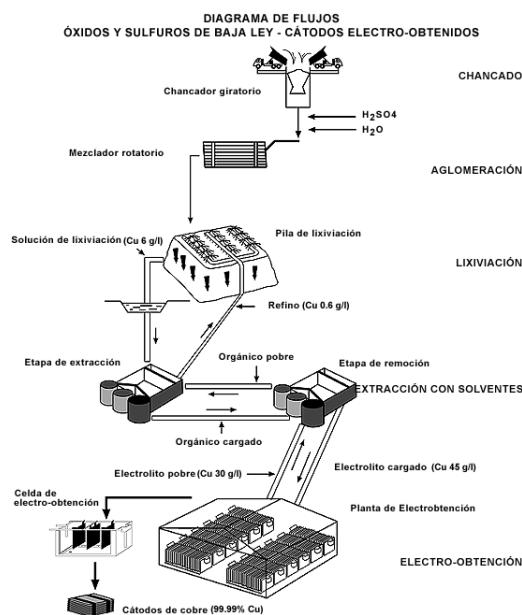


Figura 2.14: Diagrama de flujo para óxidos y sulfuros de baja ley hasta cátodos electro obtenidos

Además de los factores que influyen en la lixiviación ácida, las condiciones que afectan la cinética de la lixiviación bacteriana son:

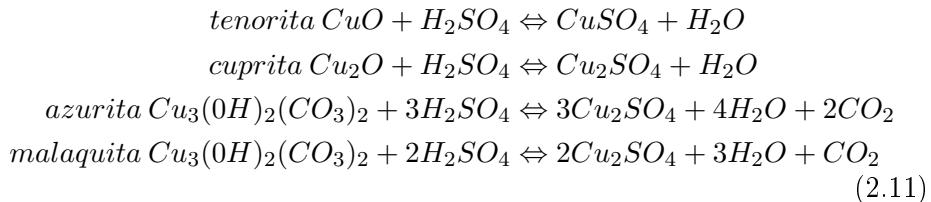
Aireación: La acción bacteriana, en cuanto a las reacciones de lixiviación de sulfuros, requiere de la presencia de una concentración máxima de oxígeno. Además por corresponder a un organismo autótrofo, requiere dióxido de carbono como fuente de carbono para su metabolismo.

Nutrientes: Para mantener la viabilidad de estos microorganismos, ellos necesitan energía y fuentes de elementos tales como: nitrógeno, fósforo, magnesio, azufre, fierro, etc.

Temperatura: El rango de temperaturas de crecimiento de estos microorganismos va desde 2 hasta 40°C , siendo el óptimo del orden de 28 a 35°C dependiendo de la cepa bacteriana. **pH:** El rango de pH de crecimiento de estos microorganismos va desde 1,5 hasta 3,5, siendo el óptimo del orden de 2,3.

2.3.3.2. LIXIVIACIÓN ACIDA DE ÓXIDOS

Los principales minerales oxidados de cobre de interés en Hidrometalurgia se presentan en la Tabla siguiente, donde también figuran los sulfuros más corrientes, todos ellos ordenados de acuerdo a la zona de oxidación a que pertenecen en el yacimiento, se puede apreciar que existen minerales oxidados de los que a priori puede señalarse que son altamente solubles, como es el caso de los sulfatos y carbonatos de cobre. Además se muestra información cualitativa de las cinéticas de disolución de las especies minerales de cobre .



CINÉTICA RELATIVA	TIEMPO DE REFERENCIA	ESPECIES MINERALES DE COBRE EN ESTA CATEGORÍA
Muy rápida (temperatura ambiente)	Segundos a minutos, disolución es completa.	Carbonatos (malaquita, azurita), sulfatos (calcantita, brocantita) y cloruros (atacamita)
Rápida (requiere mayor acidez)	Horas, disolución es completa.	Óxidos cuprosos (tenorita) y silicatos (crisocola)
Moderada (requieren oxidante)	Días a semanas, disolución puede ser incompleta.	Cobre nativo, óxidos cuprosos (cuprita) y algunos silicatos y óxidos complejos con manganeso (neotocita, copper wad y copper pitch)
Lenta (requieren oxidante)	Semanas a meses, disolución puede ser incompleta.	Sulfuros simples (digenita, calcosina y covelina)
Muy lenta (requieren oxidante)	Años, disolución es incompleta.	Sulfuros complejos (calcopirita, bornita, enargita y tetrahedrita)

Tabla 2.3: Minerales De Cobre Y Su Disolución En Medio Ácido

Los métodos más característicos son:

- Lixiviación de lechos fijos
- Lixiviación in situ
- Lixiviación en bateas
- Lixiviación botaderos
- Lixiviación en pilas
- Lixiviación de pulpas
- Lixiviación en agitadores
- Lixiviación en autoclaves

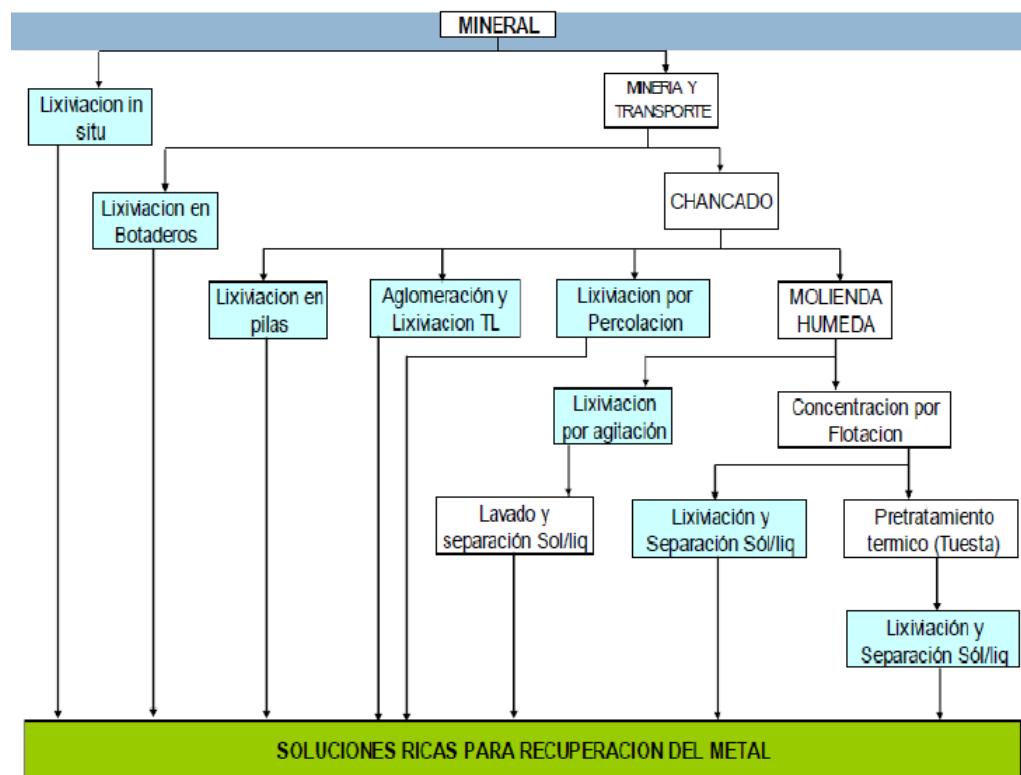


Figura 2.15: Diagrama De Flujo Para Distintos Tipos De Mineral Y Su Método De Disolución.

Rangos de aplicación y resultados	Métodos de Lixiviación			
	En botaderos	En pilas	Percolación	Agitación
Ley del mineral	Baja ley	Baja-media	Media-alta	Alta ley
Tonelaje	Grande	Gran a mediano	Amplio rango	Amplio rango
Inversión	Minima	Media	Media a alta	Alta
Granulometria	Corrido de mina	Chancado grueso	Chancado medio	Molienda húmeda
Recuperaciones tipicas	40 a 50 %	50 a 70 %	70 a 80 %	80 a 90 %
Tiempo de tratamiento	Varios años	Varias semanas	Varios dias	Varias horas
Calidad de soluciones	Diluidas (1 – 2 gpl Cu)	Diluidas (1 – 6 gpl Cu)	Concentradas (20 – 40 gpl Cu)	Medianas (5 – 15 gpl Cu)
Problemas principales en su aplicación	Recuperación incompleta. Reprecipitación de Fe y Cu. Canalizaciones. Evaporación. Perdidas de soluciones. Soluciones muy diluidas.	Recuperación incompleta. Requiere de grandes áreas. Canalizaciones. Reprecipitación. Evaporación.	Bloqueo por finos. Requiere de mas inversión. Manejo de materiales. Necesidad de mayor control en la planta.	Molienda. Lavado en contracorriente. Tanque de relaves. Inversión muy alta. Control de la planta es mas sofisticado.

Tabla 2.4: Resumen De Diferentes Técnicas De Lixiviación De Minerales

LIXIVIACIÓN IN SITU-IN PLACE La lixiviación IN PLACE se refiere a la lixiviación de residuos fragmentados dejados en minas abandonadas. La lixiviación IN SITU se refiere a la aplicación de soluciones directamente a un cuerpo mineralizado.

Dependiendo de la zona a lixiviar, que puede ser subterránea o superficial, se distinguen tres tipos de lixiviación in situ:

- Tipo I: Se trata de la lixiviación de cuerpos mineralizados fracturados situados cerca de la superficie, sobre el nivel de las aguas subterráneas. Puede aplicarse a minas en desuso, en que se haya utilizado el

"blockcaving", o que se hayan fracturado hidráulicamente o con explosivos (IN PLACE LEACHING).

- Tipo II: Son lixiviaciones IN SITU aplicadas a yacimientos situados a cierta profundidad bajo el nivel de aguas subterránea, pero a menos de 300 – 500m de profundidad. Estos depósitos se fracturan en el lugar y las soluciones se inyectan y se extraen por bombeo.
- Tipo III: Se aplica a depósitos profundos, situados a más de 500m bajo el nivel de aguas subterráneas

LIXIVIACIÓN EN BOTADEROS Esta técnica consiste en lixiviar lastres, desmontes o sobrecarga de minas de tajo abierto, los que debido a sus bajas leyes (por ej. < 0,4 %Cu) no pueden ser tratados por métodos convencionales. Este material, generalmente al tamaño "run of mine" es depositado sobre superficies poco permeables y las soluciones percolan a través del lecho por gravedad.

Normalmente, son de grandes dimensiones, se requiere de poca inversión y es económico de operar, pero la recuperación es baja (por ej. 40 – 60 %Cu) y necesita tiempos excesivos para extraer todo el metal.

Lixiviación en Botaderos: Es el tratamiento de minerales de bajas leyes, conocidos como "estéril mineralizado" y/o ripios de lixiviación.



Figura 2.16: Ejemplo de botadero

Normalmente la lixiviación en botaderos es una operación de bajo rendimiento (pero también de bajo costo). Entre las diferentes razones para ello se puede mencionar:

- Gran tamaño de algunas rocas (> 1m).
- Baja penetración de aire al interior del botadero.

- Compactación de la superficie por empleo de maquinaria pesada.
- Baja permeabilidad del lecho y formación de precipitados.
- Excesiva canalización de la solución favorecida por la heterogeneidad de tamaños del material en el botadero.

LIXIVIACIÓN EN PILAS Se basa en la percolación de la solución lixiviante a través de un mineral chancado y apilado, el que está formando una pila sobre un terreno previamente impermeabilizado. La pila se riega por aspersión o goteo. Se aplica a minerales de alta ley debido a los costos de operación y transporte.

Existen dos tipos de pila según su operación.

- Pila Permanente(capas múltiples)
- Pila Renovable o Reutilizable



Figura 2.17: Ejemplo de lixiviación en pila

Configuración de la Pila

- Pila Unitaria: todo el material depositado pasa por todas las etapas del ciclo de lixiviación, permitiendo una operación más simple y flexible.

- Pila Dinámica: coexisten materiales que están en diversas etapas del ciclo de tratamiento.

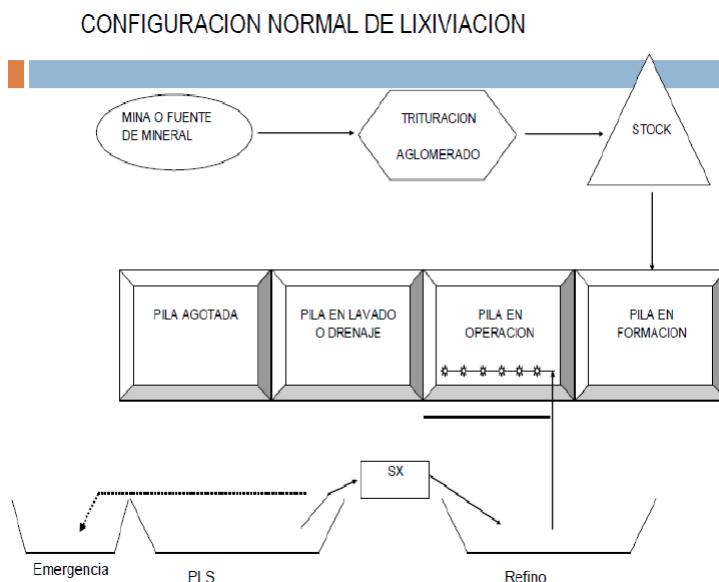


Figura 2.18: Configuración normal delixiviación

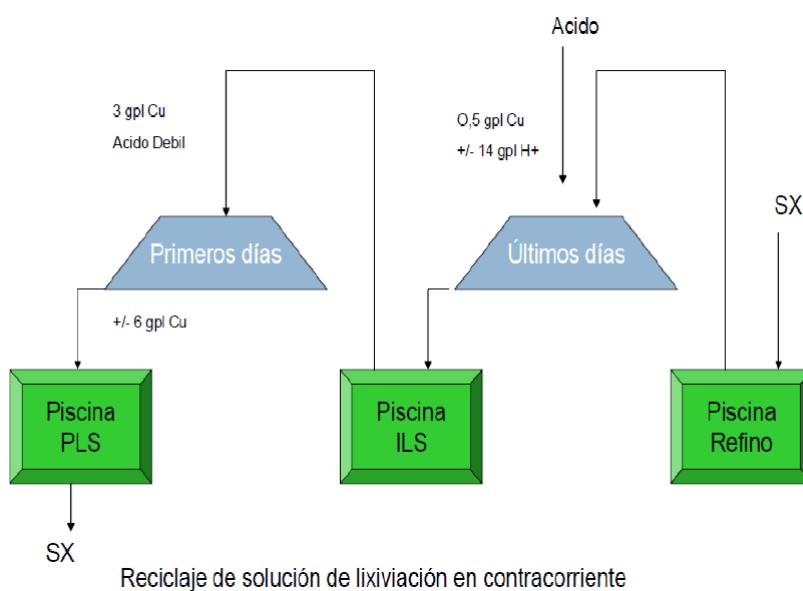


Figura 2.19: Reciclaje de solución lixiviante en contracorriente.

El diseño de las pilas debe tener en cuenta los siguientes factores:

- La calidad del patio o base de apoyo (impermeable)

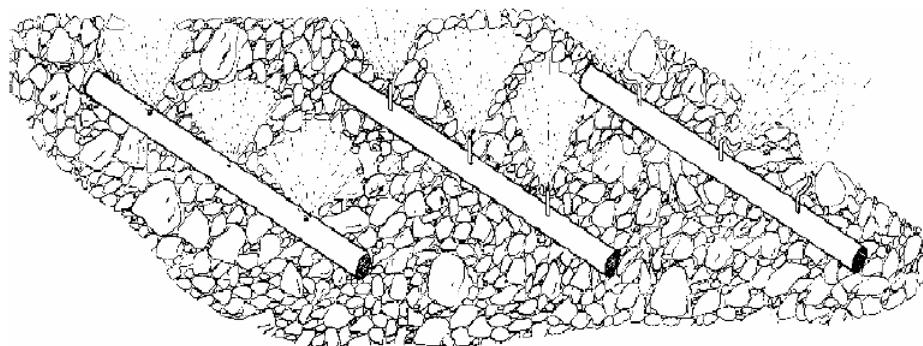
- Las facilidades de riego y recolección o drenaje del efluente.
- La estabilidad de la pila seca y saturada en agua
- Los tanques (piscinas) de soluciones ricas y pobres
- La forma de apilamiento o deposición del material lixiviante (Compac-tación, homogeneidad, etc.)

El sistema consiste en:

- Una base firme y consolidada, debidamente preparada
- Una capa de lecho granular sobre el que apoyar suavemente la lámina
- La lámina o capa de impermeabilización
- Un conjunto de drenaje o capa de recolección de líquidos
- Una capa protectora del sistema

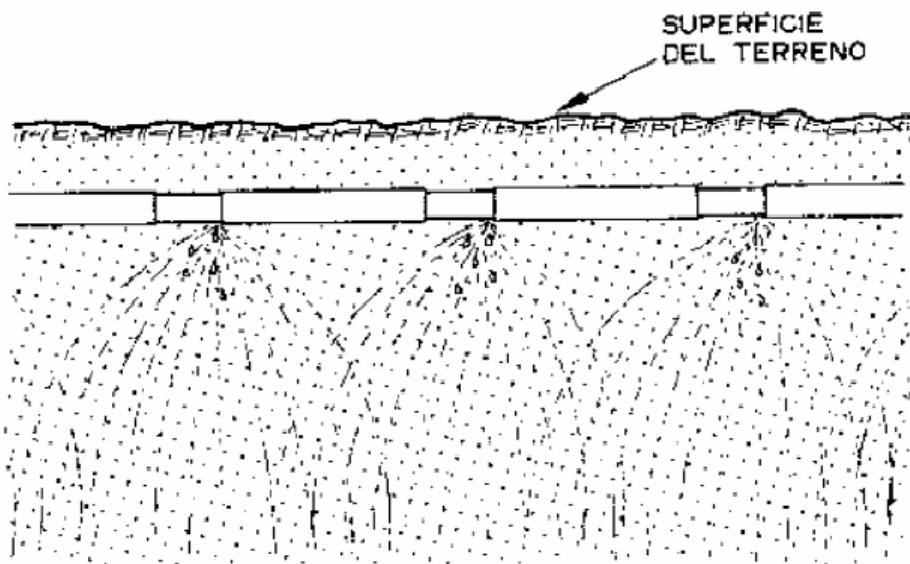
Generalmente, las membranas o láminas de impermeabilización del pa-tio son geomembranas de origen sintético (láminas de plástico:polietileno de alta densidad o PVC de 1 a 1.5mm o polietileno de baja densidad de 0.2 a 0.3mm de espesor) pero también pueden ser materiales arcillosos compacta-dos sobre el propio terreno, hormigón, asfalto, etc. Se pueden disponer de membranas o sellados simples, dobles o triples, de acuerdo con el número de capas impermeables o membranas que se hayan utilizado.

Riego de la pila El riego de las pilas se puede realizar fundamentalmente por dos procedimientos: por aspersión o por distribución de goteo, este último siendo recomendable en caso de escasez de líquidos y bajas temperaturas. En la industria, se utiliza generalmente una tasa de riego del orden de 10 – 20 $\frac{\text{litros}}{\text{h.m}^2}$. El riego tiene que ser homogéneo.



Por aspersión

Figura 2.20: Riego por aspersión



Por goteo

Figura 2.21: Riego por goteo

VARIABLES del proceso de lixiviación en pilas:

- La granulometría
- La altura de la pila

- La tasa de riego $[\frac{l}{h.m^2}]$ o $[\frac{l}{h.T}]$
- La concentración en ácido de la solución de riego
- El tiempo de lixiviación
- Depende de la cinética (lix. química: 1 a 2 meses; lix. bacterial: 3 a 12 meses)

LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN La lixiviación por agitación se utiliza en los minerales de leyes más altas, cuando los minerales generan un alto contenido de finos en la etapa de chancado, o cuando el mineral deseado está tan bien diseminado que es necesario molerlo para liberar sus valores y exponerlos a la solución lixiviante. Es también el tipo de técnica que se emplea para lixiviar calcinas de tostación y concentrados.

La lixiviación en reactores, es solo aplicable a material finamente molido, ya sean lamas, relaves, concentrados o calcinas de tostación, y se realiza utilizando reactores agitados y aireados.

Esta operación permite tener un gran manejo y control del proceso de lixiviación. Además, la velocidad de extracción del metal es mucho mayor que la lograda mediante el proceso de lixiviación en pilas o en bateas. Es un proceso de mayor costo, ya que incluye los costos de la molienda del mineral.

Sus ventajas comparativas con otros métodos de lixiviación son:

- Alta extracción del elemento a recuperar
- Tiempos cortos de procesamiento (horas)
- Proceso continuo que permite una gran automatización
- Facilidad para tratar menas alteradas o generadoras de finos

Sus desventajas son:

- Un mayor costo de inversión y operación
- Necesita una etapa de molienda y una etapa de separación sólido-líquido (espesamiento y filtración).

VARIABLES DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN

Granulometría: El tamaño de partículas debe ser menor a 2 mm (problemas de embancamiento), pero no deben tener exceso de finos (menos de 40 % <75 micrones) ya que dificultan la separación sólido-líquido.

Tiempo de agitación: El tiempo necesario para una extracción aceptable es muy importante para el proceso (velocidad de dilución).

Mineralogía del mineral: El tamaño y la disposición de la especie valiosa influye en el grado de molienda necesario para exponer esta especie a la solución de lixiviación.

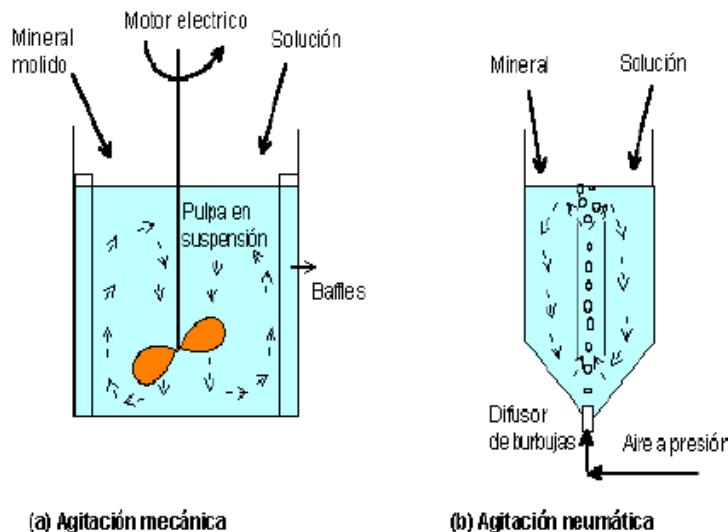


Figura 2.22: Métodos de agitación

2.4. PURIFICACIÓN DE SOLUCIONES: EXTRACCIÓN POR SOLVENTES

Los procesos de purificación y/o concentración se pueden dividir en varias categorías:

- Hidrólisis
- Cementación
- Precipitación de un compuesto específico
- Extracción por solventes
- Resinas de intercambio iónico

La Extracción por Solventes es un proceso de separación que se emplea con tres fines fundamentales: concentrar, purificar y separar los elementos o metales disueltos en la solución rica generada en la etapa de la lixiviación.

Los objetivos del proceso de extracción por solventes son:

- Separación y purificación de "el" o "los" metales de interés, desde las soluciones iniciales, las cuales contienen impurezas. En la separación se pueden extraer el o los metales de interés o extraer las impurezas de la solución.
- Concentración de los metales disueltos, para disminuir los volúmenes a procesar.
- Transferencia de los metales disueltos, desde una solución acuosa compleja a otra solución acuosa diferente, que simplifique el proceso siguiente

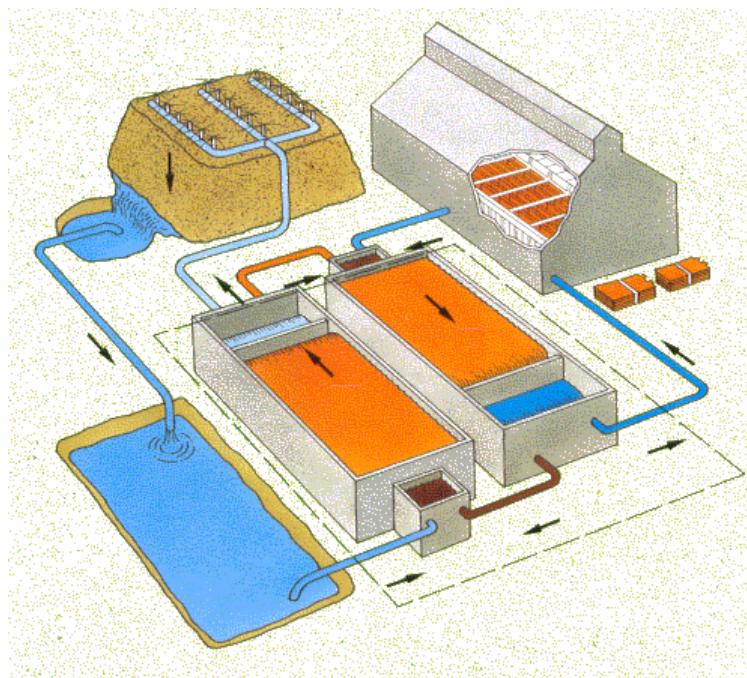
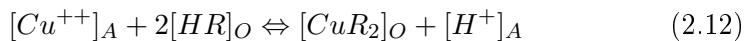


Figura 2.23: Planta Extracción Por Solventes En Una Operación De Lixiviación De Cobre

El proceso de extracción por solventes (SX) define a un proceso de purificación y concentración de soluciones, al término del cual, se generan soluciones aptas para su posterior tratamiento de precipitación electrolítica y comercialización directa del cátodo obtenido.

DESCRIPCIÓN DEL PROCESO El proceso de extracción por solventes se basa en una acción reversible de intercambio iónico entre dos fases

inmiscibles; la fase orgánica (que contiene al extractante) y la fase acuosa:



el sentido de la reacción está controlado por la acidez (pH) de la solución acuosa. En el proceso global de extracción por solventes intervienen 2 etapas: de extracción y de re-extracción o stripping.

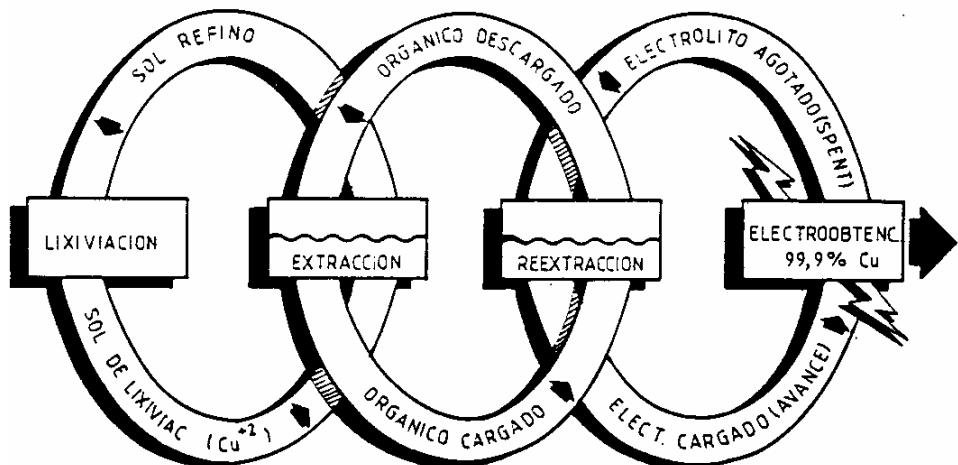


Figura 2.24: Esquema Cílico (CONCEPTO De Anillos) Del Proceso Lixiviación-Extracción por Solventes-Electro Obtención de Cu.

FASE ORGÁNICA

Extractantes En la reacción, el subíndice "o" define a la fase orgánica y "A" a la fase acuosa. El reactivo orgánico, propiamente tal, se representa por HR y CuR_2 el complejo formado producto del intercambio, en la fase orgánica. Extractante (también llamado reactivo), es un compuesto que contiene un grupo funcional que es capaz de reaccionar químicamente con una especie particular de la fase acuosa.

Los extractantes se denominan HR sin reaccionar, al extraer cobre se forma el complejo orgánico CuR_2 , disuelto en la fase orgánica. Al formar el complejo metálico orgánico (CuR_2) se libera H^+ en el acuoso que constituirá el refino que vuelve a lixiviación; el H^+ (se puede hablar de recuperación de ácido sulfúrico) es el agente lixiviante de los minerales oxidados de cobre.

Para el tratamiento de las soluciones de lixiviación de minerales de cobre se emplean reactivos altamente selectivos para el Cu^{2+} , como los reactivos de la conocida serie LIX (LIX 63; LIX 64; LIX-64-N, LIX 70, etc.), los productos ACORGA (P-5100; P-5300) y otros, cuyo poder de extracción para el Cu^{2+} relativo a otros iones es muy fuerte.

Reactivos	Concentración (H_2SO_4) gpl		Empleo
	Extracción	Stripping	
LIX 63	1	160	Extracción de Cu de soluciones amoniacales (Ni, Co).
LIX 64	3	160-200	Extracción de cobre de soluciones levemente ácidas
LIX 64 N	4-10	140-160	Idem anterior; pero selectivo para Cu^{++} sobre ión férrico.
LIX 70	30-40	200-400	En soluciones altamente ácidas o con alta conc. de cobre y selectivo sobre Fe^{+3}
LIX 71(73)	10-15	220-230	Soluciones aciduladas de cobre y selectivo sobre Fe^{+3}
SME-529	4-10	150-160	Similar LIX 64 N
ACORGA P-5100	3-10	170-175	En soluciones diluidas y/o concentrados en cobre y selectivo sobre Fe^{+3}
KELEX 100	>13	160-225	Extracción de cobre de soluciones ácidas y selectivo sobre Fe^{+3}
LIX 34	4-10	140-170	Para soluciones pobres en cobre, de alto hierro. Alta selectividad.

Tabla 2.5: Condiciones de acidez en extractantes para cobre y empleo general

Las propiedades que debe cumplir un extractante son:

- Extraer el máximo del elemento de interés y minimizar la cantidad de extractante a usar.
- Elevada Capacidad de Saturación, la capacidad de saturación es la máxima concentración de especies valiosas que puede retener.
- Propiedades físicas adecuadas para la transferencia de masa y separación de fases, tales como: densidad, viscosidad, etc.
- Selectividad, esta es una propiedad que mide la extracción de determinadas especies en relación con la extracción de otras.
- Fácil reextracción, para que un extractante sea adecuado metalúrgicamente, debe existir un método sencillo y barato para recuperar las especies extraídas.
- Seguridad (bajo punto de inflamación, baja toxicidad, etc.,)

- g) Disponibilidad y costo, además de medios baratos de regeneración.
- h) Estabilidad química bajo las condiciones de uso, un extractante debe ser relativamente estable, de tal modo que pueda ser usado en muchos ciclos de extracción.

Diluyentes El reactivo o agente de extracción no se emplea normalmente solo, sino que suele estar mezclado en una cierta proporción con un diluyente y en algunas ocasiones lleva un tercer componente o modificador para mejorar la separación de fases. En varios trabajos se ha demostrado la importancia del diluyente como participante en el proceso de extracción y no como un mero agente inerte como antes se pensaba. El diluyente suele ser un hidrocarburo u otra substancia inmiscible con el agua y sus propiedades son:

- 1 Debe ser capaz de disolver el reactivo de extracción, tanto libre como en forma de complejo metálico.
- 2 Solubilidad en la fase acuosa muy pequeña, para evitar o disminuir las pérdidas por disolución en la fase acuosa.
- 3 Mezclarse bien con el reactivo de extracción para disminuir su viscosidad y facilitar el contacto entre fases.
- 4 Estabilidad química en un amplio margen de condiciones de operación.
- 5 Punto de inflamación alto, para evitar riesgos de incendios.
- 6 No tener toxicidad para no presentar peligros durante la operación, y de bajo costo.

2.5. ELECTRODEPOSITACIÓN DEL COBRE

2.5.1. PRINCIPIOS

Proceso de Electro-Obtención (EW): La precipitación por reducción electrolítica comúnmente conocida como electro-obtención ó electrodeposición (EW), es actualmente uno de los procedimientos más sencillos para recuperar metales en forma pura y selectiva, respecto de las impurezas existentes en la solución, su característica principal es que el metal ya está en la solución y solamente se trata de recuperarlo depositándolo en el cátodo, mientras el ánodo es esencialmente insoluble.

- a) **Proceso de Electrodepositación (EW) :** En este proceso el metal viene disuelto y el ánodo es esencialmente insoluble

b) Procesos de Electro Refinación (ER): El ánodo contiene el metal que se disuelve, a la vez que se produce el depósito en el cátodo.

c) Galvanoplastia (Electroplating): Consiste en recubrimientos metálicos delgados con fines anticorrosivos y estéticos (cromados).

d) Electro conformado (Electroforming): Es la elaboración de piezas metálicas especiales por vía electrolítica.

Celdas de electrólisis Los procesos electrometalúrgicos tienen lugar en unidades llamadas CELDAS DE ELECTROLISIS, las cuales se agrupan para constituir la nave o planta electrolítica. Una celda de electrólisis está constituida por:

- La celda:

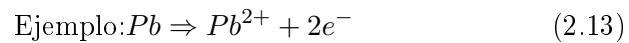
Es un recipiente que contiene el electrolito y los electrodos. En algunos casos, la celda puede ser constituida por dos mitades, conectadas entre sí por un puente salino.

- El electrolito:

Un medio acuoso, que contiene los iones del metal a depositar y otros iones que migran permitiendo el paso de la corriente entre los electrodos.

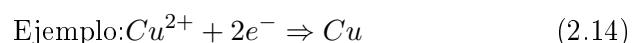
- El ánodo:

Material sólido conductor en cuya superficie se realiza un proceso de oxidación con liberación de electrones.



- El cátodo:

Electrodo sólido conductor en cuya superficie se realiza un proceso de reducción con los electrones provenientes del ánodo.



A) CELDA ELECTROLITICA : La energía eléctrica se transforma en energía química.

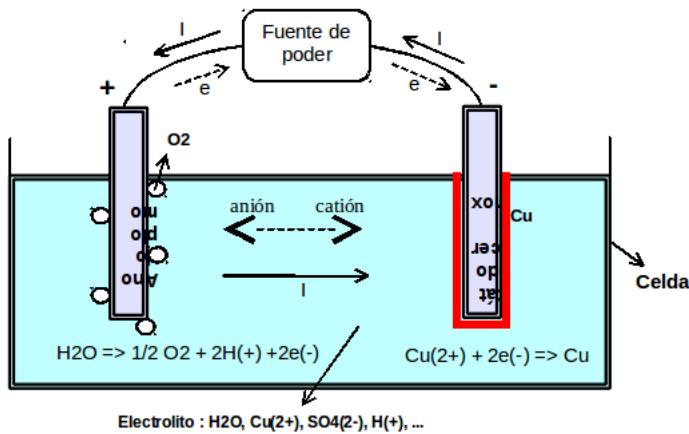


Figura 2.25: Celda electrolítica

B) CELDA GALVÁNICA : La energía química se transforma en energía eléctrica.

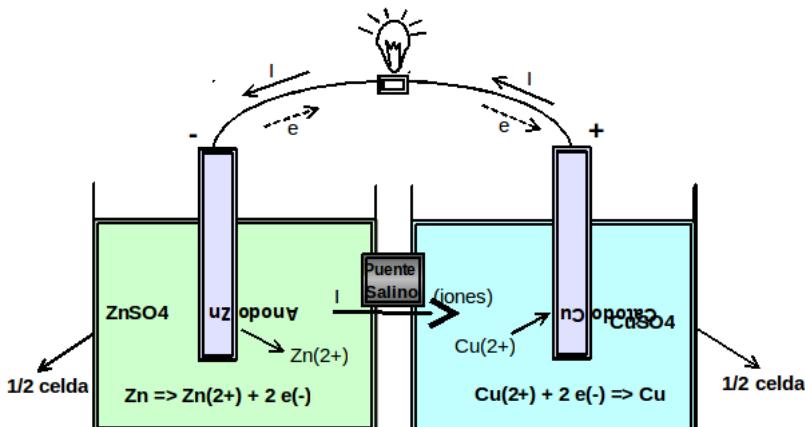


Figura 2.26: Celda galvánica

2.5.2. LEY DE FARADAY

La ley de Faraday establece que la masa de metal depositado es proporcional a la cantidad de corriente que circula a través de la celda y al tiempo de operación de la electrólisis.

Se expresa así:

$$m_F = \frac{M}{nF} Ixt \quad (2.15)$$

Donde:

mF:	masa depositada (g)
M:	Peso molecular del metal depositado
n:	Valencia del ion metálico en la solución
F:	Constante de Faraday ($96487 \frac{\text{Coulomb}}{\text{equivalente}}$) (1 coulomb = 1 A x 1 s)
I:	Corriente que circula (A)
t:	Tiempo de operación de la electrólisis (seg)

El equivalente electroquímico (EEQ) de la sustancia transformada, se define como la cantidad de sustancia que es afectada por el paso de una corriente de 1 A en 1 hora.

El equivalente electroquímico de un metal queda determinado por las siguientes constantes:

$$EEQ = \frac{M}{nF} \times 3600 \quad (2.16)$$

Para el caso del cobre ($EEQ = 1,18 \frac{\text{Kg}}{\text{kA.h}}$), la expresión anterior queda:

$$m_F = 1,18 Ixt \quad (2.17)$$

Donde:

m_F :	masa de cobre depositada (kg)
I:	Corriente que circula (kA)
t:	Tiempo de operación de la electrólisis (h)

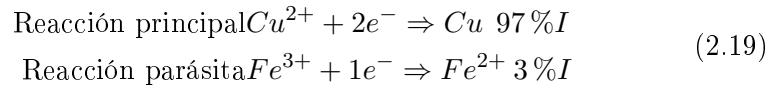
Eficiencia de corriente: La masa que se obtiene con la ecuación de Faraday (m_F) es teórica o estequiométrica, ya que considera que toda la corriente que circula se aprovecha solo para depositar el metal, pero en los procesos reales de EW de cobre, hay reacciones parásitas y la masa depositada realmente (m_R) es menor a lo que se esperaba.

La EFICIENCIA DE CORRIENTE se define como la razón entre la cantidad de cobre depositada y la que se debería haber depositado teóricamente según la ley de Faraday:

$$EC = \frac{m_R}{m_F} \quad (2.18)$$

Como concepto, indica la fracción de corriente que es efectivamente utilizada en la reacción de deposición de cobre. Así, por ejemplo, si la EC es de 0.8 (80 %), significa que solamente el 80 % de la corriente está siendo útilmente utilizado y el 20 % restante está siendo empleado en reacciones paralelas o parasitarias, fugas, etc.

Por ejemplo, en EW de Cu,



2.5.3. ESPECIFICACIONES DE CALIDAD DE LOS CÁTODOS

La EW, como etapa final del proceso hidrometalúrgico, tiene entre sus objetivos producir cátodos de cobre de alta pureza para maximizar los resultados económicos de venta del producto. Los procesos LX/SX/EW han logrado un desarrollo y potencialidad para producir cobre de alta pureza con una calidad superior o similar al cobre electrorefinado. El cátodo "grado A" contiene MAS DE 99.96 % de Cu .

En general, los cátodos electro obtenidos producidos por medio de SX/EW presentan bajos niveles de impurezas de baja tolerancia, como son los elementos: arsénico (As), selenio (Se), bismuto (Bi) y antimonio (Sb). Las impurezas que más problemas presentan son el plomo (Pb), azufre (S) y fierro (Fe). Los niveles de estas últimas impurezas en los cátodos, están influenciadas significativamente por la práctica operacional empleada en las plantas de electro obtención.

La calidad química de los cátodos está ligada fuertemente a la calidad física o apariencia presentada por el depósito; estableciéndose en la práctica operacional, que un deposito liso, denso y coherente, presenta mejor calidad química que otro rugoso, poroso e incoherente. Eso se debe a que, en el primer caso, la solución que contiene iones sulfatos y partículas de plomo, no queda trampeada en posibles huecos del depósito.

De acuerdo al nivel de impurezas, los cátodos pueden ser clasificados en:

- Cátodos de baja calidad (Low Grade)
- Cátodos estándar (Standard Grade)
- Cátodos de alta calidad no registrados (High Grade, Unregistered)
- Cátodos de alta calidad registrados (High Grade registrados en LME o COMEX)

A los cátodos High Grade se les clasifica también como "Cátodos Grado A" (LME) en base a la norma y la norma ASTM B-115/91(Comex) y como Cu-Cath 1 según la norma BS 6017:1981 "Specification for Copper Refinery Shapes."

Grupo de elementos	Elemento	Concent. máxima BS 6017	Concent. máxima ASTM B	Concent. máxima del grupo BS 6017	Concent. máxima del grupo ASTM B
1	Se	2	4		
	Te	2	2	3	5
	Bi	2	2		
2	Cr				
	Mn				
	Sb	4	5	15	
	Cd				
	As	5	5		
	P				
3	Pb	5	8	5	8
4	S	15*	15	15	15
5	Sn		10		
	Ni		8		
	Fe	10	12		15
	Si				
	Zn				
	Co				
6	Ag	25	25	25	25
7	O	**	20		
	Total	65	90		

Tabla 2.6: Concentraciones máximas de impurezas en los cátodos de cobre electrolítico (ppm).

2.5.4. MUESTREO Y ANÁLISIS DE IMPUREZAS

El estado actual del arte en lo que se refiere a la determinación de impurezas de los cátodos electro obtenidos, tiene relación con los siguientes aspectos fundamentales:

- Procedimientos de selección, tratamiento y toma de muestras.
- Procedimientos de análisis de las impurezas contenidas.
- Procedimientos de selección, tratamiento y manipulación.

Prácticas normales de los procedimientos de selección, recolección, lavado, se presentan en las tablas 2.7, 2.8, 2.9, 2.10.

Lavado previo de Cátodos	Lavado en la línea normal de proceso de lavado Lavado separado de cátodos de muestra	Puede presentar desviaciones sistemáticas de calidad por no eliminación de sales o borras.
Inspección física	Verificación de existencia de nódulos o manchas y registro de calidad física	Se debe disponer de un manual de inspección y catalogación de defectos típicos que ameriten el rechazo.
Limpieza de cátodos	Eliminación de nódulos aislados o rechazo según procedimiento	Operación manual.
Pesaje de Cátodos	Pesaje en línea Pesaje en básculas certificadas del total de los cátodos Verificaciones y contrastaciones de básculas.	Es importante el control metrológico de las básculas
Manipulación y Transporte	Control de enzunchedo, carga, descarga y control de contaminaciones, daños o deformaciones	Es importante las condiciones del ambiente de manejo de cátodos.
Lugar de muestreo	Toma de muestras en sala acondicionada (Taladrado, punzando u otro) Toma de muestras en forma contigua a línea de producción.	Operaciones de muestreo pueden ser automatizadas Debe ser analizada

Tabla 2.7: Procedimientos de selección, recolección, lavado de cátodos.

Metodo	Ventajas	Desventajas	Observaciones
Taladrado	Baja inversión. Rapidez Automatizable Si el proceso productivo está bajo control y la distribución de impurezas es homogénea, el taladrado es suficiente para obtener muestras para la determinación de impurezas	Alto costo de operación si no es automatizado. Mala representatividad Tamaño de viruta inadecuado para análisis directo. Riesgo de contaminación con fierro. Riesgo de alteración de oxidación y pérdida de contaminantes por calentamiento con la broca. No puede ser utilizado en la línea de producción y los cátodos deben ser separados para la obtención de la muestra.	Para análisis químico elemental por absorción atómica u otras técnicas, requiere de viruta obtenida del cátodo o de lingote obtenido después de fusión en atmósfera controlada. Para análisis espectrométricos se requiere de fusión en atmósfera controlada y granallado o bien de peletizado de la viruta obtenida del lingote. Las normas no se pronuncian sobre este método y no es recomendado como procedimiento en caso de disputas comerciales. Plantilla de muestreo debe ser definida por distribución de impurezas.

Metodo	Ventajas	Desventajas	Observaciones
Punzonado	<p>Inversión moderada</p> <p>Rapidez</p> <p>Automatizable</p> <p>Puede ser incluido en la línea de proceso para la obtención de los discos.</p> <p>Si el proceso productivo esta bajo control y la distribución de impurezas es homogénea, el punzonado es adecuado como procedimiento de obtención de muestras para la determinación de impurezas.</p>	<p>Alto costo de operación si no es automatizado.</p> <p>Mala representatividad.</p> <p>Los discos deben ser fundidos en atmósfera controlada.</p> <p>Riesgo de contaminación y oxidación en la manipulación para obtención de la muestra.</p>	<p>Para análisis químico elemental por absorción atómica u otras técnicas, requiere de viruta obtenida después de la fusión en atmósfera controlada de los discos.</p> <p>Para análisis espectrométricos se requiere de fusión y granallado o bien análisis en equipo de chispa sobre los discos Propuesto para evaluación en BSI DD96:1984.</p> <p>Plantilla de muestreo debe ser definida por distribución de impurezas</p>

Metodo	Ventajas	Desventajas	Observaciones
Aserrado	Buena representatividad Inversión moderada Automatizable Muy lento, 10 a 15 minutos por cátodo	Alto costo de operación si no es automatizado. Riesgo de alteración de oxidación y pérdida de contaminantes por calentamiento con la sierra.	Propuesto para evaluación en BSI DD96:1984. Para análisis espectrométricos se requiere de fusión en atmósfera controlada y granallado o bien de peletizado de la viruta obtenida de lingote después de fusión Reconocido por la literatura como un procedimiento de buena representatividad alternativo al seccionado. No requiere de plantilla de muestreo

Metodo	Ventajas	Desventajas	Observaciones
Seccionado	Buena representatividad Aceptado por normas	Alta inversión Costo de operación muy alto Procedimiento lento No automatizable	Recomendado como método arbitral por la norma ASTM B115 - 91. Para análisis espectrométricos se requiere de fusión en atmósfera controlada y granallado o bien de peletizado de la viruta obtenida del lingote producto de la fusión. Propuesto para evaluación en BSI DD96:1984. No requiere de plantilla de muestreo

Tabla 2.8: Procedimientos de selección, recolección, lavado de cátodos.

Grupo de elementos	Elemento	Método	Norma
1	Se	AA Hidruros AA Horno grafito	BS 7317-3 1990 BS 7317-4 1990 y ASTM B 115-91
	Te	AA Hidruros AA Horno grafito	BS 7317-3 1990 BS 7317-4 1990 y ASTM B 115-91
	Bi	AA Hidruros AA Horno grafito	BS 7317-3 1990 BS 7317-4 1990 y ASTM B 115-91
2	Cr	AA Volúmenes discretos	BS 7317-2 1990
	Mn	AA Volúmenes discretos	BS 7317-1 1990
	Sb	AA Hidruros AA Horno grafito	BS 7317-3 1990 BS 7317-4 1990 y ASTM B 115-91
	Cd	AA Volúmenes discretos	BS 7317-1 1990
	As	AA Hidruros AA Horno grafito	BS 7317-3 1990 BS 7317-4 1990 y ASTM B 115-91
	P	Colorimétrico	BS 7317-6 1990
3	Pb	AA Horno grafito AA colección con lantano	BS 7317-4 1990 y ASTM B 115-91 BS 7317-7 1990
4	S	Oxidación (Leco) Generación H_2S	BS 7317-5 1990
5	Sn	AA Hidruros AA Horno grafito	BS 7317-3 1990 BS 7317-4 1990 y ASTM B 115-91
	Ni	AA Volúmenes discretos AA Horno grafito	BS 7317-2 1990 ASTM B 115-91
	Fe	AA Volúmenes discretos AA Horno grafito	BS 7317-2 1990 ASTM B 115-91
	Si	Colorimétrico	BS 7317-6 1990
	Zn	AA Volúmenes discretos	BS 7317-2 1990
	Co	AA Volúmenes discretos	BS 7317-2 1990

6	Ag	AA AA Horno grafito	BS 7317-1 1990 ASTM B 115-91
7	O	Combustión detector infrarrojo (Leco)	ASTM B 115-91
	Cl	Indirecto (Gravimetría, AA)	No normalizado
	Cu	Electrogravimetría	ISO 1553-1976(E) ASTM E-53-86a

Tabla 2.9: Procedimientos de análisis químico de las impurezas contenidas

Método	Elemento	Ventajas	Desventajas
Espectro-metría de emisión	As, Sb, Fe, Ni, Pb, Bi, Te, Zn, Sn, Cd, Ag	Rapidez de análisis	Preparación de muestras lenta. Alta inversión. Requiere de buenos estándares. Límite de detección limitado. Precisión limitada. Rango de calibración limitado
Absorción atómica simple(DVN) Especial	Ag, Ni, Cd, Mn, Co, Fe, Cr, Zn, Pb, Cl, Au	Inversión baja. Amplio rango de calibración. Versátil	Aplicación limitada Lento Límite detección limitado
Absorción atómica con generación hidruros	Se, Te, Bi, Sb, As,	Bajo límite detección	Inversión complementaria Aplicación limitada Lento
Absorción atómica con generación hidruros	Se, Te, Bi, Sb, As,	Bajo límite detección	Inversión complementaria Aplicación limitada Lento
Plasma inductivo (ICP)	As, Sb, Fe, Ni, Pb, Bi, Te, Zn, Sn, Cd, Ag	Bajo límite detección	Alta inversión Lenta preparación de muestras
Combustión	S, O	Rapidez y alta precisión	Alta inversión. Aplicación limitada o exclusiva
Electrogravimetría	Cu	Alta precisión	Alta inversión Proceso lento

Tabla 2.10: Ventajas y desventajas de las metodologías

2.5.5. CERTIFICACIÓN DE CALIDAD

En algunos casos las empresas productoras de cátodos establecen instalaciones de laboratorios en sus plantas, con el objetivo principal de controlar sus operaciones y procesos, encargando la certificación de la calidad de sus productos a una empresa de servicios. El hecho de que un tercero certifique la calidad permite a las empresas productoras proyectar imparcialidad y solvencia ante los potenciales compradores.

Esta práctica garantiza por un lado una menor inversión y dotación de personal de laboratorio y un adecuado control de procesos, y por otro lado durante la puesta en marcha y primeras ventas, ofrecer un producto que ha sido certificado por un laboratorio de reconocido prestigio, con lo cual la penetración y aceptación del mercado podría ser rápida y de buena acogida.

Esta práctica encierra un riesgo, que el laboratorio cometa errores y no los reconozca, con lo cual induce al productor a entrar en discusión o negociaciones con el comprador a un costo no despreciable. Esto puede ser evitado si existen instancias de control del prestador del servicio ya sea internas o externas, la auditoria periódica y controles de trazabilidad.

Lo anterior es razonable, sin embargo para que esto se cumpla según lo planeado, lo importante y fundamental, es que por una parte la muestra sea representativa y por otra, que la empresa que efectúe la certificación cuente con los recursos adecuados en infraestructura, experiencia, equipamiento y profesionales que garanticen que sus resultados serán de una precisión y exactitud tal, que serán reproducibles en los embarques analizados en destino.

En los casos que se generan discrepancias entre comprador y vendedor, se recurre al arbitraje y en tal situación la misión de un representante, es verificar que se cumplan los procedimientos establecidos en las normas ASTM o BS bajo la cual fue calificado el lote, de modo que los resultados obtenidos por el arbitraje sean ajustados a normas.

Considerando estos antecedentes, si el muestreo en origen es bueno y la caracterización analítica son reproducibles en cualquier laboratorio internacional o arbitral, ya sean basados en las normas ASTM o BS, no es relevante disponer de la certificación en origen por una empresa con renombre internacional y con representación en diferentes lugares del mundo, ya que lo que importa es su real capacidad y su nivel técnico para tomar muestras y efectuar análisis que sean repetibles frente al arbitraje.

En Perú existe SGS DEL PERÚ que certifica la calidad con la norma ISO 9001.

A nivel mundial, esta situación es semejante, observándose que mayoritariamente se muestrea por taladrado y se analiza por espectrometría o absorción atómica la mayoría de los elementos y el resto por métodos clásicos e instrumentales.

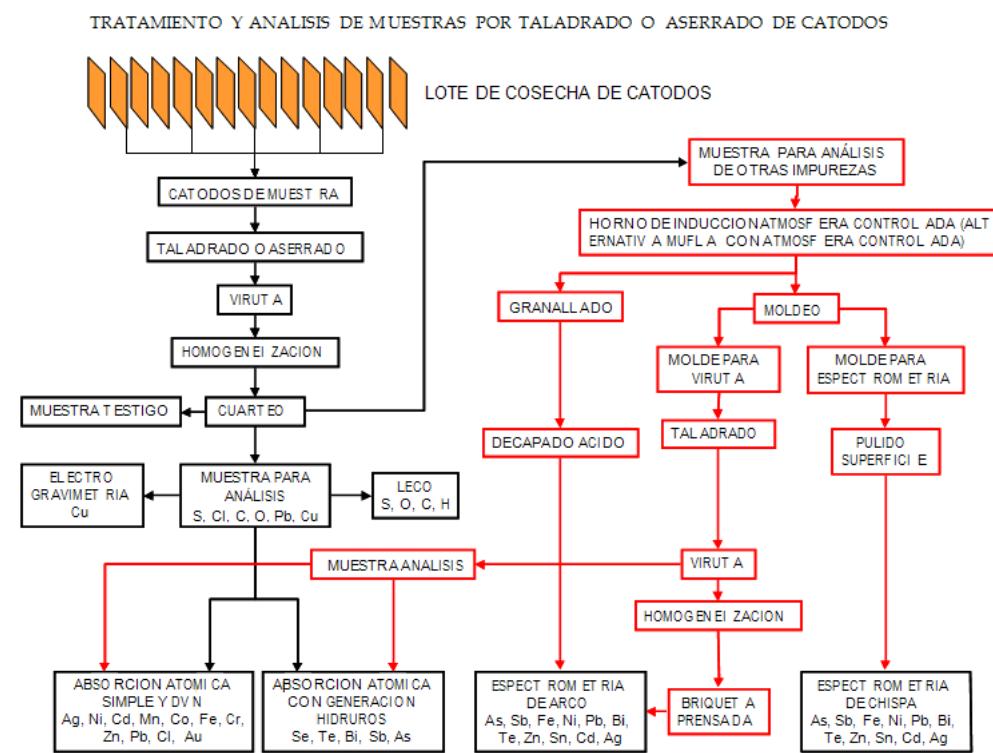


Figura 2.27: Tratamiento y análisis de muestras por taladrado o aserrado de cátodos.

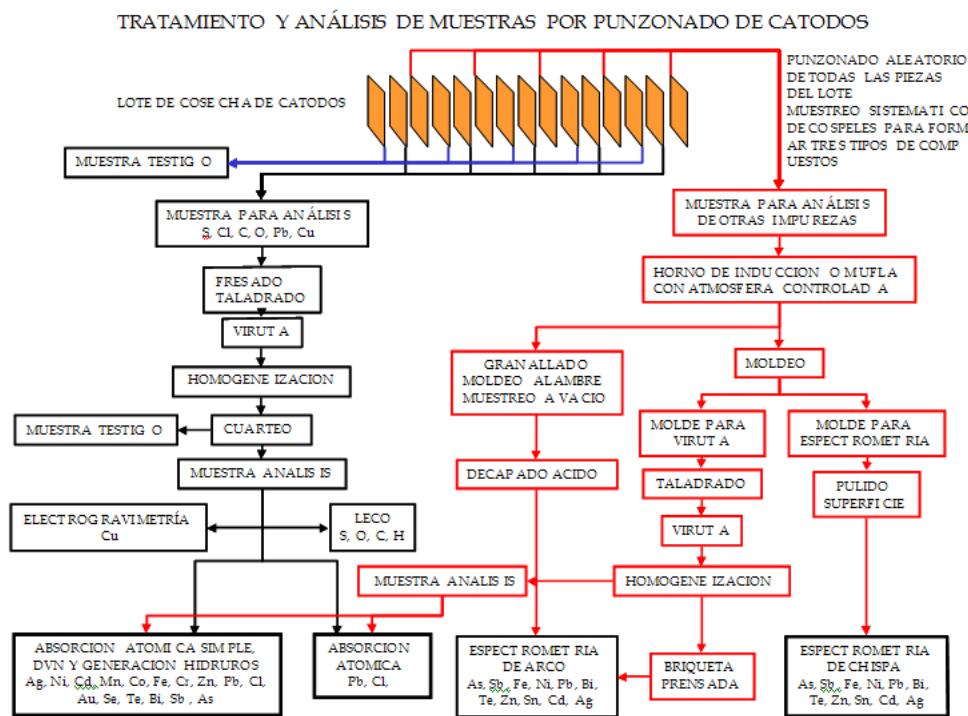


Figura 2.28: Tratamiento y análisis de muestras por punzonado de cátodos.

2.6. MARCO TEORICO DE DISEÑOS EXPERIMENTALES

En muchas industrias el uso efectivo del diseño de experimentos es la clave para obtener altos rendimientos, reducir la variabilidad, reducir los tiempos de entrega, mejorar los productos, reducir los tiempos de desarrollo de nuevos productos y tener clientes más satisfechos.

Un diseño de experimentos es una prueba o serie de pruebas en las cuales se hacen cambios a propósito en las variables de entrada de un proceso, de tal forma que se puedan observar e identificar cambios en la respuesta de salida.

Los productos resultantes tienen una o más características de calidad observables o respuestas (Críticas para la calidad si el cliente reclama por su no cumplimiento - CTQ's). Algunas de las variables del proceso $X_1, X_2, X_3, \dots, X_p$ son controlables o factores de control, mientras que otras $Z_1, Z_2, Z_3, \dots, Z_q$ no son controlables (a pesar de que pueden ser controladas durante el desarrollo de las pruebas), y se denominan factores de ruido.

Los objetivos del diseño de experimentos son:

1. Determinar cuáles variables tienen más influencia en la respuesta, y.
2. Determinar en donde ajustar las variables de influencia x_s , de tal forma que y se acerque al requerimiento nominal deseado.
3. Determinar donde ajustar las variables de influencia x_s de tal forma que la variabilidad en y sea pequeña.
4. Determinar donde ajustar las variables de influencia x_s de tal forma que los efectos de las variables incontrolables z sean minimizados.

Con la aplicación del DOE durante el desarrollo de los procesos podemos obtener los beneficios siguientes:

1. Rendimiento mejorado.
2. Variabilidad reducida y comportamiento cercano al valor nominal.
3. Tiempo de desarrollo reducido.
4. Costos totales reducidos.
5. Mejor desempeño y confiabilidad en el campo.

Como ejemplos de aplicaciones del diseño de experimentos tenemos las siguientes:

1. Evaluación y comparación de configuraciones básicas de diseño.
2. Evaluación de alternativas de material.
3. Evaluación de diferentes proveedores.
4. Determinación de parámetros clave de diseño (ej: ángulo, velocidad, método) con impacto en el desempeño.

2.6.1. GUÍA PARA EL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Para tener éxito en el diseño de experimentos, es necesario que todos los involucrados en el experimento tengan una idea clara del objetivo del experimento, de los factores a ser estudiados, como se realizará el experimento y al menos una idea cualitativa de cómo se analizarán los datos.

El procedimiento recomendado por Montgomery tiene los pasos siguientes:

1. Reconocimiento y establecimiento del problema.

2. Selección de factores y niveles.
3. Selección de la variable de respuesta.
4. Selección del diseño experimental.
5. Realización del experimento.
6. Análisis de los datos.
7. Conclusiones y recomendaciones.

Capítulo 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. PRUEBAS EXPERIMENTALES

3.1.1. EQUIPOS, MATERIALES Y REACTIVOS QUÍMICOS

- Rectificador de corriente con capacidad de transformación de 30 amperes y 110 volts. (Para transformar la energía eléctrica alterna en corriente directa); la fuente de poder se alimenta con energía eléctrica alterna de 110 volts.
- Celda Electrolítica. La celda electrolítica se construye de dimensiones 15x15x30cm, cuatro ánodos de plomo y tres cátodos de acero inoxidable de 10cm. de ancho y 10cm. de largo.
- Solución (Electrólito) tiene concentraciones de cobre y ácido sulfúrico de 45 y $180 \frac{gr}{L}$ respectivamente; el cobre está ionizado en forma de sulfato de cobre.
- Balanza analítica de plato de 50 gramos de capacidad con 0.001 gramos de error.
- Espectrofotómetro de absorción atómica para analizar muestras de los cátodos depositado en análisis de plomo y azufre (se contrato el servicio de un laboratorio particular) con lámparas de cobalto, cobre, plomo y azufre alimentado con acetileno y oxígeno para llegar a un rango promedio de $3000^{\circ}C$ de llama y que trabaja por digestión acida con una sensibilidad de ppb (partes por billón ó miligramos por tonelada).
- Ácido sulfúrico químicamente puro, las diluciones serán preparadas a partir de este para obtener el electrolito sintético.
- Material de vidrio:

- Vasos de precipitados de 50, 100 ,1000 cm^3 .
- Picetas de 500 cm^3 .
- Pipetas de 2 y 10 cm^3 .
- Matraces de 50 cm^3 .
- Probeta graduada de 10 cm^3 .
- Vidrio de reloj
- Varilla de vidrio
- Embudo de vidrio
- Lentes de seguridad.
- Mandil de laboratorio antiácido.
- Guantes de nitrilo y neopreno para el manejo del acido QP.
- Respirador de silicona con cartuchos de gas orgánico.
- Termómetro digital.
- Estufa de laboratorio para calentar soluciones.

3.1.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente se procedió a preparar el electrolito sintético:

Electrolito sintético	
Cu	40,7 – 44,8 gpl(según experimentos)
Acido	170gpl

Esto quiere decir por ejemplo que para una solución de 40.7 gramos por litro de cobre y 170 gramos por litro de ácido se tuvo que agregar 92,69 cm^3 de ácido (siendo su densidad 1,834 $\frac{gr}{ml}$) y enrasar a un litro de solución en un vaso de precipitado de 1 litro de capacidad.

Luego agregamos los trozos de alambre de cobre a los que aparte de pelar, se les quemó para eliminar la película de recubrimiento que llevan consigo, se agregó el peso de 40.7 gramos y se dejó disolviendo en la solución acida hasta su disolución total; obteniendo así un electrolito sintético de acuerdo a nuestras necesidades.

Luego de lo cual se procedió a calentar las soluciones a las temperaturas que vamos a usar como variables de control. Entonces se procedió a los experimentos de acuerdo a siguiente secuencia :

1. Pesar los cátodos (láminas de acero inoxidable)
2. Colocar 2L de solución en la celda, introducir los electrodos (ánodos y cátodos) y conectarlos a la fuente de poder, cátodo al negativo y ánodo al positivo, además de agregar los aditivos que se requieren de acuerdo a cada experimento.
3. Accionar el interruptor de la fuente y se inicia la electrodeposición del cobre.
4. Proporcionar un tiempo de electro obtención de 1 hora.
5. Interrumpir la energía eléctrica y extraer el cátodo con el cobre depositado, lavarlo con agua.
6. Secar el cátodo y pesarlo, la diferencia en peso es el cobre depositado en una hora.
7. Muestrear de los cátodos electro obtenidos y se enviarán para su análisis por espectrofotometría de absorción atómica.

3.1.3. DETERMINACIÓN DE VARIABLES DE CONTROL

Para identificar las variables relevantes que inciden en la calidad del cobre, se identificaron los factores que inciden directamente en los niveles de plomo y azufre presentes en los cátodos de cobre.

Los factores considerados en un principio fueron los siguientes: Concentración de Cobre, Concentración de Cobalto, Temperatura del electrolito, Densidad de Corriente, Peso Cátodos, Dosificación de Guar y Flujo Alimentación Celda.

Dada la experiencia operacional previa existente sobre la materia se optó por realizar dos diseños experimentales utilizando la información histórica ya existente y previamente depurada. El carácter de los diseños fue el siguiente: un diseño 2^3 con el plomo como su variable de respuesta y un segundo diseño 2^{4-1} con el azufre como su variable de respuesta.

3.1.3.1. VARIABLES INDEPENDIENTES

- Plomo (ppm)
- Azufre (ppm)

3.1.3.2. VARIABLES DEPENDIENTES

Para el caso puntual de las variables de control o variables dependientes utilizaremos la variables más ampliamente usadas en referencias bibliográficas y a través de los experimentos que realizaremos, determinaremos en

que dimensión son efectivamente importantes para nuestro proceso o si de hecho no lo son las descartaremos a medida que avance nuestro trabajo de investigación.

VARIABLES	MINIMO(-1)	MAXIMO(+1)
Temperatura de electrolito ($^{\circ}C$)	44	48
Densidad de corriente ($\frac{A}{m^2}$)	260	315
Concentración de cobalto (ppm)	135	160

Tabla 3.1: Variables dependientes para el plomo

VARIABLES	MINIMO(-1)	MAXIMO(+1)
Densidad de corriente ($\frac{A}{m^2}$)	260	315
Cu (gpl)	40.7	44.8
Temperatura de electrolito ($^{\circ}C$)	44	48
Goma guar ($\frac{gr}{tm}$)	90	180

Tabla 3.2: Variables dependientes para el azufre

3.1.4. CÁLCULOS

Por ejemplo para el experimento número 1 del Plomo se empleó un electrolito de $42,75\text{gpl}$ de cobre (el promedio de los valores propuestos ya que no es variable de control para el plomo), 170gpl de ácido sulfúrico ($92,69\text{cm}^3$ ya que su densidad es $1,834 \frac{gr}{cm^3}$), se empleó una temperatura de 46 grados centígrados, una densidad de corriente de 17.25 amperes (ya que las dimensiones de los cátodos son de $0.1\text{mx}0.1\text{m}$ su área es de 0.01m^2 a ello se multiplica por las 2 caras y por los 3 cátodos y se multiplican por el valor referencial de la prueba que es de 287.5 amperes por m^2), asimismo se agrega 0.295 gramos de sulfato de cobalto (en vista de que son $147.5 \frac{gr}{m^3}$ de solución, 1m^3 tiene 1000 litros y nosotros utilizamos 2 litros por celda) y la aplicación de 2 voltios por cada celda.

Y así sucesivamente vamos planteando y ejecutando cada uno de los 11 experimentos propuestos a los que a continuación mostramos los resultados obtenidos:

<i>Nº</i>	Temperatura($^{\circ}C$)	Densidad corriente (A/m^2)	Cobalto (ppm)	Plomo (ppm)
1	46	287.5	147.5	3.266
2	44	260	135	3.169
3	48	260	135	2.997
4	44	315	135	4.276
5	48	315	135	5.544
6	46	287.5	147.5	3.682
7	44	260	160	4.549
8	48	260	160	3.175
9	44	315	160	2.621
10	48	315	160	3.842
11	46	287.5	147.5	3.680

Tabla 3.3: Experimentos realizados en laboratorio y resultados obtenidos para el plomo

Asimismo para el caso del azufre se procedió a evaluar los siguientes experimentos.

Por ejemplo para el experimento número 1 del azufre se empleó un electrolito de $42,75\text{gpl}$ de cobre (valor propuesto como variable de control), 170gpl de ácido sulfúrico ($92,69\text{cm}^3$ ya que su densidad es $1,834\text{gr}/\text{cm}^3$), se empleó una temperatura de 46 grados centígrados, una densidad de corriente de 17.25 amperes (ya que las dimensiones de los cátodos son de $0.1\text{mx}0.1\text{m}$ su área es de 0.01m^2 a ello se multiplica por las 2 caras y por los 3 cátodos y se multiplican por el valor referencial de la prueba que es de 287.5 amperes por m^2), asimismo se agrega 0.27 gramos de goma guar (en vista de que son $135\text{gr}/\text{m}^3$ de solución, 1m^3 tiene 1000 litros y nosotros utilizamos 2 litros por celda) y la aplicación de 2 voltios por cada celda.

Y así sucesivamente vamos planteando y ejecutando cada uno de los 11 experimentos propuestos a los que a continuación mostramos los resultados obtenidos:

<i>Nº</i>	Densidad corriente(A/m^2)	Temperatura($^{\circ}C$)	Cobre (gpl)	Goma guar (gr/m^3)	Plomo (ppm)
1	287.5	46	42.75	135	7.058
2	260	44	40.7	90	8.973
3	315	44	40.7	180	7.961
4	260	48	40.7	180	7.991
5	315	48	40.7	90	8.150
6	287.5	46	42.75	135	7.059
7	260	44	44.8	180	6.173
8	315	44	44.8	90	5.999
9	260	48	44.8	90	8.066
10	315	48	44.8	180	5.472
11	287.5	46	42.75	135	7.064

Tabla 3.4: Experimentos realizados en laboratorio y resultados obtenidos para el azufre

3.1.5. TRATAMIENTO DE RESULTADOS

Es entonces que procedemos al análisis por computador apoyándonos en el programa estadístico STATGRAPHICS, es necesario mencionar que dicho análisis se puede ejecutar en cualquier software estadístico y cuyos resultados son:

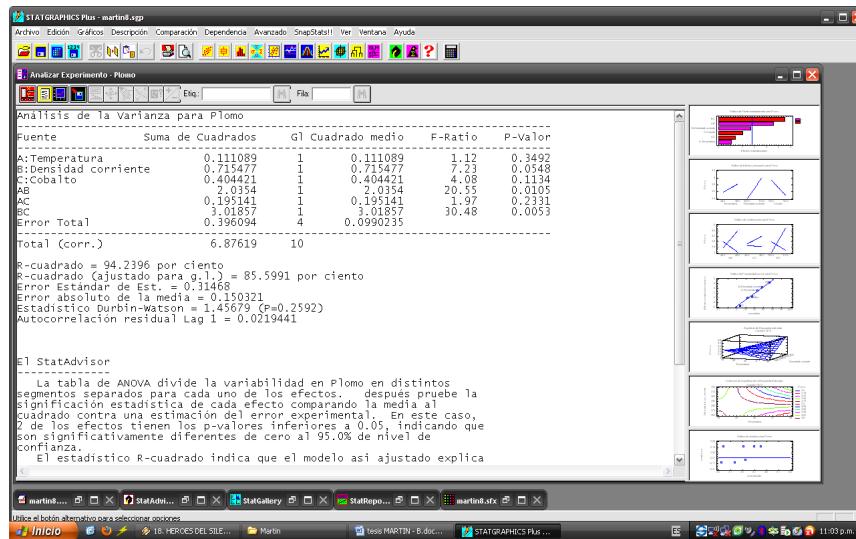


Figura 3.1: Análisis de la varianza (anova) para el plomo

El indicador r-cuadrado nos indica al 94.23 % de confianza que nuestro

análisis es consistente; además el valor de la columna f-ratio nos indica el orden de importancia de nuestras variables analizadas, siendo que la interacción densidad-cobalto es la más importante (f-ratio de 30.48) y además la columna del p-valor es la probabilidad de que nuestras variables sean importantes en el diseño y siendo que nuestra confianza al analizar es de 95% (es decir 0.95) el error es de 0.05 (5% restante) y son precisamente los valores de esta columna inferiores a 0.05 los que representan a las variables importantes en nuestro diseño siendo las interacciones densidad-cobalto y temperatura-densidad.

Asimismo se obtuvo una ecuación que representa la tendencia de las variables:

$$\begin{aligned} Plomo = & 3,64661 - 1,65628 * Temperatura - 0,147416 * Densidadcorriente \\ & + 0,783136 * Cobalto + 0,00917101 * Temperatura * Densidadcorriente \\ & - 0,00624726 * Temperatura * Cobalto - 0,00178695 * Densidad \\ & corriente * Cobalto \end{aligned}$$

Luego con la ecuación obtenida se procedió a calcular de manera iterativa la concentración óptima de plomo (siendo que deseamos disminuirla), obteniendo los siguientes resultados de valores recomendados para las variables de control:

Meta: minimizar Plomo

Valor Optimo = 2.70314

Factor	Inferior	Mayor	Óptimo
Temperatura	44.0	48.0	44.0
Densidad corriente	260.0	315.0	315.0
Cobalto	135.0	160.0	160.0

Tabla 3.5: Respuesta optimizada

En el siguiente gráfico de pareto vemos la misma relación de la tabla anova que indica que las variables más representativas son las interacciones densidad-cobalto y temperatura-densidad.

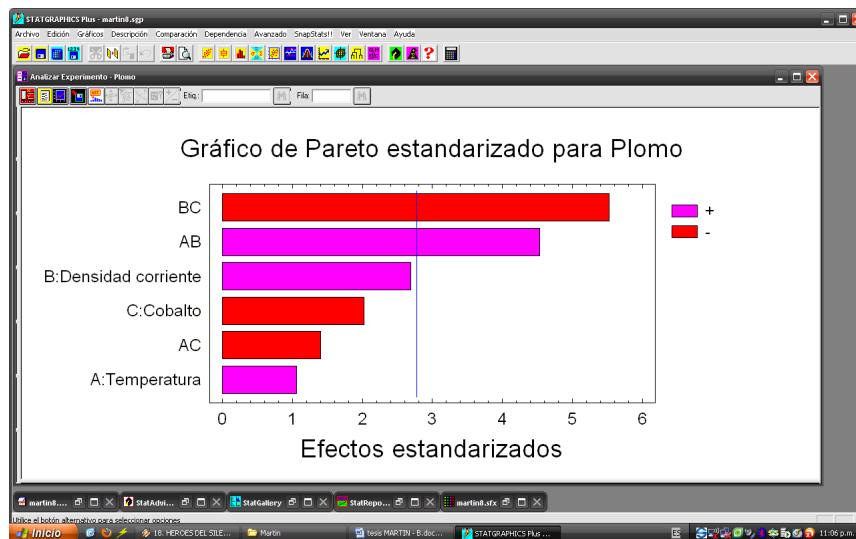


Figura 3.2: Gráfica de pareto para el plomo

En la siguiente gráfica se observa en qué medida afectan las variables de control el contenido de plomo en ppm en el cátodo electroobtenido, siendo que la variable que más importa es la densidad de corriente, aunque estadísticamente son más importantes las interacciones que las variables por si solas con aproximadamente 0.6 ppm a medida que disminuye.

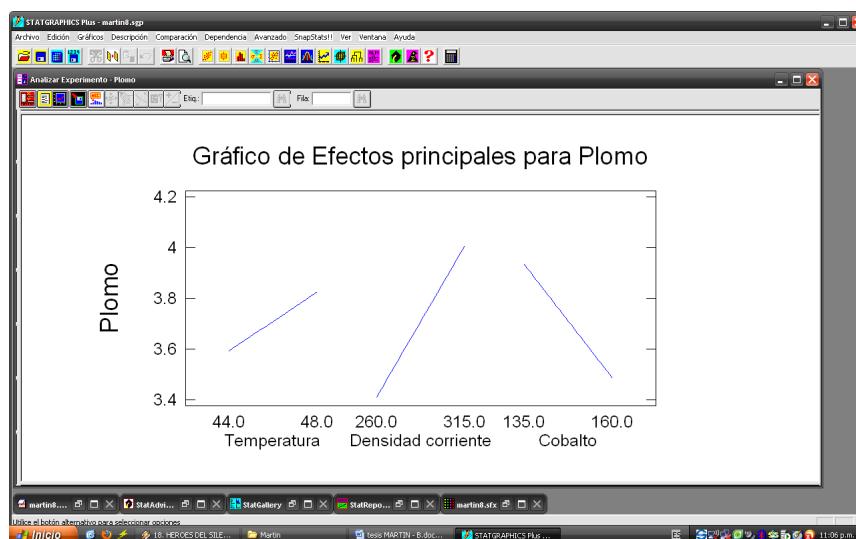


Figura 3.3: Gráfica de efectos para el plomo.

En la gráfica siguiente vemos las interacciones importantes (aquellas que se cruzan entre sí) siendo las interacciones AB aproximadamente 1.2 ppm y la interacción BC aproximadamente 1.6 ppm respecto del contenido de

plomo en el cátodo electro obtenido.

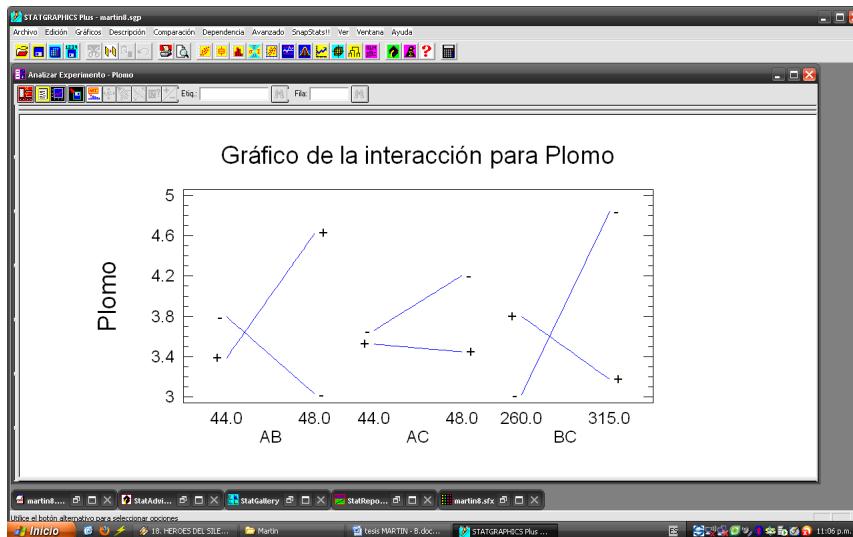


Figura 3.4: Gráfica de interacciones para el plomo.

En la siguiente gráfica de 2 dimensiones de la densidad de corriente vs temperatura podemos apreciar que para disminuir el contenido de plomo en nuestros cátodos (color rosado de la leyenda de 3.0 a 3.18 ppm de plomo) debemos mantener la temperatura entre 47 y 48 grados centígrados y a su vez la densidad de corriente entre 260 y 265 amp/cm^2 .



Figura 3.5: Gráfica de superficie de respuesta estimada de Temperatura VS Densidad.

En la siguiente gráfica de 2 dimensiones del cobalto vs densidad de corriente podemos apreciar que para disminuir el contenido de plomo en nuestros cátodos (color rosado de la leyenda de 3.0 a 3.18 ppm de plomo) debemos mantener el sulfato de cobalto entre 130 y 140 gr/m^3 y a su vez la densidad de corriente entre 260 y 270 amp/cm^2 .

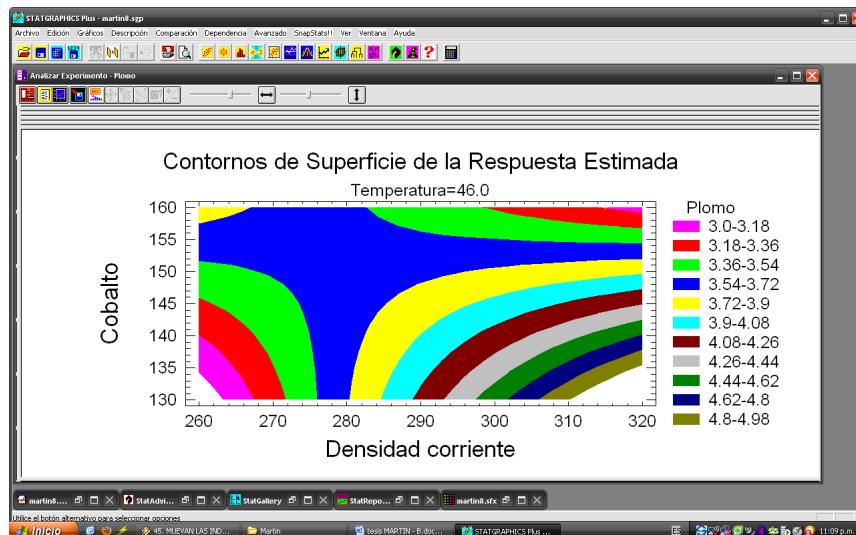


Figura 3.6: Gráfica de superficie de respuesta estimada de Cobalto VS Densidad.

Luego para lo relativo al azufre tenemos:

Inicialmente veremos el análisis de la varianza en donde reflejara que variables de control son estadísticamente importantes y en qué orden de importancia respecto de nuestros experimentos para reducir el contenido de azufre en nuestros cátodos de cobre.

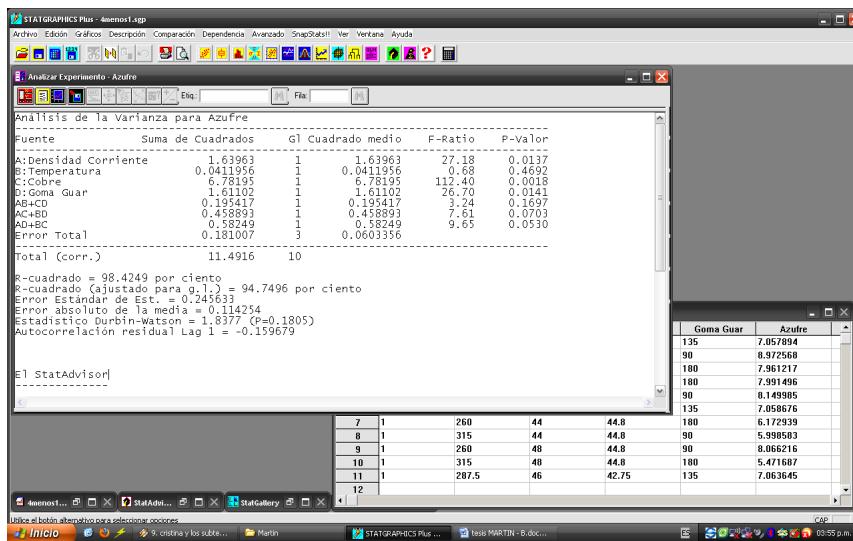


Figura 3.7: Análisis de la varianza (anova) para el azufre.

El indicador r-cuadrado nos indica al 98.42 % de confianza que nuestro análisis es consistente; además el valor de la columna f-ratio nos indica el orden de importancia de nuestras variables analizadas, siendo que la variable cobre es la más importante (f-ratio de 112.4) y además la columna del p-valor es la probabilidad de que nuestras variables sean importantes en el diseño y siendo que nuestra confianza al analizar es de 95 % (es decir 0.95) el error es de 0.05 (5 % restante) y son precisamente los valores de esta columna inferiores a 0.05 los que representan a las variables importantes en nuestro diseño siendo las variables cobre, densidad y goma guar (en este orden específico).

Asimismo obtuvimos una ecuación que representa a nuestro proceso:

$$\text{Azufre} = 30,8989 - 0,0164625 * \text{DensidadCorriente} + \\ 0,0358798 * \text{Temperatura} - 0,449137 * \text{Cobre} - \\ 0,00997226 * \text{GomaGuar}$$

Luego con la ecuación obtenida se procedió a calcular de manera iterativa la concentración óptima de plomo (siendo que deseamos disminuirla), obteniendo los siguientes resultados de valores recomendados para las variables de control:

Meta: minimizar Azufre

Valor Optimo = 5.39314

Factor	Inferior	Mayor	Óptimo
Densidad corriente	260.0	315.0	315.0
Temperatura	44.0	48.0	48.0
Cobre	40.7	44.8	44.8
Goma guar	90.0	180.0	180.0

Tabla 3.6: Respuesta optimizada

En el siguiente gráfico de pareto vemos la misma relación de la tabla anova que indica que las variables más representativas son el cobre, la densidad de corriente y la goma guar en ese orden específico.

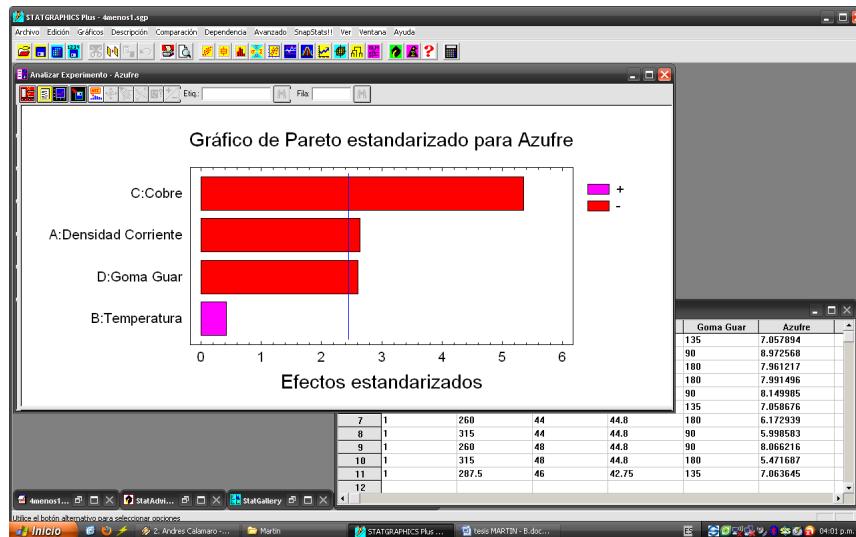


Figura 3.8: Gráfica de pareto para efectos principales.

En el siguiente gráfico de pareto vemos la misma relación de la tabla anova que indica que las interacciones de las variables no son representativas de nuestro modelo así como tampoco lo es la variable temperatura.

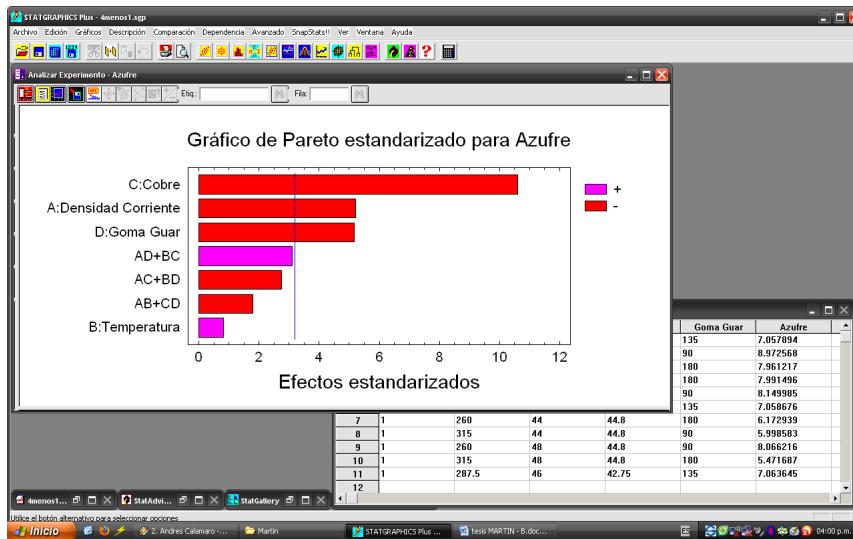


Figura 3.9: Gráfica de pareto para efectos principales y de segundo orden.

En las siguientes gráficas de 3 dimensiones se observa que:

- Que en la relación densidad vs cobre hay que mantener valores altos de corriente y cobre para bajar el contenido de azufre.
- Que en la relación cobre vs goma guar hay que mantener valores altos de goma guar y cobre para bajar el contenido de azufre.
- Que en la relación densidad vs goma guar hay que mantener valores altos de corriente y goma guar para bajar el contenido de azufre.

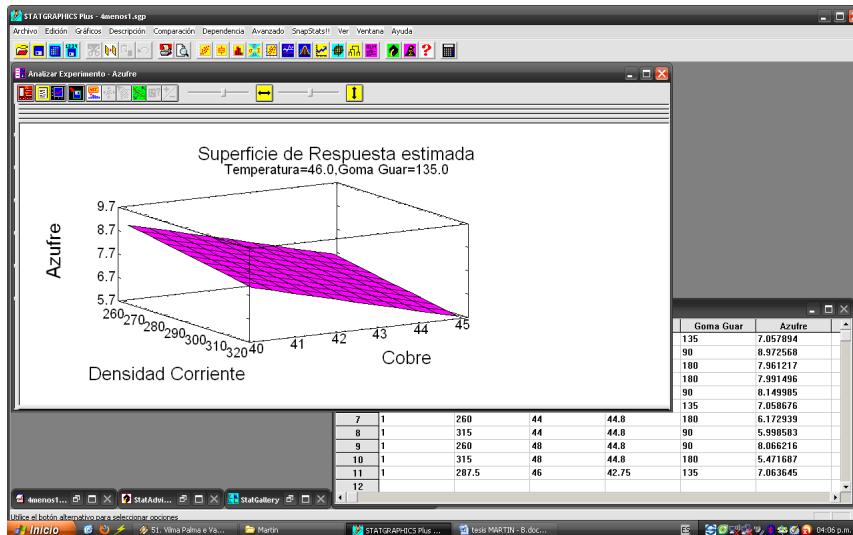


Figura 3.10: Gráficas de superficie de respuesta estimada para el azufre-a.

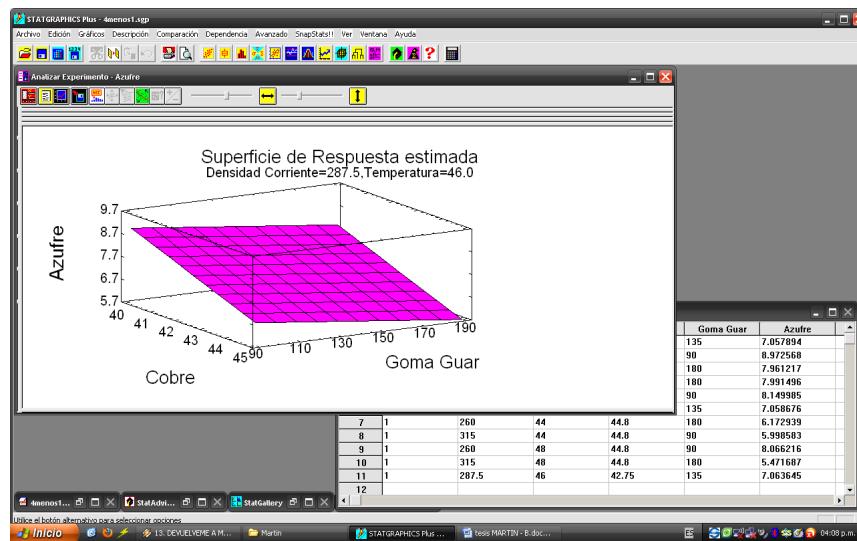


Figura 3.11: Gráficas de superficie de respuesta estimada para el azufre-b.

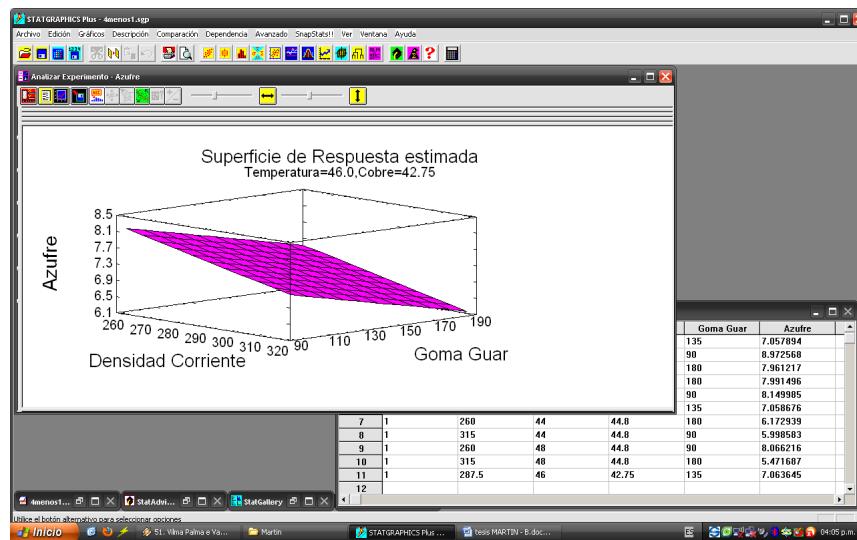


Figura 3.12: Gráficas de superficie de respuesta estimada para el azufre-c.

En las siguientes gráficas de vs podemos entrar más en detalle de las variables de control:

En la gráfica de goma guar vs densidad de corriente vemos que para mantener el contenido de azufre bajo (color rosa de la leyenda de 6.6 a 6.72 ppm de azufre) la goma guar debe mantenerse entre los 150 y 190 gr/m^3 y la densidad de corriente entre 290 y 320 amp/m^2 . En la gráfica de goma guar vs cobre vemos que para mantener el contenido de azufre bajo (color rosa de

la leyenda de 6.6 a 6.72 ppm de azufre) el cobre debe estar por encima de los 43 gpl a 45 gpl. En la gráfica de densidad de corriente vs cobre vemos que para mantener el contenido de azufre bajo (color rosa de la leyenda de 6.6 a 6.72 ppm de azufre) el cobre debe estar por encima de los 43 gpl a 45 gpl.

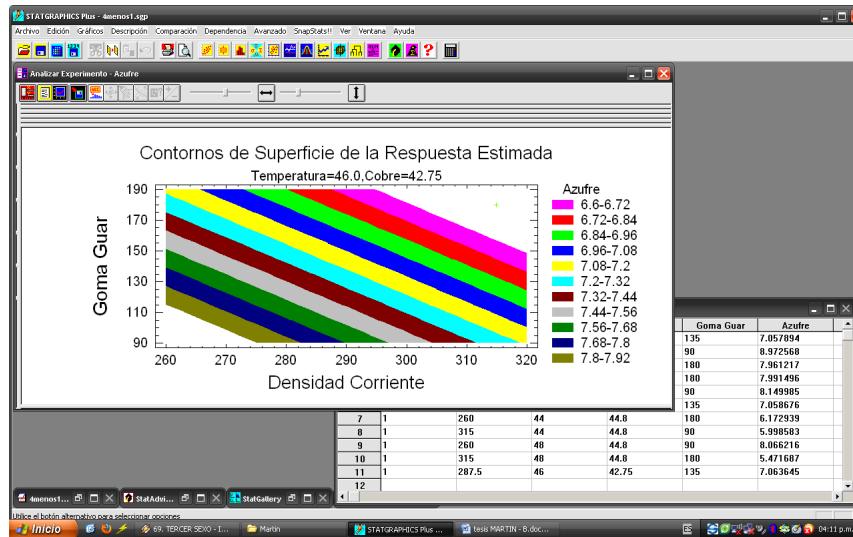


Figura 3.13: Gráficas de contornos de respuesta estimada para el azufre-a.

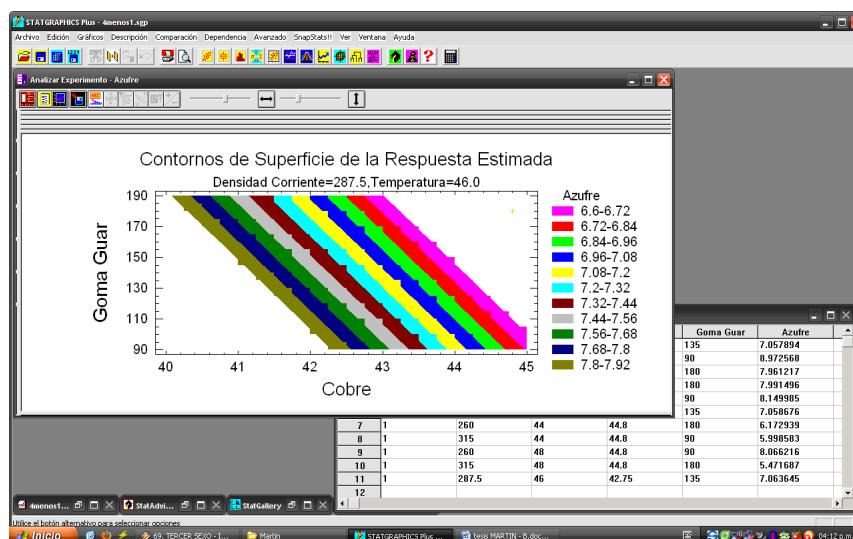


Figura 3.14: Gráficas de contornos de respuesta estimada para el azufre-b.

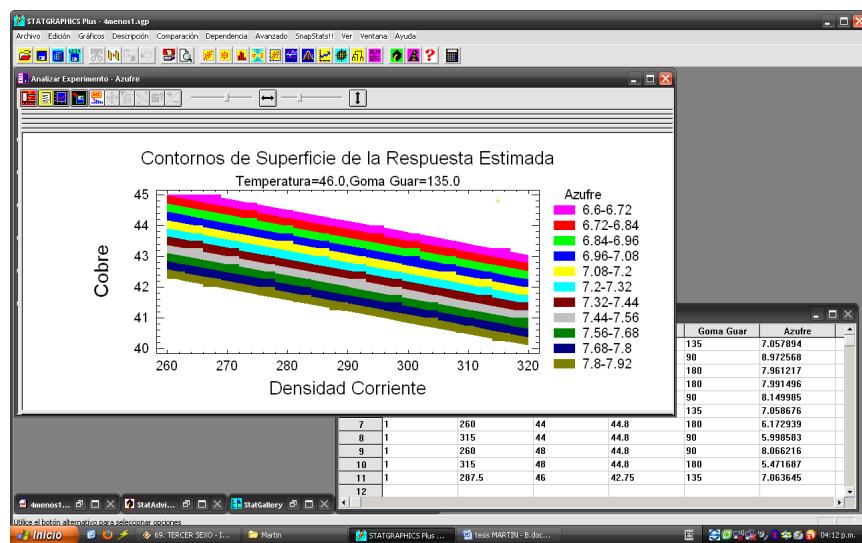


Figura 3.15: Gráficas de contornos de respuesta estimada para el azufre-c.

Capítulo 4

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LA INVESTIGACION

4.1. ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

Para los análisis efectuados para el PLOMO decimos que:

De la tabla ANOVA para el PLOMO podemos decir que al 95 % de confianza solo hay dos elementos importantes para nuestro proceso (p-valores menores que 0.05) y resultan ser las interacciones de: Temperatura VS Densidad y Cobalto VS Densidad.

Del gráfico de pareto y el de efectos principales podemos afirmar que podemos obtener menores contenidos de plomo cuando tenemos cuidado con la temperatura a $44^{\circ}C$, con una densidad de corriente de $315A/m^2$ y con contenidos de $160gr/m^3$ de cobalto.

De la gráfica de interacciones podemos decir que las interacciones de: Temperatura VS Densidad y Cobalto VS Densidad son relevantes para nuestro proceso y debemos de tratar de controlarlas al unísono dichas variables.

Del gráfico de Temperatura VS Densidad podemos decir que podemos obtener los menores contenidos de plomo debemos mantener la temperatura entre 47 y 48 grados centígrados y a su vez la densidad de corriente entre 260 y $265amp/cm^2$.

Del gráfico de Cobalto VS Densidad podemos decir que para obtener

menores contenidos de plomo debemos mantener el sulfato de cobalto entre 130 y $140\text{gr}/\text{m}^3$ y a su vez la densidad de corriente entre 260 y $270\text{amp}/\text{cm}^2$.

Para los análisis efectuados para el AZUFRE decimos que:

De la tabla ANOVA podemos decir que al 95 % de confianza hay 3 variables principales que afectan a nuestro proceso en mayor medida: el contenido de Cobre, la Densidad de corriente y la Goma Guar.

De los gráficos de pareto confirmamos lo obtenido en la tabla de análisis de la varianza y decimos que son las variables más importantes el Cobre, la Densidad de corriente y la Goma Guar.

De los gráficos de superficie de respuesta estimada:

- Que en la relación densidad de corriente vs cobre hay que mantener valores altos de corriente y cobre para bajar el contenido de azufre.
- Que en la relación cobre vs goma guar hay que mantener valores altos de goma guar y cobre para bajar el contenido de azufre.
- Que en la relación densidad de corriente vs goma guar hay que mantener valores altos de corriente y goma guar para bajar el contenido de azufre.

4.2. VALIDACIÓN DE LA HIPOTESIS

De las tablas de respuesta optimizada obtenidas al utilizar las ecuaciones y ejecutarlas de manera iterativa con los valores de referencias se obtuvieron los siguientes datos:

Meta: minimizar Azufre

Valor Optimo = 5.39314

Factor	Inferior	Mayor	Óptimo
Densidad corriente	260.0	315.0	315.0
Temperatura	44.0	48.0	48.0
Cobre	40.7	44.8	44.8
Goma guar	90.0	180.0	180.0

Tabla 4.1: Respuesta optimizada

Meta: minimizar Plomo

Valor Optimo = 2.70314

Factor	Inferior	Mayor	Óptimo
Temperatura	44.0	48.0	44.0
Densidad corriente	260.0	315.0	315.0
Cobalto	135.0	160.0	160.0

Tabla 4.2: Respuesta optimizada

Vemos que al controlar las variables que afectan el proceso de electro obtención, podremos disminuir ó mantener bajo el contenido de impurezas de azufre y plomo en nuestro cátodo.

Luego de haber realizado la parte experimental se llegó a los siguientes parámetros óptimos de trabajo para minimizar el contenido de impurezas de azufre y plomo:

VARIABLE	AZUFRE	PLOMO	VALORES ÓPTIMOS
Cobre en solución (gpl)	44.8	—	44.8
Temperatura ($^{\circ}C$)	48	44	44 - 48(*)
Densidad de corriente (A/m^2)	315	315	315
Goma guar (gr/m^3)	180	—	180
Cobalto (ppm)	—	160	160

Tabla 4.3: Parámetros óptimos de trabajo para minimizar el contenido de impurezas de azufre y plomo

(*) Se sugiere profundizar en estudios posteriores acerca de este dato ya que si bien es cierto se puede incrementar la cinética a mayor temperatura, acarrea un costo elevado para mantener dicha temperatura.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

1. Se determinó que las variables que más inciden en el contenido de plomo son la temperatura del electrolito, densidad de corriente y concentración de cobalto; sin embargo no de manera independiente sino como interacciones entre cobalto-densidad de corriente y temperatura-densidad de corriente.
2. Se debe mantener la temperatura entre 47 y 48 grados centígrados y a su vez la densidad de corriente entre 260 y $265amp/cm^2$ y el sulfato de cobalto entre 130 y $140gr/m^3$ y a su vez la densidad de corriente entre 260 y $270amp/cm^2$.
3. Para el azufre se determinó que las variables que más importan en nuestro proceso son el contenido de cobre en solución, la densidad de corriente y la dosificación de Goma guar. La goma guar debe mantenerse entre los 150 y $190gr/m^3$, la densidad de corriente entre 290 y $320amp/m^2$ y el cobre debe estar por encima de los 43 gpl a 45 gpl.

Capítulo 6

RECOMENDACIONES

1. Se sabe que los diseños experimentales factoriales están dando buenos resultados en el campo de la metalurgia y la química a nivel de laboratorio, pero hay que ampliar el espectro de análisis con otras técnicas como los modelos robustos de Taguchi o los modelos rotables multinivel (diseños compuestos) ya sean factoriales o de superficie de respuesta para analizar en profundidad y de manera más detallada las interacciones que detectamos en la presente investigación.
2. Asimismo se recomienda hacer nuevos experimentos a fin de determinar con más claridad la influencia específica de la temperatura que no ha quedado establecida de manera definitiva en el presente trabajo y si bien es cierto incrementándola se acelera la cinética de las reacciones, esto conlleva costos económicos además de que podrÃa contribuir a la contaminación de los cátodos.
3. Por último se recomienda plantear experimentos futuros incluyendo la totalidad de las variables consignadas en el presente trabajo y además otras que pudieron no ser tomadas en cuenta en esta ocasión para hacer modelos de pronóstico cada vez más complejos a fin de estructurar un ciclo de mejora continua de los métodos de electroobtención que empleamos para el cobre no solo circunscribiéndose los modelos experimentales (estadística) sino ampliándose incluso a los modelos probabilísticos y determinísticos (simulación de procesos) para hacer modelos que nos lleven a nuevos horizontes en cuanto a la tecnología de obtención de metales.
4. La presente investigación no debe de ser sino más que una referencia para futuros estudios por parte de estudiantes y egresados de ingenierías que deseen ampliar conocimientos en el campo de la química aplicada a procesos metalúrgicos y electroquímicos.

BIBLIOGRAFIA

- Esteban Domic M., "Hidrometalurgia, fundamentos, procesos y aplicaciones", Agosto 2001.
- Ivan Quiroz "Ingeniería Metalurgica" editorial san marcos 1986.
- Douglas Montgomery "Applied Statistics and Probability for Engineers"2003.
- Chia aquije "Operaciones Unitarias En Procesamiento De Minerales"lima, perú 1980.
- Chia aquije "hidrometalurgia"tomos I y II 1994.
- Martin Col, "Manejo de Materiales en Proyectos de Lixiviación ", Mayo 1997.
- Andrés Reghezza, "Aspectos Tecnologicos de la Lixiviación ", Universidad de Concepción, Concepción, 1987.
- Gabriel Zárate, "Beneficio de Minerales de Cobre ", Septiembre 1994.
- "Minería Química", Instituto Tecnológico Geominero de España IT-GE, 1994.