Memoria “Extracción de cobre por solventes, estudio de performance de LIX 84I Versus Acorga M5910”

03/10/2016
Universidad Técnica Federico Santa María

Alumno:
Lukas Sepúlveda S.
2604051-5

Profesor Guía:
Cristóbal Fernández

Profesor Correferente:
Diego Yañez

Área Trabajo:
Proyectos

Agradecimientos

En primer lugar deseó agradecer a Cytec Chile Ltda. y a su organización por haberme permitido formar parte de este proyecto.

Al Sr. Luis Vergara en ese entonces Gerente en RR.HH de Cytec Chile Ltda. por darme la oportunidad de sumarme al proyecto y a Federico Palacios ingeniero civil metalúrgico con quien se realizó el proyecto en Cite Chile Ltda.

También debo agradecer al Profesor Cristóbal Fernández Robin por su comprensión de aceptarme como alumno, sugerencias, paciencia, etc.

Y a todas aquellas personas de Cytec Chile Ltda. que de una u otra manera contribuyeron a finalizar este trabajo.

De manera muy especial a mi familia por todo su apoyo y paciencia.

Gracias a todos aquellos que me permitieron realizar esta memoria y el sueño de obtener mi título.

Resumen

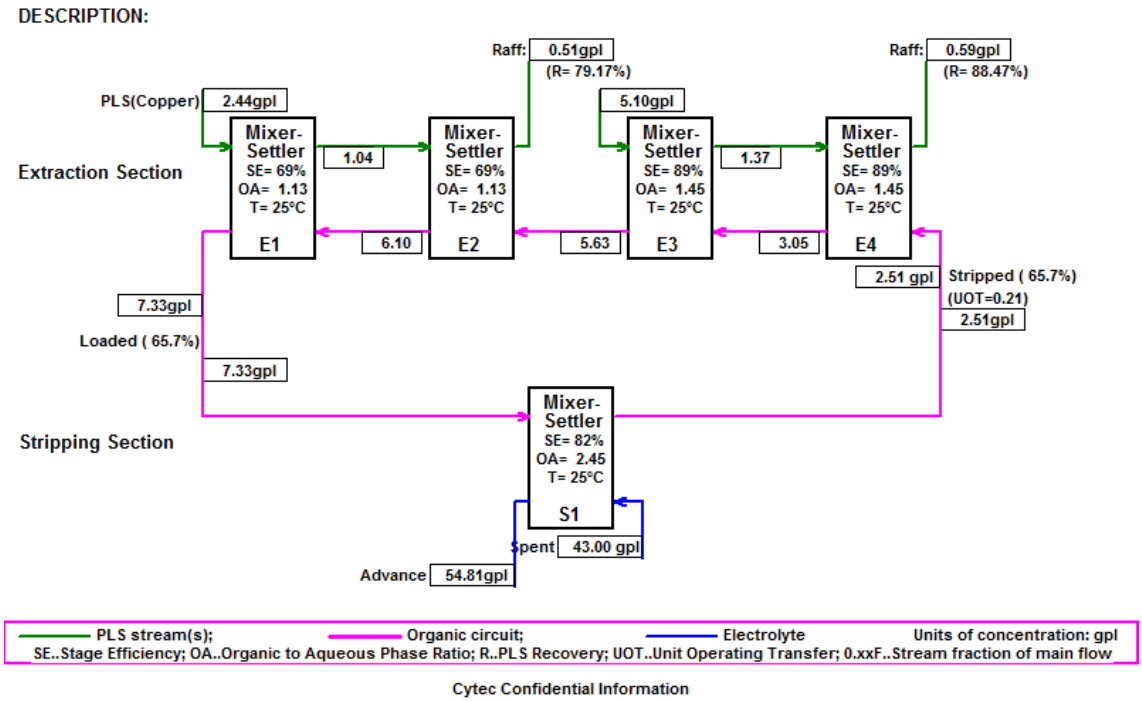
La empresa Minera Spencer Ltda. ofreció a Cytec Chile Ltda. entrar en concurso para el contrato de suministros de aditivos para el proceso de lixiviación, para ello se pide un estudio metalúrgico del producto ofrecido por Cytec el Acorga M5910 versus el LIX 84I que avale cual cumple de manera más satisfactoria las metas de Spence. Para obtener tal objetivo se necesitará establecer los rangos de operación de Spencer, evaluar las recuperaciones, analizar los resultados de cada aditivo y una evaluación metalúrgica completa de las recuperaciones globales (%) y producciones (ton).

Con el uso de una base de datos correspondientes a los últimos 3 años de operación de Spence la cual debió pasar por una exhaustivo proceso de limpieza y del software "Minchem" se pudo Construir el diagrama de la configuración del sistema de lixiviación de Spence.

	% Exct	Cu PLs Sulf	pH PLS Sulf	R O/A Sulf	Cu PLS Oxidos	pH PLs Oxidos	R O/A Oxidos	Cu Ep	Acido EP	R O/A Stripp	objetivo rec sulf	objetivo rec ox	objetivo Rec Global	eficiencias			resultados rec sulf	resultados rec ox
1	23,2	2,44	1,69	1,13	5,1	1,41	1,45	43	162	2,45	79,22	88,38%	85,01%	**69**	**88**	**84**	79,58%	88,52%
2	23,2	2,44	1,69	1,13	5,1	1,41	1,45	43	162	2,45	79,22	88,38%	85,01%	**69**	**88**	**83**	79,40%	88,33%
3	23,2	2,44	1,69	1,13	5,1	1,41	1,45	43	162	2,45	79,22	88,38%	85,01%	**69**	**89**	**82**	79,17%	88,47%

Pilotajes con las mejores configuraciones

Con la configuración del sistema de lixiviación se pudo obtener las eficiencias de las etapas de mezclado de Spence por medio de simulaciones con el software "Minchen", los cuales eran comprobados posteriormente por medio de experimentos en laboratorio de Spence.



Configuración del sistema, con las eficiencias de etapas del LIX 84I

Luego se crearon los códigos para ingresar la información al software estadístico JMP sas el cual permite crear Gráficos 2D y 3D multivariables y representar de esta manera los rendimientos de ambos productos tanto el Acorga M5910 de Cytec como al LIX 84I a cualquier valor dentro de los rangos de operación.

	% Exct	Cu PLs Sulf	pH PLS Sulf	R O/A Sulf	Cu PLS Oxidos	pH PLs Oxidos	R O/A Oxidos	Cu Ep	Acido EP	R O/A Stripp
Promedio	23,2	2,44	1,69	1,13	5,10	1,41	1,45	43	162	2,45
Min	20,0	1,50	1,50	1,00	2,00	1,25	1,12	-	150	-
Max	25,0	3,45	1,87	1,60	6,50	1,58	1,70		185	

Rangos de operación del sistema

La decisión para elegir el mejor producto fue en base a:

- Recuperaciones Globales (%)
- Producción (Ton)

Los resultados son: recuperación global “promedio” del Acorga M5910 es de 90,60% y del LIX 84I es de 87,91%, una diferencia del 2,69% a favor de la Acorga M5910, adicionalmente Spence ya con el LIX 84I cumple con la producción de las 200.000 toneladas anuales ahora tendrá la opción de poder aumentar su producción manteniendo el Cu en PLS (Oxido y Sulfuro) y Flujo en PLS (Oxido y sulfuro) o simplemente disminuir el Cu en PLS (Oxido y Sulfuro) y Flujo en PLS (Oxido y sulfuro) y mantener

la producción, disminuyendo el refino ósea las pérdidas de cobre entre otros costos operacionales.

Contenido

Capítulo 1. Introducción 8
1.1. Objetivos 9
1.1.1. Objetivo General 9
1.1.2. Objetivos Específicos 9
Capítulo 2. Antecedentes Generales sobre la Extracción por Solventes 10
2.1. Nuevos Procesos de Lixiviación y Aplicación de la Extracción por Solventes 13
2.2 Extracción por Solventes. 16
2.2.2. Requisitos y propiedades de la fase orgánica 18
2.2.3. Características de la Solución Acuosa que Afectan el Proceso de SX 22
2.3.1. Extractantes Mediante Formación de Complejos 23
2.4. Propiedades Quelantes de las Hidroxioximas 25
2.5. Teoría de la Extracción por Solvente 27
2.5.1. Equilibrio Químico 27
2.7. Fabricantes de Reactivos Extractantes Comerciales 35
2.8. Estabilidad Química de los Reactivos Extractantes 38
2.8.1. Hidrólisis Química 39
2.8.2. Presencia de Nitratos 41
2.8.3. Presencia de Halógenos 42
2.8.4. Presencia de Manganeso 43
2.8.5. Degradación Fotoquímica 44
2.8.6. Degradación Microbiológica 44
2.9.1. Consideraciones Operacionales en relación a la Degradación 46
2.10. Influencia de la Tensión Interfacial (TI) en el Proceso de Extracción por Solvente 51
2.10.2 Evaluación de la Tensión Interfacial (TI) en extracción por Solvente 54
Capítulo 3. Química de los Modificadores 57
Capítulo 4. Relación con el Área: 65
4.1. Extracción de cobre por solventes con extractantes de hidroxioxima 65
4.2. Extracción por solventes 67
4.2.1. Extracción 67
4.2.2. Re-extracción o stripping 67
4.3. Formulación del Reactivo de Extracción por Solventes de Cobre 69
4.3.1. Aldoximas modificadas 70

4.3.2. Cetoxima 70
4.3.3. Mezclas de Aldoxima: Cetoxima....70
4.3.4. Mezclas modificadas de Aldoxima: Cetoxima 71
4.4. Componentes de una planta de extracción por solventes....72
Capítulo 5. Metodología:....73
5.1. Introducción 73
5.2. Descripción de la Propuesta:....75
5.3. Descripción del Procedimiento 76
5.3.1 Primer paso: Familiarización con la Configuración del sistema 77
5.3.2. Segundo Paso: Revisión de datos....81
5.3.3. Tercer paso: Limpieza de la base de datos....81
5.3.4. Cuarto Paso: Obtención de los rangos de operación del sistema. 81
5.3.5. Quinto paso: Obtención de las isotermas e importancia de estas. 81
5.3.6. Sexto paso: Pilotajes para obtención de eficiencias de mezclado de las etapas de extracción y re-extracción. 93
5.3.7. Séptimo paso: Reconocimiento de los factores más influyentes....95
5.3.8. Octavo paso: Diseño de experimento (D.O.E)....95
5.3.9. Noveno Paso: Aplicación total del software JMP Sas....95
5.3.10. Decimo Paso y final: Traspaso de resultados a Matlab 95
Capítulo 6. Caso aplicado a Spence....95
6.1. Primer paso: Familiarización con la Configuración del sistema 96
6.2. Segundo Paso: Revisión de datos....96
6.3. Tercer paso: Limpieza de datos....97
6.4. Cuarto Paso: Obtención de los rangos de operación del sistema. 102
6.5. Quinto paso: obtención de las isotermas e importancia de estas. 102
6.6. Sexto paso: Pilotajes para obtención de eficiencias de mezclado de las etapas de extracción y re-extracción. 103
6.7. Séptimo paso: Reconocimiento de los factores más influyentes....105
6.8. Octavo paso: Diseño de experimento (D.O.E)....105
6.9. Noveno Paso: Aplicación total del software JMP Sas....106
6.10. Decimo Paso y final: Traspaso de resultados a Matlab 108
Capítulo 7. Conclusiones 111
Capítulo 8. Recomendaciones....115
Bibliografía 117

Definiciones.....123
ANEXOS 124

Capítulo 1. Introducción

Cytec es uno de los principales agentes mundiales en la industria de aditivos para la gran minería con subsidiaria en Chile, por lo fue solicitada su participación a un concurso por el nuevo contrato de Spence, minera de cobre a cielo abierto, ubicada en la región de Antofagasta con inicios de operación en el 2006, ya que ha anunciado el pronto termino de contrato con su actual proveedor de aditivo lo que ha llevado que Spence comience a analizar nuevos proveedores.

En los últimos años Spence ha estado trabajando con LIX 84I debido que un estudio previo de la empresa había mostrado altas presencias de fierro en las excavaciones por lo cual el LIX 84I era la mejor propuesta ya que había sido concebida para trabajar con presencias significativas de fierro. Luego de varios años de trabajo las cantidades de fierro resultaron no ser tan significativos como lo concluían previos estudios realizados. Esto permitió que Spence analizara la propuesta de productos y proveedores alternativos.

La propuesta de Cytec es el Acorga M5910, el cual a diferencia del LIX 84I, se especializa netamente en las recuperaciones de cobre sin presencias significativas de fierro, por lo tanto se tendrá que realizar un estudio metalúrgico de ambos productos avalando lo mencionado. Este análisis se llevara a cabo por medio del Software Minchem y comprobado adicionalmente por experimentos en laboratorio.

Para esto se deben establecer los rangos de operación, que se obtendrán con la base de datos suministrada por Spence Ltda. También deben evaluarse las recuperaciones parciales tanto para cobre oxido como para cobre sulfuro y recuperaciones globales para todos los rangos y factores seleccionados. Para luego analizar los resultados obtenidos de ambos aditivos y entonces realizar la evaluación metalúrgica completa de las recuperaciones globales (%) y producción (Ton) de cobre del Acorga M5910 y el LIX 84I en los rangos operacionales de Spence con el software JMP sas el cual permite mostrar en gráficos 2D y 3D los resultados de ambos productos.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo General

- Comprobar a la Minera Spence por medio de un análisis metalúrgico comparativo que avale que el producto de Cytec Acorga M5910 cumple de manera más satisfactoria las metas de Spence que el LIX 84I.

1.1.2. Objetivos Específicos

A objeto de lograr el objetivo general se proponen los siguientes objetivos específicos, válidos para ambos aditivos:

- Establecer los rangos de operación de la faena Spence en base a los datos suministrados que corresponden a los últimos 3 años de operación y a las modificaciones de planta.
- Se evaluarán las recuperaciones parciales tanto para cobre oxido como para cobre sulfuro y recuperaciones globales para todos los rangos y factores seleccionados.
- Analizar, por separado, los resultados obtenidos de ambos aditivos para luego una comparación en detalle de los resultados.
- Evaluación Metalúrgica completa de las recuperaciones globales (%) y producción (Ton) de cobre del Acorga M5910 y el LIX 84I en los rangos operacionales de Spence.

Capítulo 2. Antecedentes Generales sobre la Extracción por Solventes

El proceso llamado obtención de cobre por lixiviación: LIX, extracción por solvente: SX, electro obtención: EW, conocido con las siglas LIX: SX: EW, ha provocado cambios muy relevantes en la producción de cobre, de una forma más amistosa del punto de vista medioambiental, tanto a nivel nacional como mundial. Fundamentalmente, en Chile a partir de finales de los años ochenta, se da inicio a un gran número de faenas mineras que comienzan a explotar sus recursos mineros por esta vía, tanto proyectos estatales como privados.

El proceso de extracción por solventes es una separación muy utilizada en variadas industrias:

- Metalúrgica
- Farmacéutica
- Química
- Etc.

En la hidrometalurgia la separación de metales se logra mediante el uso de reactivos extractan tés de alta especificidad, los cuales reaccionan selectivamente con el ion metálico de interés.

El objetivo es que el reactivo extractante y el complejo ion metálico-extractante sean solubles en alta concentración en la fase orgánica y tengan una muy leve o nula solubilidad en la fase acuosa. La combinación de los procesos de: Lixiviación (LX), Extracción por Solventes (SX) y Electrodeposición, es que ofrece ventajas económicas con respecto al método tradicional de cementación, aplicado en la metalurgia extractiva del cobre.

Ofrece las siguientes opciones para la recuperación del cobre.

- Es un proceso que se puede aplicar no sólo a cobre.
- Tratamiento de minerales oxidados de baja ley o mezclas de minerales oxidados-sulfurados.

- Recuperación de cobre desde minerales sulfurados, en aquellos lugares donde las leyes de contaminación son muy rigurosas.
- Retratamiento de desechos con muy leve contenido de cobre.
- Purificación de soluciones consumidas o agotadas.

Actualmente nuestro país produce aproximadamente 5.749.600 TM/año de cobre de alta pureza, lo cual representa el 31.1 % de la producción total de cobre en el mundo, participación nacional en la producción mundial que ha estado a la baja en la última década. De esta cantidad, en los últimos cinco años se ha estado produciendo, en Chile, un promedio anual de 1.600.000 TM/ año por el proceso de lixiviación-extracción por solventes-electro obtención, LIX-SX, el resto de la producción de cobre se obtiene por procesos piro metalúrgicos, el cual involucra las etapas de molienda, flotación y fusión.

Tabla 1.1 Producción Chilena de Cobre, periodo 2004-2014

PRODUCCION MUNDIAL Y CHILENA DE COBRE DE MINA (porcentaje y tonelaje)	Unidad	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
PRODUCCION MUNDIAL	(Miles de TM)	14.682,4	15.126,5	15.185,6	15.549,1	15.700,6	15.865,2	16.114,3	16.262,7	16.992,3	18.287,7	18.515,6
PRODUCCION CHILE	(Miles de TM)	5.412,5	5.320,5	5.360,8	5.557,0	5.327,6	5.394,4	5.418,9	5.262,8	5.433,9	5.776,0	5.749,6
Chile en Producción Mundial	Participación %	36,9%	35,2%	35,3%	35,7%	33,9%	34,0%	33,6%	32,4%	32,0%	31,6%	31,1%

FUENTE: World Metal Statistics, producción mundial.

Esta capacidad de producción, ha puesto a Chile como el principal productor de cobre en el mundo y a su vez como el primer y principal productor de cobre por el proceso LIX-SX-EW aportando aproximadamente el 63 % de la producción mundial. La tabla 1 resume la situación de producción de cobre en el mundo y en Chile

Por otra parte, Chile posee aproximadamente el 40% de las reservas de minerales de cobre del mundo, reservas que se distribuyen en 70% de minerales del tipo sulfuros y 30% del tipo óxido. Situación que, de algún modo ha condicionado la forma de explotación de estos minerales, razón por la cual reviste suma importancia para Chile, en particular, desarrollar tecnologías tales que permiten la explotación de minerales del tipo sulfuro por una vía distinta al proceso de flotación-fusión. Esto último debido fundamentalmente a problemas medio ambientales ocasionados por la fusión de especies sulfuradas, provenientes de la etapa de flotación y los mayores costos de este proceso.[1]

El tema de Cobre-Sulfuro y Cobre-Oxido es uno de los principales factores para la elección del extractante en el desarrollo se verá con más detalle esta disyuntiva.

Desde inicios del siglo XX la actividad cuprífera minera en Chile, exploto principalmente cobre-sulfuro por medio de procesos piro metalúrgicos, debido a que el cobre-oxido resulta ser refractario a la etapa de flotación.

"En la década de los ochenta, en Chile, se comienzan a explotar yacimientos de cobre-óxido por lixiviación química y los primeros yacimientos de cobre-sulfuro por medio de la bio-lixiviación o lixiviación bacteriológica y a raíz de mayores exigencias en cuanto a optimización de las eficiencias del proceso de lixiviación química o bacteriológica, presiones por reducción de costos, menores leyes de los yacimientos, o la necesidad de explotar minerales del tipo sulfuros como la calcopirita, ha llevado a estudiar y desarrollar otras alternativas que permitan obtener mejores beneficios en la etapa de lixiviación." [2]

Por el lado de la lixiviación química se han desarrollado procesos que consideran la aplicación de altas temperaturas a alta presión como forma de acelerar o hacer más eficiente el proceso de disolución del mineral en el medio lixiviante y por el lado de la biolixiviación se están estudiando nuevas bacterias, o nuevos procesos biohidrometalúrgicos de manera de biolixiviar en forma más eficiente minerales del tipo sulfuros y/o concentrados de cobre provenientes del proceso de flotación. En ambos casos, y a diferencia de los procesos de lixiviación química o biolixiviación realizados a temperatura y presiones normales, se obtienen soluciones que contienen mayores concentraciones de cobre, del orden de 30 a 50 g/l a temperaturas cercanas a los 35° - 40° C.

"El hecho de trabajar con mayores concentraciones de cobre, obliga a aumentar las concentraciones y/o modificar la composición del reactivo extractante usado en la etapa de extracción por solvente, lo cual impone exigencias operacionales y requisitos especiales para el o los reactivos extractantes a utilizar, lo anterior con el fin de poder captar estas mayores concentraciones de cobre contenidas en las soluciones provenientes de las etapas de lixiviación". [3].

Estas nuevas condiciones de mayor temperatura y mayores concentraciones de ácido en la solución de lixiviación, someterá a la fase orgánica a condiciones de hidrólisis química y de degradabilidad más exigentes y drásticas que en las condiciones normales de operación conocidas hasta hace poco en el país o en otros lugares del mundo.

El mercado actual ofrece una amplia gama de alternativas de reactivos extractantes a estas exigencias, alternativas que no han modificado las moléculas de extractante conocidas desde hace 20 años, sino que han variado la composición de estos productos por adición de nuevos reactivos modificadores o mezclas de aldohidroxioximas y cetohidroxioximas. Lo que hace que ahora ser muy importante estudiar la estabilidad química o degradabilidad que pudiesen experimentar estos reactivos extractantes frente a las nuevas condiciones operacionales: de mayor acidez y temperatura; efecto de otro tipo de impurezas y; de mayor contenido de extractante en la fase orgánica.

"Es conocido el hecho que los reactivos extractantes se degradan en condiciones de bajo contenido de cobre [3-8 g/l] y bajo nivel de acidez en extracción [8-10 g/l] y en re-extracción concentraciones menores a [180 g/l] de ácido sulfúrico, aproximadamente), y por otras causas bien establecidas, tales como presencia de manganeso, nitratos o radiación solar."[3]

Sin embargo, no se tienen muchos antecedentes respecto de la degradabilidad de los reactivos extractantes ante condiciones más enérgicas, fundamentalmente debidas a una mayor temperatura, mayor acidez, y mayor viscosidad debido a una más alta concentración del reactivo extractante. En este estudio se trabajará a distintos niveles de concentración del reactivo extractante.

2.1. Nuevos Procesos de Lixiviación y Aplicación de la Extracción por Solventes

El tratamiento más comúnmente utilizado para la recuperación del cobre a partir de sus minerales es el denominado "piro metalúrgico". Esta vía de extracción presenta diferentes problemas que podrían ser resumidas de la siguiente manera:

- Problemas medioambientales provenientes de importantes emisiones de SO_2 a la atmósfera.
- Problemas y limitaciones derivados de la presencia de ciertas impurezas muy perjudiciales como As, Sb y Bi.

- Altos costos de operación.

En cualquier caso, de las alternativas analizadas, la mayoría de carácter siderometalúrgico, no han llegado a resultados positivos debido a distintos problemas de naturaleza química y electroquímica que finalmente han conducido al fracaso económico de los procesos diseñados. Todo eso ha hecho que, en la actualidad, entre el 80 y el 85% del cobre obtenido sea a través de procedimientos piros metalúrgicos.

No obstante, este porcentaje, *"hace 30 años, era prácticamente del 100%. En este tiempo, se han desarrollado distintas tecnologías que, aunque han resuelto los problemas de disolución del mineral de cobre más importante y más difícil de atacar, como la calcopirita ($CuFeS_2$), no han podido ofrecer resultados económicos comparables a los del piro metalurgia antes citada."* [4]

Actualmente, la situación de la vía hidrometalurgia, aunque habiendo conquistado casi el *"20% de la producción total de cobre"*[2], se apoya en el tratamiento de minerales oxidados y en el de minerales secundarios sulfurados, como la covelina, calcosina, bornita, etc., con un tratamiento mucho más fácil tanto a nivel fundamental como práctico. En estos últimos casos, se utiliza la lixiviación estática en pilas, seguida de una extracción con disolventes, para finalizar el proceso con la precipitación electrolítica del metal, con un elevado grado de pureza. Sin embargo, actualmente no existe ningún proceso a escala industrial que aborde el tratamiento de concentrados de calcopirita, que por otra parte son fácilmente beneficiados utilizando la piro metalurgia, con costos económicos y ambientales asumidos por los productores sin gran dificultad.

Detrás de esta situación hay toda una problemática muy compleja que se relaciona con aspectos básicos derivados de la lixiviación de los sulfuros.

Desde un punto de vista químico, pero que cumpla además la condición de ser rentable, han fallado por distintas razones [3].

- *Bajas recuperaciones de cobre en las etapas iniciales de lixiviación;*
- *Pérdidas de cobre debido a la coprecipitación del metal junto con otros productos de hidrólisis del propio ataque del mineral;*
- *Difíciles separaciones sólido-líquido después de la etapa de lixiviación;*

- *Difícil o incompleta recuperación de metales preciosos a partir de los residuos de la lixiviación;*
- *Etapa muy complicada de recuperación del azufre que se forma, en ocasiones, como subproducto del ataque de los sulfuros;*
- *Excesiva corrosión de los equipos, especialmente cuando se utiliza un medio a base de cloruros;*
- *Dificultad de producir residuos no tóxicos estables atmosféricamente;*
- *Grandes requerimientos energéticos para la dispersión de los oxidantes gaseosos, más concretamente del oxígeno, utilizados como reactivos de ataque;*
- *Mala calidad de los productos obtenidos que requiere su electro refinación; etc.*

Últimamente se ha visto que la lixiviación de concentrados de cobre ha recibido una gran atención en los últimos años. *"La biolixiviación se ha estudiado a escala piloto, mientras que la lixiviación a presión se ha establecido como un proceso productivo y viable, recientemente se ha terminado de construir una planta en Carajás Brasil con esta tecnología"*[5]. Otros ejemplos concretos son la planta catch para lixiviar concentrados de plata y cobre con ácido sulfúrico en presencia de nitrito como catalizador que se instaló a escala comercial en la mina Sunshine en 1984, la lixiviación en autoclave de mineral de calcosina de alta ley fue comercializada por Western Metals en Mt. Gordon en 1988 y la mina Bagdad de Phelps Dodge ha estado funcionando con la lixiviación a presión de 16.000 Tm./año de concentrados de calcopirita desde marzo de 2003 [7].

La cantidad y concentración de los metales disueltos que se obtienen al lixiviar concentrados de cobre, dependen de varios factores, según que tecnología de lixiviación se utilice, el tipo de concentrado de cobre y las condiciones de lixiviación. En general, estas soluciones resultantes tendrán entre 20 a 80 g/l Cu, 0 a 25 g/l Fe, varios otros metales y un pH:< 1 a >2 con una temperatura relativamente alta. [7]

Los operadores de una planta de extracción por solvente tienen una variedad de reactivos a escoger, con el simple objetivo de obtener la producción de cobre de diseño, la calidad adecuada y el menor costo total de operación. Debido al alto contenido de cobre de las soluciones de lixiviación existe alguna creencia respecto de que la

selección del reactivo se limita sólo a los reactivos considerados como extractantes fuertes.

La literatura técnica entrega mucha información sobre el comportamiento de los reactivos extractantes en la extracción de cobre, desde soluciones de lixiviación de concentrados de sulfuros y también se muestra que un amplio rango de reactivos o mezclas de ellos brindarán el desempeño requerido para la extracción del cobre, según los parámetros de diseño de la planta. [7]

Existen estudios, en mini planta piloto, en los que se reporta la evaluación de varios reactivos extractantes aplicados a soluciones concentradas provenientes de lixiviación a alta presión (proceso conocido con las siglas PAL), llegando a usar concentraciones de reactivo extractante del orden del 45% p/v. Los resultados muestran que no todos los productos comerciales usados son aptos para trabajar en estas condiciones. [8]

El hecho que la planta de extracción por solvente para cobre pueda llegar a operar a altas temperaturas y a una alta concentración de reactivo establece exigencias a los extractantes para cobre que no se encuentran en las típicas plantas de extracción por solventes con soluciones provenientes de lixiviación en pilas o desde botaderos. La temperatura de 35° a 45°C en extracción por solvente produce una mayor degradación hidrolítica en relación a una temperatura cercana a los 25°C y el efecto de una mayor concentración de reactivo, del orden de 30 a 45% p/v implica un aumento de la viscosidad de la fase orgánica, lo cual contribuirá a aumentar los tiempos de separación de fases (TSF). Tales condiciones deben tenerse presente a la hora deseleccionar el reactivo extractante y las condiciones de operación de la planta. [7]

2.2 Extracción por Solventes.

2.2.1. Principios y Fundamentos de la Extracción por Solvente (SX) [9,10]

La extracción por solventes, es un método de separación de iones metálicos presentes en solución acuosa, y se puede definir como la transferencia de un soluto o especie disuelta en una fase acuosa a otra fase, también líquida, pero inmiscible, llamada fase orgánica. A nivel industrial, la técnica del proceso consiste en: contactar en contra corriente una solución acuosa que contiene iones metálicos con una fase orgánica inmiscible. La fase orgánica, actúa como el medio de intercambio capaz de extraer selectivamente al menos, uno de los iones metálicos presentes en la fase acuosa. La reacción es reversible,

de manera que, en una etapa posterior, el metal se pueda recuperar en otra fase acuosa libre de impurezas. El proceso se lleva a cabo en dos etapas:

a) En la primera etapa, llamada de extracción, se produce la transferencia de la especie metálica desde la fase acuosa a la fase orgánica (ambas fases son inmiscibles).

La producción de una solución purificada y generalmente más concentrada, se logra en esta etapa, poniendo en contacto la solución acuosa que contiene los iones metálicos con la fase orgánica inmiscible que contiene un reactivo orgánico capaz de combinarse con el ion metálico de interés y formar un complejo órgano metálico estable, en las condiciones de operación.

Este proceso puede describirse en forma simple, por la ecuación general 2.1

$$Cu_a^{+2} + 2HR_2 \Leftrightarrow \quad CuR_{20} + 2H_a^+$$

Ecuación 2.1: ***Donde los subíndices a y o indican fase acuosa y orgánica respectivamente***

$Cu^{+2}{}_a$ representa el ion metálico de interés presente en la fase acuosa, HR_o o representa el reactivo orgánico y $CuR_{2\ o}$ el complejo formado entre el reactivo orgánico y el ion metálico, complejo soluble en la fase orgánica. En la etapa de extracción, el equilibrio químico está desplazado hacia la derecha, es decir, hacia la formación del complejo.

b) En la segunda etapa, la fase orgánica que ahora contiene el ion metálico de interés, es contactado con una nueva fase acuosa con mayor contenido de ácido, de modo de lograr transferir el ion metálico desde la fase orgánica, a la solución acuosa.

Esta etapa denominada de re-extracción (o stripping) es inversa de la primera, y por lo tanto requiere que el equilibrio de la ecuación 2.1, esté desplazado hacia la izquierda. Por lo general, en la etapa de re-extracción, además de recuperar la especie metálica, se regenera el reactivo orgánico, resultando apto para una nueva etapa de extracción.

2.2.2. Requisitos y propiedades de la fase orgánica

La fase orgánica debe lograr una interacción química específica, estable y selectiva con el componente de la fase acuosa que se desea separar, y, además, debe poseer propiedades químicas reversibles que le permita devolver en el paso siguiente, el componente a otra fase acuosa distinta a la primera.

La fase orgánica está compuesta originalmente por: el reactivo extractante, el diluyente y en algunos casos se incluye un reactivo orgánico denominado modificador.

a) El reactivo extractante es un reactivo orgánico, perteneciente a la familia de las hidroxioximas, posee el componente activo que permite realizar la interacción química con la especie metálica de la fase acuosa, el cual debe cumplir con los siguientes requisitos: [11]

- *Especificidad absoluta, es decir, un reactivo capaz de unirse a un metal solamente, altamente selectivo frente a las impurezas contenidas en la solución.*
- *Estabilidad química, necesaria porque cualquier pérdida por degradación debe ser repuesta con el consiguiente costo de operación, además que los productos de degradación pueden interferir en el proceso mismo de extracción y coalescencia.*
- *El extractante debe ser también estable bajo condiciones de re extracción, etapa que involucra un contacto con soluciones fuertemente ácidas.*
- *La velocidad de separación de fases debe ser rápida con el objeto de que las dimensiones de los decantadores sean las mínimas posibles. Así disminuyen los costos de inversión, inventario y las pérdidas del diluyente por evaporación.*
- *Baja solubilidad en la fase acuosa. Esto es de gran importancia, ya que como en extracción por solventes la fase orgánica recircula entre las etapas de extracción y re extracción, el reactivo extractante no debe ser soluble en la fase acuosa*
- *Alta capacidad de carga.*
- *Alta solubilidad del reactivo y del complejo en el diluyente.*
- *Baja viscosidad. Poseer una apropiada diferencia de densidad con las soluciones acuosas.*
- *Baja inflamabilidad, alto punto de inflamación (flash point).*

- *No tóxico.*

b) El diluyente, que también es un reactivo orgánico, derivado del proceso de refinación del petróleo, en el cual se disuelve el extractante. Es el componente mayoritario de la fase orgánica (70 –80%) y otorga condiciones favorables al proceso. Las propiedades más importantes deseables en un diluyente son: [11]:

- *Solubilizar al extractante y al complejo órgano metálico formado por la reacción del metal con el extractante.*
- *Ser capaz de disolver el reactivo de extracción, tanto libre como en forma de complejo metálico.*
- *Tener baja viscosidad y una densidad adecuada para favorecer la separación de fases y reducir los arrastres de una fase en la otra.*
- *Tener baja solubilidad en la fase acuosa, para evitar o disminuir al máximo las pérdidas por disolución en la fase acuosa, o ser insoluble en la fase acuosa.*
- *Tener una pureza adecuada y estar libre de componentes extraños, con el objeto de minimizar la formación de borras.*
- *Mezclarse bien con el reactivo de extracción, para disminuir su viscosidad y facilitar el contacto entre fases, permitiendo una buena separación en el sedimentador (settler).*
- *Ser químicamente estable bajo todas las condiciones de operación del circuito.*
- *Tener un alto punto de inflamación (Flash Point, FP) de 25ºC o más, por sobre la temperatura más alta prevista para la operación del circuito de extracción por solvente (se recomienda de mayor a 80°C). Esto es fundamentalmente por razones de seguridad. Se debe tener presente, también, la disminución del FP por altura geográfica por sobre los 3000 m.s.n.m., aproximadamente 10°C por cada 100 metros de altura.*
- *Tener bajas pérdidas por evaporación, baja tensión de vapor.*
- *Baja toxicidad.*
- *No interferir perjudicialmente en la química de las reacciones de extracción y*
- *descarga del metal.*
- *Tener un costo reducido para favorecer la economía del proceso.*

- *Estar disponible con facilidad y en grandes cantidades.*

Ya mencionado las propiedades y requisitos es ahora mencionar que durante mucho tiempo no se le atribuyó, al diluyente, efecto alguno en el proceso de extracción, sin embargo y considerando la composición química este juega un rol preponderante en lo que respecta a los efectos de solvatación sobre el reactivo extractante, sobre la molécula del complejo de cobre y otros compuestos que pudiesen existir en el medio. A continuación, en la tabla 2.1 se muestra una composición típica de un diluyente y luego se describen las propiedades que poseen cada una de las familias de compuesto que constituyen la composición del diluyente, se indica además el rango de número de átomos de carbono que son factibles de encontrar en estos solventes [11]:

Tabla 2.1. Composición Típica de los Diluyentes usados en LIX-SX-EW

Composición Típica	% p/p Estimados	Rango Nº Átomos de Carbono
Parafinas (n e iso)	45-60	C10-C17
Olefinas	< 0.5	C10-C17
Naftenos (cicloparafinas)	15-25	C10-C17
Aromáticos	10-25	C10-C17

Como se puede ver en la tabla 2.1. la presencia de estos diferentes compuestos le confiere al diluyente propiedades y características que en su totalidad permiten un buen desempeño de estos en el proceso de extracción por solvente. A continuación, se da una descripción general de las propiedades de cada una de estas familias de compuestos que lo componen:

i) n- Parafinas e iso-Parafinas:

- Químicamente muy estables
- Baja solubilidad del extractante
- Baja solubilidad en agua
- Alta viscosidad
- Baja posibilidad de formar enlaces de hidrógeno

- Rápida separación de fases

ii) Olefinas:

- Químicamente inestables
- Pueden reaccionar con el extractante
- Pueden actuar como un extractante no específico

iii) Naftenos (ciclo parafinas):

- Razonablemente estables químicamente
- Buena solubilidad del extractante
- Poco soluble en agua
- Baja viscosidad
- Baja posibilidad de formar enlaces de hidrógeno

iv) Aromáticos:

- Razonablemente estable químicamente
- Alta solubilidad del extractante
- Poco soluble en agua
- Baja viscosidad
- Alta probabilidad de formar enlaces de hidrógeno
- Beneficioso modificador de fase (3ª fase).
- Biosida Natural

c) Modificadores: Son reactivos orgánicos que se usan en algunos sistemas y actúan alterando algunas características físicas y químicas de la fase orgánica (separación de fases, efectos sinérgicos o como catalizadores, aumentando la velocidad de extracción y mejorando la transferencia neta del metal). Cualquier producto orgánico que al ser añadido a la fase orgánica altera el comportamiento del reactivo extractante, puede ser considerado un modificador.

Así, se tienen modificadores que intervienen desplazando los equilibrios de extracción y re-extracción (descarga). Otros actúan sobre la separación de fases, facilitando la coalescencia y disminuyendo los arrastres. En otros casos su acción está

dirigida al control de la generación de borras (CRUD) y/o terceras fases, favoreciendo la solubilidad del complejo órgano metálico en la fase orgánica cargada.

En el proceso de extracción por solvente (SX) para cobre, existen varios ejemplos del beneficio de los modificadores. Así se han añadido a la exima, diversas sustancias que actúan como modificadores. Por ejemplo, se tiene el caso de modificadores que pueden ser: otra oxima (mezclas de aldo y cetoximas), alcoholes de cadena larga, fenoles, ésteres, éteres o cetonas.

Más adelante, se revisará en forma más extensa lo relativo a la química de los modificadores y su efecto sobre las hidroxioximas.

2.2.3. Características de la Solución Acuosa que Afectan el Proceso de SX

En un proceso de extracción por solventes, es de suma importancia, también, caracterizar la fase acuosa, conocer el tipo y concentración del metal de interés y los demás iones codisueltos (impurezas), el pH, su potencial de oxidación y la temperatura de la solución.

Todos estos son factores que van a determinar el tipo de extractante a usar y las condiciones en que debe realizarse el proceso de extracción.

Así, algunos metales pueden existir en solución parcialmente como especies catiónicas, aniónicas o neutras y las cantidades relativas de cada especie presente están determinadas por las constantes de estabilidad de las reacciones de formación de complejos o formación de pares iónicos, en función del pH y por la concentración del ligando (reactivo extractante).

Conocer el tipo de fase acuosa, es importante especialmente cuando el proceso de extracción por solventes se aplica a elementos que en solución pueden presentar varios estados de oxidación. Además, en cada estado, pueden existir en forma de catión compuesto neutro o anión, dependiendo del pH y la naturaleza de las especies iónicas presentes. En este caso, es de gran utilidad el uso de diagramas potencial-pH para visualizar las especies estables en diferentes condiciones.

La solución de lixiviación portadora del metal (o de los metales) que interesa procesar en SX, se denomina PLS (Pregnant Leach Solution). Una vez que ha sido procesada por SX, se envía de regreso a la lixiviación y cambia de denominación llamándose solución pobre, refinado, solución de refino o RF (raffinate) [10].

La solución acuosa posee 5 propiedades que pueden ser controladas o modificadas para

así lograr una mejor eficiencia de separación y/o purificación. Estas características son:

a) Acidez libre, pH
b) Potencial de óxido-reducción, Eh
c) Concentración de aniones complejantes
d) Temperatura.
e) Impurezas naturales o artificiales.

Especial cuidado se debe tener con las impurezas provenientes de la materia orgánica que son constituyente de la pila de lixiviación química o biológica, tales como ácidos húmicos (ácidos carboxílicos de alto peso molecular) los cuales pueden competir con el reactivo extractante, formando complejos metal-ligando muy estables los cuales no son fácilmente disociables por lo que los metales no son devueltos a la fase acuosa en la etapa de re extracción; surfactantes provenientes de los procesos de tratamientos de aguas, los cuales tenderán a estabilizar la emulsión con el consiguiente aumento del tiempo de separación de fases etc. [11]. Por la importancia que tiene y el grado de especificidad y selectividad que posee el reactivo extractante, se analizarán brevemente sus propiedades.

2.3. Clasificación de los Reactivos Extractantes [10,13]

Los reactivos orgánicos extractantes se pueden clasificar en tres grupos, de acuerdo al tipo de reacción de extracción:

- Extractantes neutros o solvatantes
- Extractantes básicos o intercambiadores aniónicos líquidos y,
- Extractantes formadores de compuestos complejos, los cuales pueden ser:
- Extractantes ácidos o intercambiadores catiónicos líquidos, y extractantes quelantes.

Para efectos de esta tesis sólo se dará una breve descripción de los extractantes formadores de complejos.

2.3.1. Extractantes Mediante Formación de Complejos

Esta clase de extractantes, se puede dividir en dos subclases, ellas son:

A) Extractantes ácidos.
B) Extractantes quelantes.

Se revisarán específicamente los extractantes del tipo quelantes, más información sobre otros tipos de extractante pueden ser revisados en los textos de G.M. Ritcey, J. Szymanowsky. [10,14]

B) Extractantes Quelantes
Los extractantes quelantes, hidroxioximas, extraen metales por un mecanismo de intercambio catiónico en fase líquida, y sufren el intercambio del ion hidrógeno ácido de la molécula extractante, por el catión metálico para formar su sal. Además, contienen grupos donantes de electrones, capaces de coordinar con el metal formando un anillo quelato. Esto les confiere gran selectividad en la extracción.

Como ya se vio, en el proceso de extracción ocurre la reacción según ecuación 2.1.

$$Cu^{2+}{}_a + 2HR_o \quad \Leftrightarrow \quad CuR_{2\ 0} + 2H_a^+$$

Ecuación 2.1: ***Donde a y o indican Fase acuosa y orgánica respectivamente***

Estos reactivos extractantes orgánicos, pertenecen a la familia de las hidroxioximas, y pueden ser alifáticas o aromáticas, son extractantes sintetizados específicamente para realizar intercambio líquido-líquido con el ion metálico.
Las características más relevantes, son: poseer un grupo hidroxilo ácido y un átomo de nitrógeno donante de electrones, los que confieren a la molécula la propiedad de ser un ligando quelante bidentado capaz de formar complejos cuadrado planos con el metal, además de poseer una cadena alquídica suficientemente larga para aumentar la hidrofobicidad. La figura 2.1 muestra la estructura molecular de las hidroxioximas.

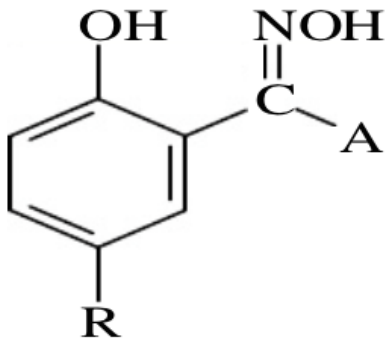
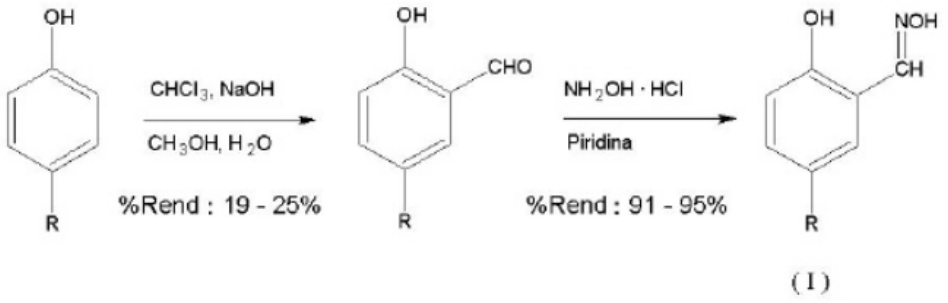


Figura 2.1. Molécula de Hidroxioxima

Donde R representa la cadena alquídica y puede ser el radical -C_9H_{19} o –$C_{12}H_{25}$ Nonil y dodecil respectivamente, o puede ser un hidrógeno H (aldoxima) o un radical metilo – CH 3 (cetoxima).

El método más conocido para la formación de oximas, consiste en la reacción de un grupo carbonílico con hidroxilamina. [15]. Esto resulta de la condensación de la hidroxilamina con aldehídos y cetonas (que poseen grupos carbonilos) eliminando la molécula de agua y formando un derivado con un doble enlace (-C=N), principal responsable de la formación del complejo quelato selectivo y estable para el cobre, según se puede observar en la ecuación 2.2.



Ecuación 2.2.

2.4. Propiedades Quelantes de las Hidroxioximas

La estructura química de las hidroxioximas posee dos centros activos, donantes de electrones, capaces de formar enlaces de coordinación con elementos metálicos bivalentes, como Cu (II), Fe (II), Ni (II), para formar una estructura química estable denominado complejo metálico o quelato (por la forma de la estructura). Un complejo

metálico, está constituido por un ion metálico (aceptor) y uno o más sitios o ligando que contienen átomos donantes de electrones. Un ligando se puede unir a un ion metálico a través de más de un átomo donante, formando un anillo heterocíclico que se llama quelato, en tal caso, el ligando recibe el nombre de agente quelante y el complejo, quelato metálico. Consideraciones tales como las características estereoquímicas, las interacciones estéricas y las preferencias conformacionales, influyen en el reordenamiento geométrico de los átomos donantes en un complejo metálico. La Figura 2.2 muestra una representación del complejo metal-ligando.

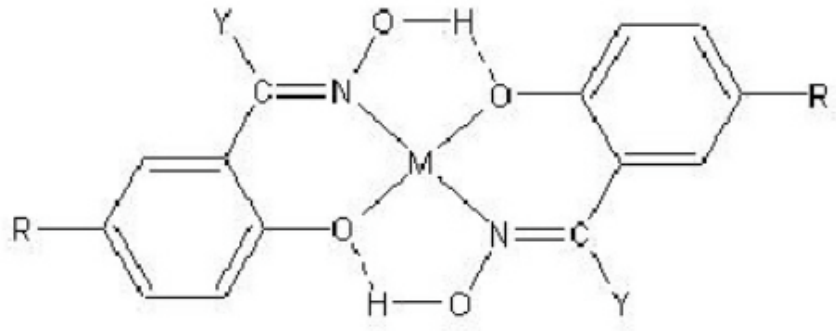


Figura 2.2. Estructura Complejo Metálico-Hidroxioxima

Se ha confirmado mediante numerosos estudios, que un complejo quelato metálico es más estable, cuando posee ligandos multidentados, pues provee mayor estabilidad al complejo metálico derivado, en virtud de su efecto quelante.

También el número de anillos quelantes es muy importante, así, para dos quelantes metálicos similares será estable aquel que contenga mayor número de anillos quelatos.

Los metales de transición, se caracterizan por su gran capacidad de formar diferentes complejos de coordinación, en los cuales predominan los números de coordinación 2 ,4 y 6, aunque se ha informado de números de coordinación más alto.

Los complejos de coordinación 2, se caracterizan por una estructura lineal y se han identificado en metales como Cu^{+}, Ag^{+} y Au^{+}. Los complejos de coordinación 4, se limitan a dos tipos de estructuras diferentes, tetraédrica o cuadrada plana. Esta última, se ha identificado principalmente en complejos de Pt^{2}+, Ni^{2+}, Cu^{2+} y Au^{3+}

.

2.5. Teoría de la Extracción por Solvente

2.5.1. Equilibrio Químico

El proceso de extracción por solvente aplicado en hidrometalurgia para la extracción de metales, cobre en nuestro caso, es un proceso de equilibrio químico el cual está descrito por la ecuación 2.1. Sin embargo, la molécula de reactivo extractante (HR) está expuesta a fenómenos de solvatación y asociación, los cuales se representan en forma simplificada en la siguiente ecuación 2.3, cabe destacar que esta expresión es equivalente a la ecuación 2.1, salvo que se han considerado fenómenos que habitualmente no se toman en cuenta:

$$Cu_a^{+2} + \frac{2+l}{z}(RH)_{zo} \rightarrow [CuR_2 \cdot l\,RH]_o + 2(H^+)_a$$

Ecuación 2.3.: ***Donde: l = grado de solvatación y z= grado de asociación de la exima***

Si el grado de asociación es fuerte, estas moléculas reaccionarán con el metal de manera muy lenta o dificultosa.

Al reordenar la ecuación de la constante termodinámica de equilibrio, para simplificar esta ecuación se han omitido (o igualado a 1) los coeficientes de actividad de las especies y la constante condicional del complejo, así la expresión de la constante de equilibrio queda definida de la siguiente forma, ecuación 2.4:

$$K = \frac{D[H^+]_a^2}{[(RH)_z]^{\frac{(2+l)}{z}}}$$

Ecuación 2.4.: ***Donde D corresponde al coeficiente de extracción, según ecuación 2.5:***

$$D = \frac{[Cu^{+2}]_o}{[Cu^{+2}]_a}$$

Ecuación 2.5.:

La capacidad de extracción de una determinada sustancia se suele medir por la razón o

coeficiente de distribución, D, que no es más que la relación entre las concentraciones en condiciones de equilibrio, de esa sustancia en la fase orgánica versus la misma en la fase acuosa, para condiciones fijas de temperatura y presión.

Cuanto mayor sea el valor de D, más eficiente será la transferencia

Para el estudio de un sistema de SX, se utiliza la representación gráfica de las concentraciones que se logran en la fase orgánica y en la fase acuosa, en condiciones de equilibrio químico y, a veces, por razones práctico-operacionales, en condiciones de seudo-equilibrio, siempre que éste pueda establecerse en forma reproducible lo que se conoce como una curva isoterma de distribución, esta representación se denomina isoterma de distribución la cual se muestra en la figura 2.3.

Las isotermas de distribución pueden ser de extracción o de descarga. En ambos casos, se coloca la concentración de la fase receptora en el eje vertical, de las ordenadas, dejando en el eje horizontal, de las abscisas, la concentración de la fase portadora de la transferencia. Así, para las isotermas de extracción el eje vertical corresponderá a la fase orgánica que extrae. De manera similar para las isotermas de descarga, en el eje vertical se coloca la concentración en la fase acuosa que re extrae.

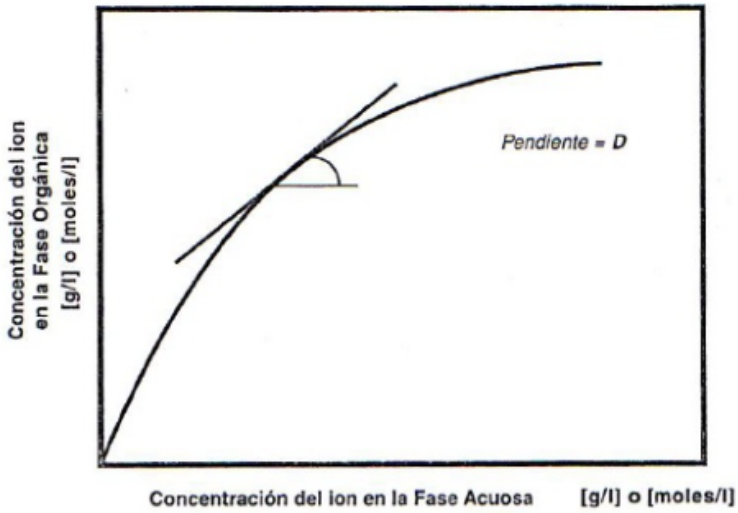


Figura 2.3. Isoterma de Distribución

Cualquier alteración de la estructura química del reactivo extractante modificará su capacidad extractiva provocando un importante cambio en la isoterma de distribución respecto de la condición inicial. La combinación de la isoterma de distribución y la línea de operación (relación de fases) constituye el diagrama de operación o de Mc-Cabe

Thiele, el cual representa la condición de seudo equilibrio del sistema y el balance de masa mediante la línea de operación. El diagrama es utilizado para estimar el número teórico de etapas para obtener resultados específicos de eficiencia extractiva en un sistema dado de extracción por solventes. La figura 2.4 muestra la representación gráfica de este diagrama de seudo-equilibrio.

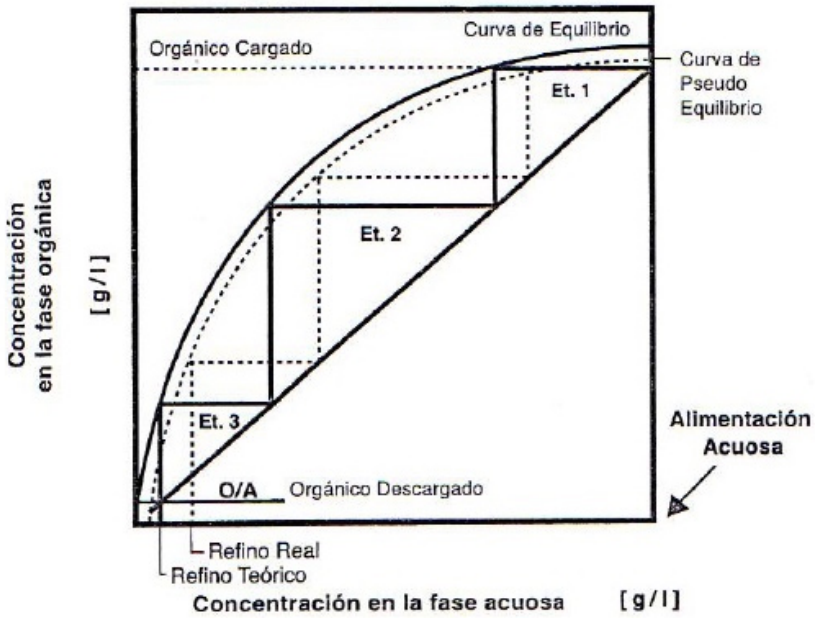


Figura 2.4. Diagrama de Mc Cabe-Thiele

El diagrama de Mc-Cabe Thiele también es usado para evaluar el desempeño del reactivo extractante durante la operación de la planta. Para ello se han diseñado programas, como los usados por Cognis y por Cytec respectivamente. Así como también se han propuesto una serie de modelos matemáticos que permiten mejorar el conocimiento de los fenómenos asociados al proceso y predecir el comportamiento del sistema bajo cierto nivel de las variables. Los modelos existentes pueden predecir el equilibrio completo, partiendo de las condiciones iniciales tales como razón orgánico-acuoso, concentración inicial de extractante, pH inicial y concentración de cobre inicial. Con estos modelos es posible confeccionar el diagrama de Mc-Cabe Thiele para un sistema de extracción por solvente de cobre utilizando agentes quelantes. [16]

Un aspecto importante a considerar en el análisis y construcción del diagrama de Mc-Cabe Thiele es la variación del pH durante el proceso de extracción. En el caso del cobre existe un intercambio de 1,54 gramos de H_2SO_4 por cada gramo de cobre

transferido (PMH_2SO_4/ PM Cu = 98/63,54 = 1,54) este aumento de la acidez produce desviaciones con respecto a las isotermas teóricas a pH constante. Aspecto relevante a considerar en el caso de soluciones de cobre más concentradas, a fin de establecer la concentración óptima de reactivo extractante.

Para la operación de descarga (stripping), la relación que define a D se invierte, quedando siempre la fase receptora en el numerador y la fase portadora de la transferencia en el denominador. De esta manera, dado que ahora la fase receptora es la fase acuosa, El coeficiente para la descarga será el que indica la ecuación 2.6:

$$D' = \frac{\text{concentración en la fase acuosa receptora de la descarga}}{\text{concentración en la fase orgánica que se descarga}}$$

Ecuación 2.6.

Rescribiendo la ecuación 2.4 correspondiente a la constante de equilibrio de extracción y aplicando logaritmos se obtiene la ecuación 2.7:

$$\log D = \log K + \left[\frac{(2+l)}{z}\right]\log\left(\mathrm{RH}\right)_z + 2\mathrm{pH} \quad \log D = \log K + 2\log\left[\mathrm{RH}\right] + 2\mathrm{pH}$$

Ecuación 2.7.

Si los efectos de solvatación son mínimos y no se verifican fenómenos de asociación, los cuales pueden ser establecidos experimentalmente, entonces los términos l y z son iguales a 1; y la ecuación 2.7 se reduce a la ecuación 2.8:

$$\log D = \log K + \left[\frac{(2+l)}{z}\right]\log\left(\mathrm{RH}\right)_z + 2\mathrm{pH} \quad \log D = \log K + 2\log\left[\mathrm{RH}\right] + 2\mathrm{pH}$$

Ecuación 2.8.

En el equilibrio [RH] = $[RH]_{inicial}$, por lo tanto [RH] se puede considerar constante. Por lo cual podemos escribir la ecuación 2.9 como función del pH, obteniéndose:

$$\log D = npH + C$$

Ecuación 2.9.: ***Donde n = Carga del metal***

Expresión que puede ser representada gráficamente como se muestra en la figura 2.5., situación que debe ser debidamente bien controlada en el proceso, ya que según indica la ecuación 2.1. y el análisis de la figura 2.5., el coeficiente de extracción D varía en función del pH.

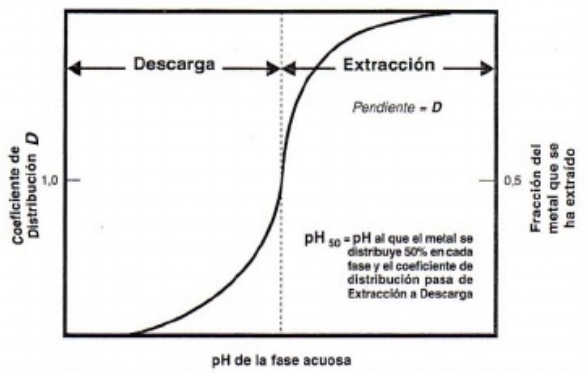


Figura N° 2.5. Coeficiente de Distribución D, en función del pH.

Este es un aspecto relevante y crucial para obtener una buena eficiencia y selectividad del reactivo extractante.

La figura 2.6 muestra la capacidad de extracción del reactivo en un amplio rango de pH, si se trabaja en concentraciones de protones no adecuada se pueden verificar los fenómenos de con-extracción, lo cual afecta la selectividad y la eficiencia del proceso. [17]

La selectividad se mide como una relación entre las extracciones de dos compuestos en una situación de igualdad de condiciones, a manera de ejemplo, Cu/Fe: 1000/1 o bien: 500/1. Es frecuente encontrar el concepto erróneo acerca de la selectividad de los reactivos, lo cual merece una discusión. Habría que tener presente, en primer lugar, que ningún reactivo es selectivo para un único metal en todas las condiciones, sino que pueden existir muchos reactivos selectivos para un solo metal en ciertas condiciones. La selectividad depende entonces de las condiciones de operación y del entorno físico-químico de la alimentación. [18]

A pH de operación normales (1,5 – 1,8) en las plantas de SX de cobre es posible extraer selectivamente el cobre con alta eficiencia y con-extraer hierro en muy baja concentración. El ideal es no coextraer hierro, lo cual dependerá exclusivamente del pH

de trabajo.

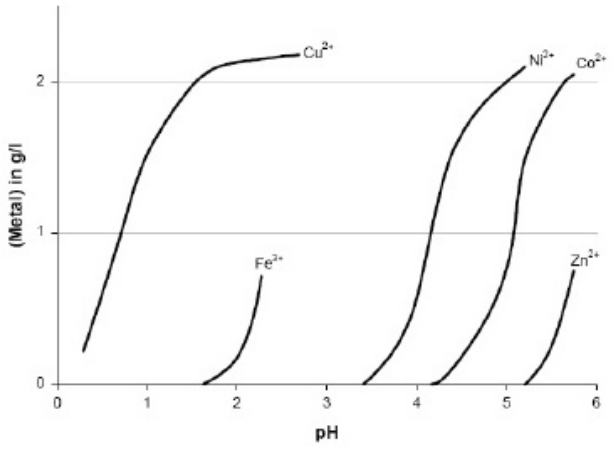
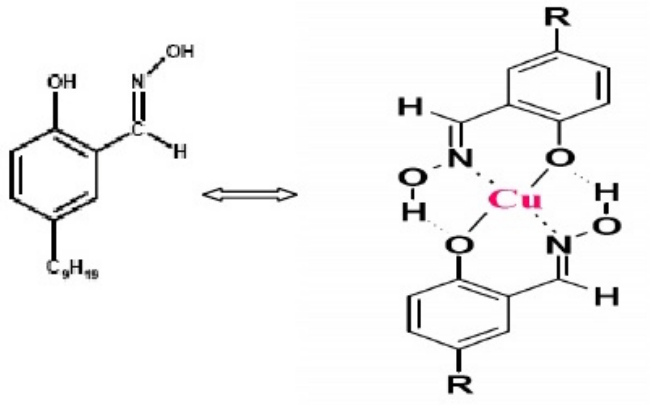


Figura 2.6. Isoterma de Extracción en función del pH para varios metales.

La reacción de extracción, se puede explicar mediante la acción de los grupos hidroxilo -OH y oxima -C=N –OH presentes en la molécula de hidroxioxima, donde el cobre se une a la oxima a través de un enlace con el grupo hidroxilo, cediendo éste un protón y los electrones libres que posee el nitrógeno del grupo oximino y forma con el ion cobre un complejo quelato más estable y selectivo, de acuerdo a la siguiente reacción, ecuación 2.10.



Ecuación 2.10.: Donde R, en este caso es – C_9H_{19}, el radical nonil.

2.6. Reactivos Extractantes Comerciales Utilizados para Recuperación de Cobre por Extracción por Solventes. [18]

Los extractantes quelantes comerciales, son reactivos diseñados principalmente como reactivos específicos de metales bivalente, cuyas características más relevantes son poseer un grupo ácido y un átomo de nitrógeno donante de electrones, los cuales le

confieren a la molécula la propiedad de ser un ligando quelante bidentado, capaz de formar complejos cuadrados planos con el metal, además de poseer una cadena alquídica suficientemente larga, para aumentar su hidrofobicidad.

En la estructura general de una hidroxioxima, existen dos clases distintas de moléculas que se diferencian tanto en la estructura como en sus propiedades. Por un lado, se tienen las aldoximas (donde el radical A, de la figura 2.1, es hidrógeno), que también reciben el nombre de salicil-aldoximas, cuya característica relevante es una fuerte capacidad de extracción para el cobre. Por otra parte, están las cetoximas (donde A es un radical metilo CH3) cuya capacidad extractante de cobre es moderada. Esta capacidad extractante que se ha mencionado refleja el grado con que se desplaza el equilibrio de la reacción de extracción de cobre hacia el lado de la formación del complejo, según se indica en la ecuación 2.10.

Las cetoximas fueron las primeras hidroxioximas usadas como extractantes comerciales y se mantuvieron en forma exclusiva por cerca de 12 años. Los reactivos de esta clase presentan propiedades excepcionales de extracción y re-extracción y se comportan muy bien con soluciones de lixiviación a temperaturas intermedias y con un rango de pH entre 1,7 y 1,8. Sin embargo, carecen del suficiente poder de extracción de cobre como para obtener buenas recuperaciones desde soluciones de lixiviación más frías, con altos contenidos de cobre y/o con un pH inicial relativamente más bajo.

Las aldoximas fueron desarrolladas para superar los problemas de fuerza de extracción de las cetoximas. Su característica más destacada es poseer un alto poder de extracción, sin embargo, este es también su lado débil. Cuando se usa sólo, este tipo de reactivo extractante tiene un poder tan altamente extractivo que el cobre no se descarga satisfactoriamente con un electrolito de características normales, como resultado, la transferencia neta (la diferencia entre la concentración de cobre del orgánico cargado y la del orgánico descargado) de cobre de un reactivo extractante del tipo aldoxima es baja. Por esta razón, estos extractantes se usan en combinación, ya sea con un modificador de equilibrio o con una cetoxima.

Una comparación general de las propiedades de los reactivos orgánicos modernos para cobre incluyendo cetoximas, aldoximas y mezclas de cetoximas/aldoximas, se muestra en la tabla 2.2. Esta tabla se preparó compilando una lista de propiedades específicas, por lo tanto, lleva implícitas algunas generalizaciones que pueden tener excepciones.

[14]

Por ejemplo, la selectividad Cu/Fe para las aldoximas modificadas se considera como excelente, lo cual, en la mayoría de los casos, es válido. Sin embargo, cuando se usa el modificador nonilfenol, la selectividad Cu/Fe disminuye en un factor de dos a tres veces. Esta ha sido una de las razones para introducir otros modificadores, alternativos como son el tridecanol (entre los alcoholes) y como el éster.

Tabla 2.2. Comparación de propiedades para reactivos en base a Cetoximas, Aldoximas Modificadas, y Mezclas de Cetoxima/Aldoxima.

Propiedades Comparadas	Cetoxima	Aldoxima Modificada	Mezcla Cetoxima/Aldoxima
Capacidad de la extracción	Moderado	Fuerte	Ajustable a la medida
Facilidad de descarga	Muy Buena	Buena	Ajustable a la medida
Selectividad Cu/Fe	Excelente	Excelente	Excelente
Cinéticas para el cobre	Muy Buena	Muy Rápida	Rápida
Separación de fases	Muy Buena	Muy Buena	Muy Buena
Estabilidad de la molécula	Muy Buena	Muy Buena	Muy Buena
Generación de borras (crud)	Baja	Variable	Baja

La mezcla cetoxima/aldoxima, sin agregar modificador, también ha sido ampliamente usada en extracción por solvente (SX) para cobre. Estas mezclas combinan el fuerte poder extractivo y las rápidas cinéticas de las aldoximas con las buenas características físicas de operación y estabilidad de las cetoximas. Estos reactivos se pueden mezclar en un rango amplio para equiparar el poder extractivo de la mezcla con las necesidades específicas de una planta determinada, aplicándolo a la medida de una solución de lixiviación en particular.

Aun cuando la mezcla uno a uno de cetoxima/aldoxima se considere un extractante poderoso de cobre, no lo es tanto como la mayor parte de las aldoximas modificadas, esta mezcla 1:1 recuperará marginalmente menos cobre desde soluciones de lixiviación que tengan un pH menor que 1,5, dependiendo del contenido de cobre, de la recuperación que se desee y de las propiedades de tamponeo del pH que presentan las otras sustancias presentes en la solución de lixiviación. [18]

Desde que se introdujo en el mercado el primer reactivo comercial para cobre, LIX 64,

una cetoxima, la calidad de estos reactivos comerciales ha ido constantemente mejorando según se aprecia en la tabla 2.3[18]. En la mayor parte de los casos las mejoras fueron paulatinas. Sin embargo, la introducción de los extractantes del tipo aldoxima fue un avance sustantivo, aunque en su momento no fue totalmente reconocido como tal.

Tabla 2.3. Evolución de las propiedades en el tiempo

Propiedades Comparadas	1965	1970	Fines de los 70	Actuales
Capacidad de la Extracción	Moderada	Moderada	Fuerte	Ajustable a la medida
Selectividad Cu/Fe	Razonable	Buena	Buena	Excelente
Cinéticas para el Cobre	Lenta	Moderada	Rápida	Rápida
Estabilidad de la Molécula	Excelente	Excelente	Buena	Muy Buena
Generación de Borras (crud)	Moderada	Buena	Moderada	Buena
Versatilidad a Aplicaciones Especiales o Difíciles	Pobre	Marginal	Buena	Excelente

2.7. Fabricantes de Reactivos Extractantes Comerciales

Los principales productores y proveedores de reactivos extractantes son Cognis, que comercializa los Reactivos LIX, y Cytec Ltda. que comercializa agentes extractantes con el nombre de Reactivos ACORGA. Una buena fuente de información técnica sobre productos, aplicaciones y literatura técnica son los respectivos sitios en internet de estas compañías, Cognis [18]: www.cognis.com y Cytec [19]: www.acorga.com .

2.7.1. Reactivos LIX (Cognis)[13,18,20]

El primer extractante quelante, del tipo comercial, salió al mercado en el año 1963 y se diseñó específicamente para la extracción selectiva de cobre desde las soluciones de lixiviación, era una oxima alifática la 5,8-dietil-7-hidroxi-6-dodecanona oxima, o LIX-63. Este reactivo, constituyó uno de los mayores avances en los intentos de desarrollar extractantes específicos para el cobre, sin embargo, sufría de una insuficiente discriminación para el cobre respecto del ion férrico, además poseía una baja capacidad de carga al pH normal de las soluciones de lixiviación.

Los reactivos LIX, del grupo de las hidroxioximas que se comercializan en la actualidad,

tiene como componentes activos una cetoxima y/o una saliciladoxima. Estos reactivos ofrecen grandes ventajas respecto a la cinética, a la separación de fases, y a la selectividad, fundamentalmente frente al ion férrico.

El LIX-860N tiene como componente activo a la 5-nonilsalicilaldoxima. Por otro lado, los reactivos LIX-84 y LIX-65N son cetoximas, 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima y 2-hidroxi-5-nonilfenezofenona respectivamente, mientras que el LIX-64N es una mezcla de LIX-65N y LIX-63.

El LIX-860, que posee buenas propiedades para formar quelatos con el cobre, no contiene modificadores y reduce la formación de lodos. En combinación con el LIX-64N, funciona eficientemente en concentraciones medianas o bajas. El LIX-864 (mezcla de LIX-860 y LIX-64N), es un reactivo que ofrece buenas propiedades de trabajo en la etapa de re extracción y buenos rendimientos a temperaturas menores de 40ºC.

En cambio, LIX-865 que surge de la combinación de LIX-860 y LIX-65N, ofrece propiedades similares al LIX-864, y se usa a temperatura superiores de 40ºC.

De la combinación del LIX-84 y LIX-860 se obtiene LIX-984, reactivo adecuado para realizar buenas recuperaciones de cobre y alta selectividad con respecto al hierro.

Unos completos listados de estos productos se pueden encontrar en el texto “MCT The Red Book” de Cognis. [18]

2.7.2. Reactivos Acorga (Cytec) [20]

Los extractantes ACORGA aparecieron en el año 1977 y han encontrado gran aceptación comercial.

El primer reactivo de esta serie fue el Acorga P1 (también denominado P50), que es una 5-nonil salicilaldoxima. Este reactivo presentaba buenas características, pero tenía una capacidad de transferencia relativamente baja (retenía mucho cobre en el orgánico descargado). Esta desventaja se eliminó con la disponibilidad de la serie P 5000, en la que se añadió a la oxima p-nonilfenol como modificador con el objeto de aumentar la capacidad de transferencia.

Las propiedades de este grupo de agentes de extracción pueden variar según la relación de la oxima nonilfenol, y da lugar a una serie de reactivos que se pueden usar de acuerdo con las características de la solución a tratar. Esta versatilidad permite que se puedan tratar casi indistintamente soluciones con bajo o alto contenido de cobre, que

proceden de diferentes operaciones de lixiviación

Los principales miembros de la serie P-5000 son ACORGA P-5100, que contiene nonilfenol y oxima en relación 1:1 y Acorga P-5300, la cual contiene los mismos componentes en razón 3:1. Productos como, por ejemplo, ACORGA 5200, que contiene P5000 y nonilfenol en razón 2:1 se puede usar, si el costo del proceso muestra que son más deseables que los dos miembros principales de la serie.

Aunque resulta satisfactorio en muchas circunstancias, el nonilfenol en estos reactivos causa degradación de las gomas naturales y sintéticas, consecuentemente, es inapropiado para plantas que tienen equipos revestidos en goma.

Más tarde Acorga Ltda., desarrolló el ACORGA M 5640, el cual contiene como modificador, un éster graso que reemplazó al ACORGA P 5300 debido a que este contiene demasiado nonilfenol como modificador y provoca demasiado desgaste en los equipos de goma de las instalaciones de planta.

Otros modificadores pueden ser usados en vez de nonilfenol junto con la oxima base. Acorga Limitada ha agregado Acorga PT-5050 a sus productos para uso en aquellas plantas con materiales de construcción que son sensibles al nonilfenol. En el Acorga PT-5050, el nonilfenol es reemplazado por tridecanol en la razón de 0,5 partes de modificador a 1 parte de la oxima, la proporción de tridecanol a oxima también puede ser variada como con el nonilfenol, para producir una gran variedad de productos.

En síntesis, en la actualidad el tipo de reactivo usado en un circuito de SX para cobre dependerá de las características propias de la solución y de ese sistema y, por otra parte, de los costos involucrados. Los reactivos comerciales para cobre más usados para sistemas de lixiviación con ácido sulfúrico, disponibles en la actualidad, se muestran en la tabla 2.4, donde R corresponde al radical alquídico del anillo aromático, e Y al sustituyente presente en el grupo oximino de la molécula de hidroxioxima, respectivamente.

Tabla 2.4. Reactivos Extractantes Comerciales [21]

REACTIVO	TIPO	R	Y	MODIFICADOR
LIX 65N	Cetoxima	C_3C_{19}	C_6H_5	
LIX64N	Cetoxima	C_3C_{19}	C_6H_5	LIX 63
LIX84	Cetoxima	C_3C_{19}	CH_3	
ACORGA P50	Aldoxima	C_3C_{19}	H	
ACORGA 5100	Aldoxima	C_3C_{19}	H	NONIFENOL
ACORGA 5050	Aldoxima	C_3C_{19}	H	TRIDECANOL
AVECIA M5640	Aldoxima	C_3C_{19}	H	TXIB
AVECIA M5774	Aldoxima	C_3C_{19}	H	TXIB
AVECIA MK5510	Aldoxima/Cetoxima	C_3C_{19}	H	ESTER [1]
LIX622	Aldoxima	$C_{12}H_{25}$	H	TRIDECANOL
LIX612 NLV	Aldoxima	C_9H_{19}	H	FERRIMOD [2]
LIX860-I	Aldoxima	$C_{12}H_{25}$	H	
LIX860N-I	Aldoxima	C_9H_{19}	H	
LIX864 (Lix 64+ Lix 860)	Cetoxima/Aldoxima	C_9H_{19}, $C_{12}H_{25}$	C_6H_5, H	
LIX865 (Lix 64+ Lix 860)	Cetoxima/Aldoxima	C_9H_{19}, $C_{12}H_{25}$	C_6H_5, H	
LIX984n (Lix 860 + Lix 84)	Aldoxima/Cetoxima	C_9H_{19}	H, CH_3	
LIX973 (Lix860 NI Lix841)	Aldoxima/Cetoxima	C_9H_{19}	H, CH_3	

2.8. Estabilidad Química de los Reactivos Extractantes

Se sabe que los reactivos extractantes se degradan y producto de ello se incorporarán especies que afectarán adversamente las propiedades hidrometalúrgicas de la solución orgánica incrementándose las pérdidas de orgánico y reduciendo la eficiencia del circuito. El control de este fenómeno debe ser una consideración de suma importancia para el éxito de la operación de una planta. [22,23]

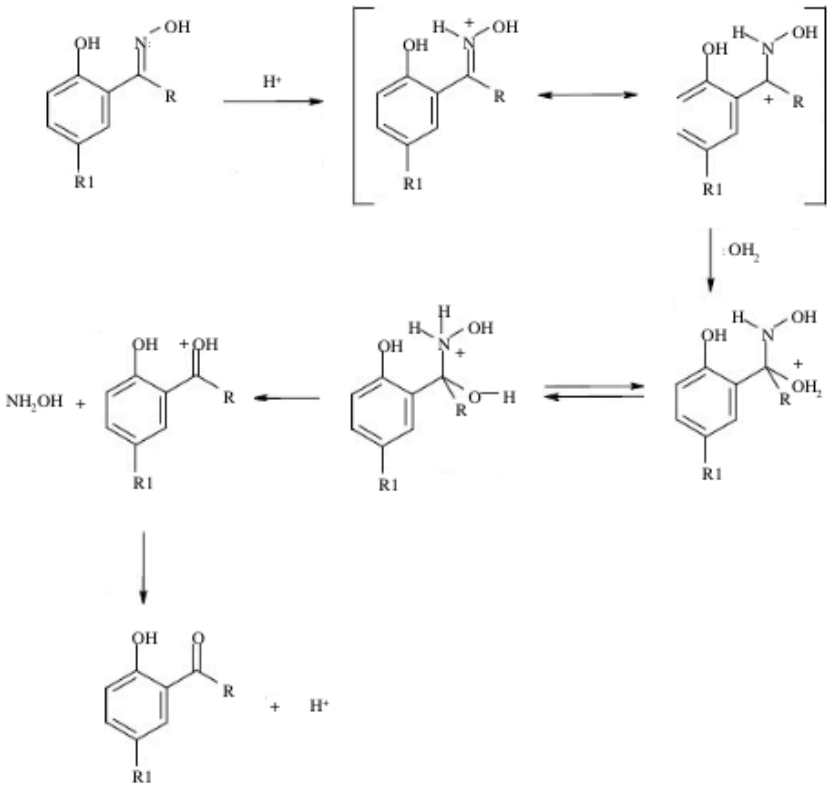
Algunas de las causas más reconocidas y difundidas de degradación de las hidroxioximas utilizadas en los circuitos de cobre son:

- Degradación química, debido a: Hidrólisis Química, Presencia de Nitratos, Presencia de Halógenos y Presencia de Manganeso
- Degradación Fotoquímica: Por efecto de la Radiación ultravioleta (uv).
- Degradación Microbiológica. Debida a la acción microbiana.

2.8.1. Hidrólisis Química

La principal reacción de degradación de oximas comerciales es la hidrólisis producida por el contacto entre la fase orgánica y el electrolito que contiene altas concentraciones de ácido sulfúrico (180 – 250 g/l o superiores), los productos de esta degradación son aldehídos y cetonas dependiendo de la oxima de origen.

a) Reacción de hidrólisis ácida: la ecuación 2.11, muestra el mecanismo de reacción más probable que explica cómo se degrada la hidroxioxima por efecto de la presencia de ácido en un medio acuoso, aquí se puede observar la pérdida del grupo oximino, lo cual altera la funcionalidad de la molécula de hidroxioxima, para formar finalmente la molécula de aldehído correspondiente [22].



Ecuación 2.11.

El producto resultante, molécula de aldehído, presenta características muy diferentes a la de la molécula original. El hecho que una parte del reactivo orgánico se degrade afectará la eficiencia de la extracción dado que habrá menos producto activo disponible para extraer cobre u otro metal. No se tiene mucha información respecto del

comportamiento químico del aldehído formado.

Se ha establecido, en estudios realizados en sistema hidroxioximas-cobre [22], que un aumento de la concentración de ácido sulfúrico de 300 a 500 g/l, provoca un aumento de la degradación hidrolítica en aproximadamente 50%.

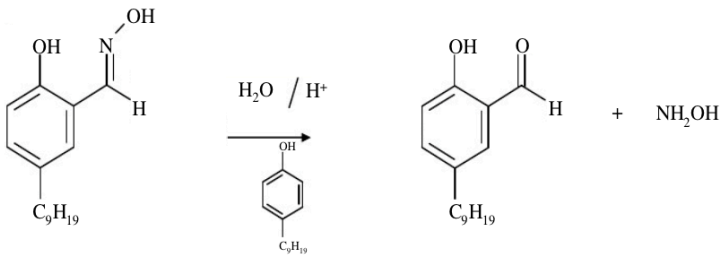
b) Efecto de la temperatura: por otra parte, la hidrólisis de las oximas también se acelera, por aumento de temperatura, pues a temperaturas superiores a 45°C, la degradación es significativamente mayor, afortunadamente a valores de temperatura ambiente, la degradación es considerablemente baja. Este hecho fue reportado por G. Kordosky [7] quién estudió y comparó la estabilidad de 5-nonilaldoxima versus 5-dodecilaldoxima, demostrando que ambas aldoximas se degradan cuando se someten a un ambiente de alta acidez sulfúrica (180 g/l) y a una temperatura de 45ºC. En este estudio se estableció que la vida media de estas hidroxioximas es de 115 y 220 días respectivamente.

Aunque el tiempo de vida de las oximas en condiciones de operaciones en planta es del orden de 1 a 4 años, las aldoximas y las cetoximas presentes en los extractantes de última generación, experimentan distintos tipos de degradación:

- La hidroxilamina liberada por descomposición del grupo oximino, posee 2 heteroátomos electronegativos fácilmente protonables, y, mientras mayor es la acidez del medio, mayor es la tasa se degradación resultante; por esta razón, en las plantas industriales conviene disponer de un estanque de orgánico cargado, cuyo contacto previo fue con soluciones de lixiviación, en lugar de un estanque de orgánico descargado, cuyo último contacto fue con el electrolito de alta acidez. Además, desde el punto de vista químico, el quelato oxima-cobre es más estable que la oxima libre, lo cual permite mejorar la estabilidad química de la hidroxioxima.

c) Efecto del modificador

Se ha verificado que un incremento en la proporción de tridecanol (TDA) o nonilfenol como agente modificador, reducen la estabilidad de las oximas, de acuerdo a la siguiente reacción de alcohólisis, ecuación 2.12 producida en fase homogénea, el resultado global es el mismo que se muestra en mecanismos de hidrólisis ácida,:



Ecuación 2.12.

En este caso, el alcohol juega el rol del agua en la hidrólisis normal, con la diferencia que, con el alcohol, los dos reactantes principales, están en la misma fase orgánica, mientras que, con agua, la transformación ocurre en la interfase.

Por otro lado, la presencia de modificadores, tales como tridecanol y nonilfenol, incrementará la degradación hidrolítica en un 20%, según se concluye en estudios realizados en hidroxioximas [21]

d) Efecto de la estructura química de la oxima: la figura 2.7 muestra el orden de estabilidad química en relación a la estructura química de las hidroxioximas. [22]

Benzofenona oxima > oxima alifática > cetoxima > aldoxima

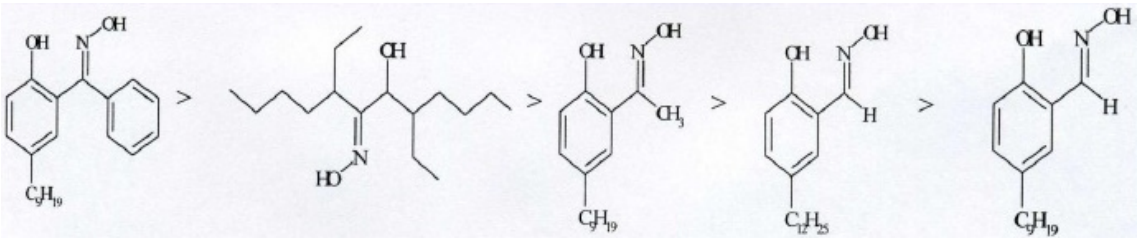


Figura 2.7 Estabilidad Química de Hidroxioximas vs Estructura

Según se puede observar, mientras más protegida estéricamente esté la molécula de hidroxioxima más estable es a la degradación. En la actualidad sólo se utilizan cetoximas o aldoximas alifáticas.

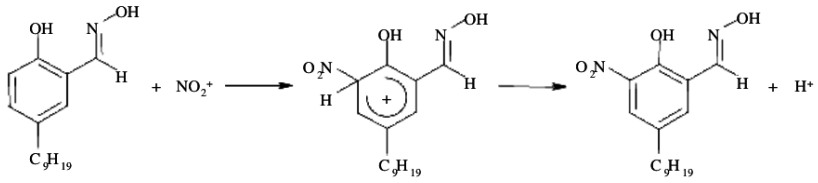
También se ha demostrado que la mezcla de cetoxima-aldoxima es menos resistente a la degradación que la cetoxima pura [22].

2.8.2. Presencia de Nitratos

Se han publicado bastantes trabajos respecto al efecto de los nitratos sobre la actividad metalúrgica de las hidroxioximas, debido al problema sucedido en la compañía minera Lomas Bayas [24], lo cual después de constatado el efecto se debió cambiar completamente el inventario de orgánico y comenzar a utilizar otro tipo de extractante y

en condiciones tales que no volviese a ocurrir el problema o minimizarlo.

La siguiente ecuación 2.13, muestra el mecanismo de nitración más aceptado para explicar la reacción de nitración [24]



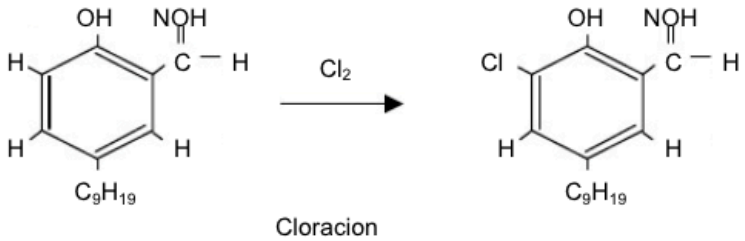
Ecuación 2.13.

La molécula resultante de esta reacción de nitración (oxima nitrada), formaría un complejo del tipo quelante CuL2 más estable que el formado con la molécula de oxima sin nitrar, lo cual imposibilita la reacción de re extracción. [22] Lo anterior implica la destrucción del reactivo extractante con las consecuentes pérdidas económicas para una planta. Hoy en día se ha controlado este problema utilizando principalmente cetoximas y manteniendo un estricto control de la presencia de nitratos en la solución de lixiviación. [24]

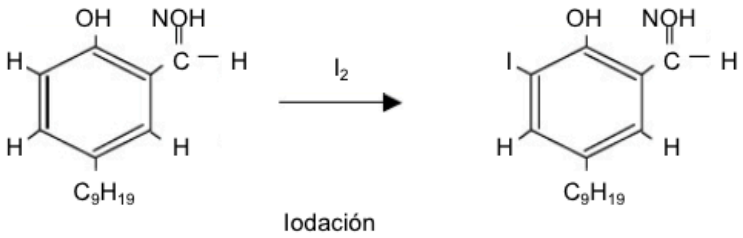
2.8.3. Presencia de Halógenos

Las siguientes reacciones, ecuaciones 2.14 y 2.15, muestran los potenciales efectos de la presencia de halógenos, tales como cloro y yodo en los circuitos de extracción por solventes. Los productos formados inevitablemente tendrán comportamientos absolutamente diferentes a las moléculas originales.

Al respecto no se han estudiado cabalmente las condiciones en las cuales se producirían estas reacciones químicas no deseadas ni los efectos de estas reacciones. [22]



Ecuación 2.14.



Ecuación 2.15.

2.8.4. Presencia de Manganeso

El ion permanganato puede ser generado en la planta de electrowining. El ion permanganato en medio ácido es un agente oxidante muy poderoso el cual tiende a no ser selectivo con respecto al reactivo extractante, al modificador o ante el diluyente. Los productos derivados de estas reacciones (aldehídos, cetonas, oxazoles, etc.) han sido caracterizados mediante técnicas instrumentales de análisis químico, sin embargo, no se ha logrado establecer la preponderancia de estos productos en el deterioro de la fase orgánica [22,25,26]. La ocurrencia de esta reacción afectará por una parte la eficiencia de la reacción de extracción, por destrucción de una parte de la oxima y por otra aportará contaminantes que competirán con la hidroxioxima remanente. Las ecuaciones 2.16 y 2.17 muestran las reacciones posibles de ocurrir cuando está presente el manganeso

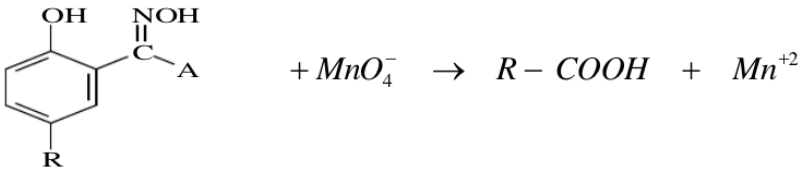
$$Mn^{+3} + Fe^{+2} = Mn^{+2} + Fe^{+3}$$

Ecuación 2.16.

$$MnO_4^- + 5Fe^{+2} + 8H^+ = Mn^{+2} + 5Fe^{+3} + 4H_2O$$

Ecuación 2.17.

La reacción más probable debido a la presencia del permanganato sería la indicada en la ecuación 2.18



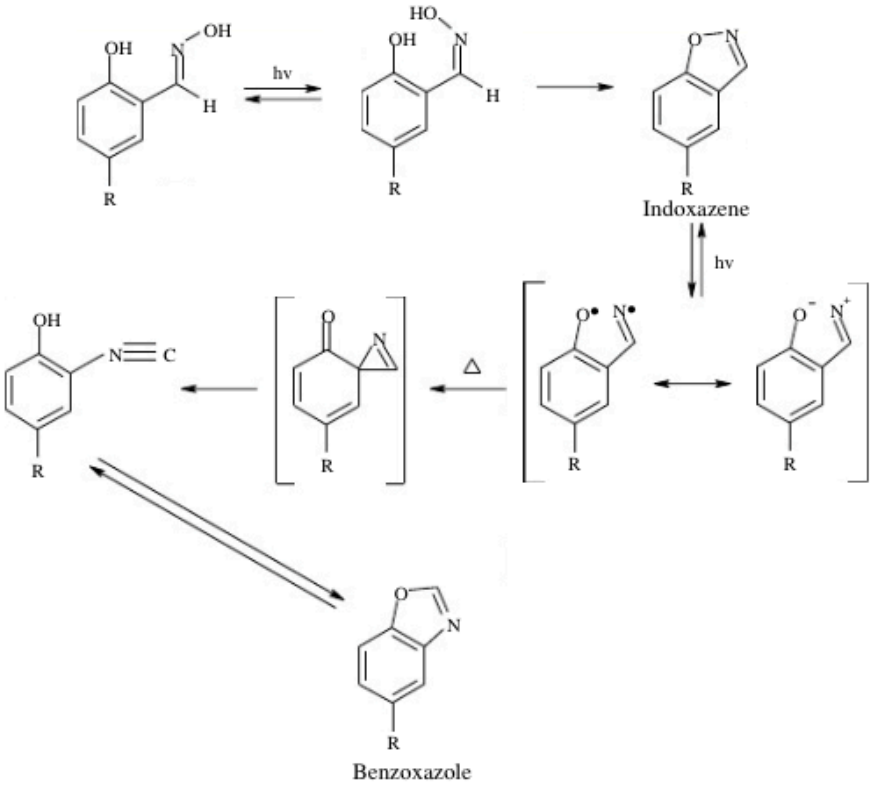
Ecuación 2.18.

Aquí R-COOH representa un ácido carboxílico aromático, el cual es capaz de competir

con la hidroxioxima por los metales presentes en la solución de lixiviación (PLS). Estos ácidos pueden formar compuestos muy estables con muchos metales por lo que co-extraerán metales no deseados afectando la selectividad del proceso.

2.8.5. Degradación Fotoquímica

Estas reacciones toman lugar por efecto de la exposición del reactivo extractante a la luz solar (radiación ultravioleta). El resultado es la perdida de carga de cobre, altos tiempos de separación de fases y altas pérdidas por arrastre. La ecuación de reacción 2.19, muestra el mecanismo más probable del efecto de la radiación ultravioleta sobre las moléculas de hidroxioximas. [22]



Ecuación 2.19.

Esta reacción se produce fundamentalmente en las piletas de refinos, donde la fase orgánica permanece expuesta a la radiación ultravioleta por algún tiempo y desde donde se recupera fase orgánica por medios mecánicos. El producto final formado en esta reacción sería inerte al proceso de extracción, lo cual incide en la eficiencia de la oxima. [26]

2.8.6. Degradación Microbiológica

En el último tiempo han surgido inquietudes sobre la probable actividad microbiológica

sobre la fase orgánica, en la cual debido a la acción de bacterias u hongos podría haber degradación del reactivo extractante o del diluyente por acción de estos microorganismos. De existir esta actividad microbiológica lo más probable es que ocurran reacciones del tipo que se indican a continuación [22], figura 2.8.

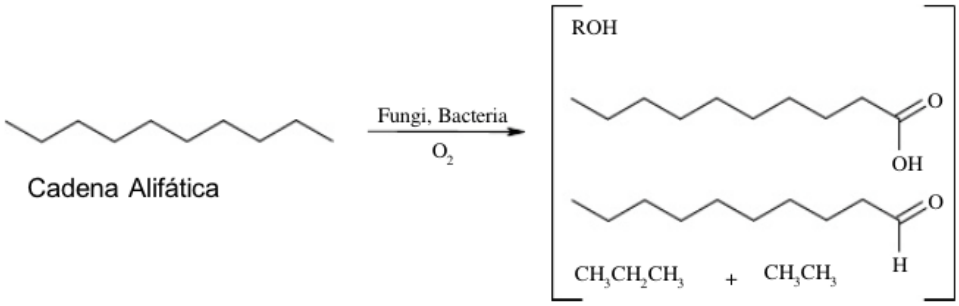


Figura 2.8 Mecanismo propuesto para la Degradación Microbiológica.

Las posibles reacciones mostradas en la figura 2.8, indican que los microorganismos podrían actuar sobre la cadena alifática del sustituyente de la oxima y/o del diluyente, el mejor indicador de esta actividad sería la formación de ácido carboxílico, el cual debe ser evitado o removido del circuito, debido a que forma complejos de cobre muy estables y no son fácilmente extraíbles.

Este importante aspecto debe ser estudiado y su mecanismo debidamente dilucidado.

Como corolario de lo mencionado respecto de las diferentes causas de degradaciones, cabe destacar lo siguiente:

- Conocer el papel que juegan los distintos tipos de productos que se generan debido a las distintas formas de degradación.
- Establecer de qué forma los distintos productos de degradación pueden afectar también la selectividad de cobre respecto del hierro, u otros cationes.
- Establecer a priori si esta causa estará presente en el proceso a fin de evitar sus consecuencias.
- Desarrollar herramientas de diagnóstico (metodologías de análisis químico) que permitan conocer y evaluar el producto de estas degradaciones. Herramientas tales como: Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS); Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC); Resonancia nuclear magnética de H y/o de C (RMN-H o RMN-C) [26]
- Estudiar y establecer medios de remoción de estos contaminantes desde los circuitos de extracción por solvente: filtración, lavado químico. [12]

2.9. Consideraciones Operacionales [9]

2.9.1. Consideraciones Operacionales en relación a la Degradación

Una reciente publicación de Cognis [7], concluye que "las diferencias en estabilidad entre las distintas oximas pueden ser significativas dependiendo de la temperatura de operación de la planta SX y otros factores tales como los contaminantes que podrían acumularse en la fase orgánica y los contenidos de contaminantes tales como: cloruros y nitratos de la fase acuosa. Los datos de degradación disponibles de las plantas en operación y los ensayos de laboratorio, permiten a los operadores de las plantas hacer una evaluación razonable de la importancia de la degradación en su propia planta, con suficiente anticipación. Y si se espera que la degradación sea un problema significativo, se podría enfrentar de alguna manera con una selección adecuada del reactivo"

Se ha visto que las altas temperaturas y la alta concentración de ácido sulfúrico plantea serias exigencias a los reactivos, que no se dan en forma habitual cuando las soluciones que se procesan provienen de operaciones de lixiviación en pilas o en botaderos; estas exigencias adicionales tienen que ver con estabilidad de los reactivos a alta temperatura, a una alta concentración de los reactivos y a una mayor concentración de ácido sulfúrico. La selección del mejor reactivo extractante no solo depende de la capacidad de extracción de cobre, sino que también depende de la estabilidad de estos a la degradación, y de las propiedades físicas de los reactivos, tales como viscosidad, arrastres y separación de fases.

La información publicada por los mismos proveedores de reactivos extractantes, muestra que la molécula extractante 5-dodecilsalicilaldoxima es casi dos veces más estable que la molécula extractante más común 5- nonilsalicilaldoxima. Por otra parte, se indica que, de acuerdo a los resultados, la molécula 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima es más de cuatro veces más estable que la 5-nonilsalicilaldoxima. La molécula 5-nonilsalicilaldoxima se podría formular mezclando con un modificador de baja viscosidad y/o con la cetoxima LIX 84-I para entregar una selección de reactivos de baja viscosidad que tienen mayor estabilidad que los reactivos que se recomiendan en forma típica para las soluciones de lixiviación de concentrados de cobre, por ejemplo, LIX 6422, LIX 664 y LIX 973SC entre otros [7,27,28]

De esta forma, los operadores de las plantas, o usuario de los reactivos, cuentan con una gran variedad de reactivos de extracción por solvente disponibles para el tratamiento de soluciones de lixiviación de concentrados de cobre. Los datos obtenidos desde el laboratorio y de la industria, en conjunto con los precios de los reactivos, se pueden usar para tomar decisiones técnico-económicas sobre el mejor reactivo para tratar soluciones de lixiviación de concentrados de cobre o provenientes de lixiviación a alta presión y temperatura, considerando todos los aspectos relacionados con el óptimo desempeño de los reactivos.

En las plantas de extracción por solvente, las principales pérdidas son: por arrastre y degradación hidrolítica [27,29], lo cual se manifiesta en pérdida de capacidad de carga. Tradicionalmente la pérdida por degradación representa sólo el 10 –15% del total de las pérdidas, dato válido para el caso de plantas que usan reactivos extractante en concentraciones menores o iguales al 25% p/v [29], en otras publicaciones se menciona que la pérdida por arrastre y degradación son del orden de 15 a 25% respectivamente si se usa TDA como modificador y de 8 a 20 % respectivamente si se usa éster como modificador, [27] cuando el extractante se utiliza en un 30% p/v.

En tabla 2.5, se muestra a modo de ejemplo práctico para las diferentes plantas que operan en Chile, las reposiciones tanto de reactivo extractante como de diluyente:

Tabla N° 2.5 Reposición de Reactivo Extractante y Diluyente en plantas de cobre en Chile.

Producto	Reposición Kg/Tn Cu	Pérdida por Degradación promedio, Kg/Tn Cu [28]
R. Extractante	0,8 – 1,5	0,125
Diluyente	– 15	ND

ND: No determinada, no conocida

En la tabla 2.6 se muestran las perdidas tanto por arrastres como por degradación según el tipo de modificador utilizado.

Tabla 2.6 Pérdida Reactivo según Modificador TM/año [27,30]

Pérdida Reactivo	Modificador Tridecanol, TM/a	Modificador Ester, TM/a	Mezcla 1:1 Aldo-Cetoxima,TM/a
Por Degradación	34,5	11,5	33,9
Por Arrastres	78,8	78,8	78,8

En la tabla 2.6 se puede ver que la estabilidad del reactivo es un factor importante a tener en cuenta para minimizar las pérdidas y controlar el costo operacional. La elección de que modificador debería llevar el extractante debe ser tomada considerando esta y otras variables operacionales [30].

En la tabla 2.7, se muestra a modo de ejemplo cuales serían las pérdidas expresadas en dólares, considerando los datos conocidos actualmente en Chile y asumiendo que la perdida por degradación es 12,5% de la pérdida total.

Tabla 2.7. Gastos estimados por reposición de reactivo extractante, según tamaño de planta (Capacidad de Producción en TM. cátodo Cu/año).

Tamaño Planta KT/año	Valor Estimado React. Extractante. USD/ TM.	Consumo React. Extractante TM/año	Gasto Total Reposición*. R. Extractante. USD/año	Perdida por Degradación USD/año
10	10.000	15	150.000	18.750
50	9.000	75	675.000	84.375
150	7.500	225	1.687.500	210.937

***Se considera la reposición debido a perdidas por arrastres y degradación.**

Los datos anteriores muestran la magnitud de las pérdidas por reposición de reactivo extractante (arrastre y degradación), sin considerar el efecto en la merma de la producción de Cobre debido a la pérdida neta del reactivo extractante.

Estos datos nos llevan a concluir respecto de la importancia que tiene la composición del reactivo extractante y finalmente la concentración de trabajo a fin de reducir las pérdidas por arrastre las cuales se incrementan al aumentar la viscosidad de la fase

orgánica y, las pérdidas por degradación las cuales se incrementan también con: el aumento de la viscosidad de la fase orgánica, el tipo de modificador, la temperatura y la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito.

2.92 Capacidad de Carga Operacional del Reactivo Extractante. [9]

El concepto de capacidad de carga de un reactivo, se refiere no sólo al metal que es factible de ser cargado por el extractarte en un tiempo razonable, sino más bien, a la transferencia neta que se logra al descontar el retorno que trae ese mismo extractante desde la descarga, en calidad de carga circulante. En la figura 2.9 se muestra un esquema que describe gráficamente la capacidad de carga operacional práctica, o transferencia efectiva de carga neta de un reactivo.

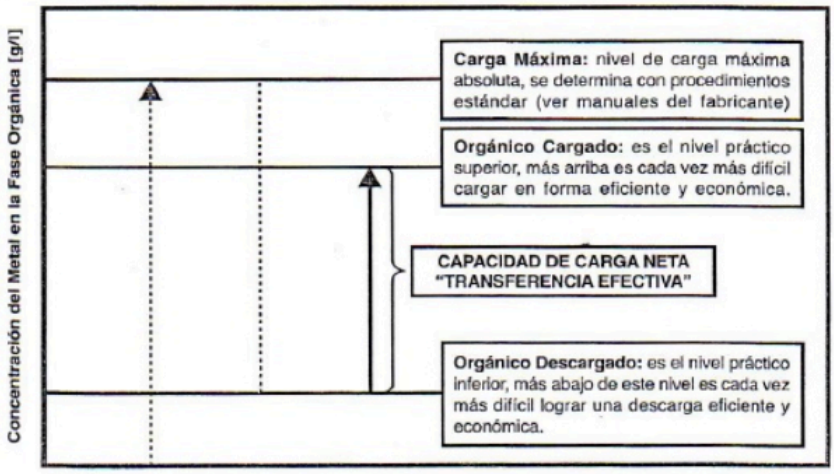


Figura 2.9. Capacidad de carga operacional

En muchas operaciones industriales se intenta forzar los equipos de mezclado de la planta para alcanzar una muy elevada capacidad de carga máxima. Sin embargo, debe tenerse presente que, después de obtener con facilidad cierto nivel de carga previo, empieza a resultar cada vez más difícil aproximarse al equilibrio químico. La energía extra empleada en este mayor esfuerzo, de mezclado, producirá trastornos al requerir que la mezcla se separe durante la separación de fases. En otras palabras, el esfuerzo es cada vez mayor para obtener un resultado cada vez más pequeño, por lo que, a menudo es más prudente optar por alcanzar un nivel de carga aceptable, obtenido con relativa facilidad, manteniendo a la vez la posibilidad de lograr una rápida separación de fases.

Una elevada capacidad de carga también se puede lograr con mayores concentraciones del reactivo, condición requerida para la extracción de cobre desde soluciones

concentradas, sin embargo, esto tiene un límite práctico, ya que trae consigo un aumento de la viscosidad de esta fase, problema que se agrava al realizar la extracción y empezar a incorporarse el compuesto extraído. Este complejo, por su parte suele tener características físicas voluminosas, las que hacen que se eleve aún más la viscosidad de la fase orgánica, lo que provoca mayores problemas de separación de fases, este fenómeno se ha estudiado para el caso de la extracción de uranio, [10] la figura 2.10 muestra el comportamiento del complejo de uranio, se observa un gran aumento de la viscosidad en la medida que se va transfiriendo el metal desde la fase acuosa a la fase orgánica, la situación podría ser extrapolable a otros metales, en el caso del cobre no se han publicado estudios relativos al comportamiento a diferentes concentraciones de reactivo extractante, su efecto sobre la viscosidad y sus consecuencias en el proceso de extracción, en la estabilidad química, y en las pérdidas por arrastres, etc.

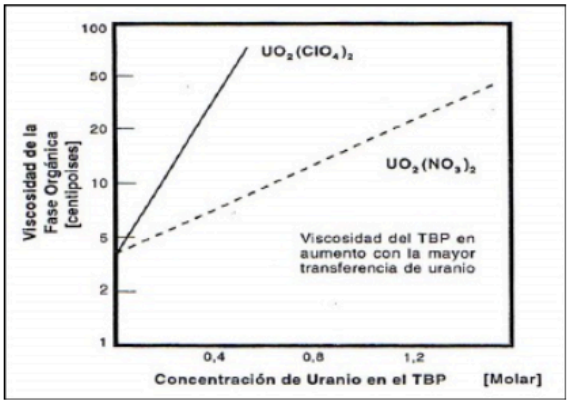


Figura 2.10. Comportamiento del complejo de Uranio

Se sabe que la separación de fases depende de la diferencia de densidad entre las fases, de la viscosidad de la fase continua y particularmente de la tensión interfacial, concepto que por su relevancia se revisará más adelante. En algunos casos, se puede llegar a alcanzar la precipitación de dicho complejo o la formación de una tercera fase, al tornarse éste simplemente insoluble. Por otra parte, debe también señalarse que la viscosidad es una variable muy sensible a las oscilaciones de temperatura, aunque estas sean tan sólo entre el día y la noche, motivo por el cual se debe tratar de trabajar fuera de los rangos críticos, en cuanto a viscosidad y/o a solubilidad. Todo esto hace que en la industria se prefiera trabajar en condiciones menos extremas, con mezclas razonablemente próximas al equilibrio, condiciones que suelen denominarse de seudo-equilibrio y con concentraciones diluidas del reactivo en la fase orgánica.

Sin embargo, considerando los nuevos desafíos derivados de la obtención de PLS más

concentrados, según lo expuesto en la introducción, se están forzando las nuevas operaciones para operar con fases orgánicas más concentradas y por ende más viscosas.

2.10. Influencia de la Tensión Interfacial (TI) en el Proceso de Extracción por Solvente

2.10.1. Carácter hidrofílico de las Hidroxioximas [14,31]

Casi todos los tipos de extractantes hidrofóbicos de metales muestran un carácter amfifílico como resultado de la presencia de un gran grupo hidrofóbo, usualmente una cadena alquídica, y algunas características de fragmentos hidrofílicos que son químicamente activos y reaccionan con determinados metales.

La partición y las propiedades de adsorción de los extractantes dependen de su hidrofobicidad, ellos pueden ser disueltos en la fase orgánica, o en la fase acuosa, o puede ser distribuido entre ambas fases. En cada caso en particular ellos pueden adsorberse en la interfase, pero su ubicación en la interfase puede ser diferente.

La variación de su hidrofobicidad también afecta las propiedades interfaciales, incluyendo la tensión interfacial, la población interfacial y la ubicación de la molécula en la capa de adsorción. [14]

La hidrofobicidad de los extractantes depende de varios parámetros los cuales caracterizan al extractante y a las dos fases involucradas y depende de la estructura del extractante y el medio. Es obvio que los extractantes que tienen una larga cadena alquídica son más hidrofóbicos que aquellos que tienen una cadena corta. Los compuestos con una cadena normal alquil larga son de algún modo más hidrofóbicos que aquellos con una cadena ramificada alquil. Los compuestos que llevan una larga cadena alquil son más hidrofóbicos que aquellos con dos cadenas alquil cortas.

Todos los parámetros que afectan la hidratación y/o la solvatación de extractantes pueden también cambiar su hidrofobicidad. La estructura de la monocapa de adsorción y las propiedades interfaciales del extractante pueden ser cambiadas por variaciones de acidez de la fase acuosa, temperatura, concentración en el electrolito y el tipo y composición de la fase orgánica.

El mismo efecto es observado cuando hidrocarburos aromáticos son usados como diluyentes en vez de diluyentes alifáticos, o en algunos casos cuando la longitud de la cadena de los hidrocarburos alifáticos disminuye. Así, dependiendo de las condiciones de medición, diferentes parámetros interfaciales pueden ser obtenidos, los cuales incluyen tensión interfacial, exceso de superficie y área molecular, composición, ancho y elasticidad de la monocapa interfacial.

Todo esto muestra la complejidad del fenómeno de extracción relacionado a la actividad interfacial de los extractantes hidrofóbicos. De esta manera, las propiedades interfaciales de los extractantes, parecen ser importantes parámetros que influencian la velocidad de extracción. Ellos también pueden afectar el mecanismo de extracción, ubicación del sitio de la reacción y la etapa química limitante. A causa de esto, las propiedades interfaciales de los extractantes hidrofóbicos son usualmente estudiados en conjunto con cinéticas típicas de medición de la velocidad de extracción.

"La actividad interfacial es usualmente caracterizada por la habilidad del extractante para disminuir la tensión interfacial, debido a la adsorción de moléculas de extractante en la interfase, la cual facilita la dispersión de una fase en otra. Hasta ahora, las isotermas de tensión interfacial en sistemas de extracción fueron sólo posibles de ser determinados por métodos estáticos (plato de Wilhelmy y el anillo) y semi estáticos (peso y volumen de gota) y el método de la pendiente de la gota. "[14]

El método del anillo es el más popular porque las mediciones son simples y los tensiómetros comerciales son accesibles.
Desgraciadamente, hay poca información disponible de las otras propiedades fisicoquímicas de la interface debido a que es muy difícil de medirlas (constante dieléctrica, viscosidad, densidad, distribución de carga).
La tensión interfacial, es definida como la fuerza por unidad de longitud que es requerida para incrementar la superficie de contacto de dos líquidos inmiscibles por 1 [cm2] (dinas/cm). La adsorción de moléculas de extractante en la interfase reduce la tensión interfacial y facilita la dispersión de una fase en otra.
La figura 2.11 muestra cómo se ordenan las moléculas del complejo metal-hidroxioxima en la interfase de acuerdo a su carácter hidrofílico.

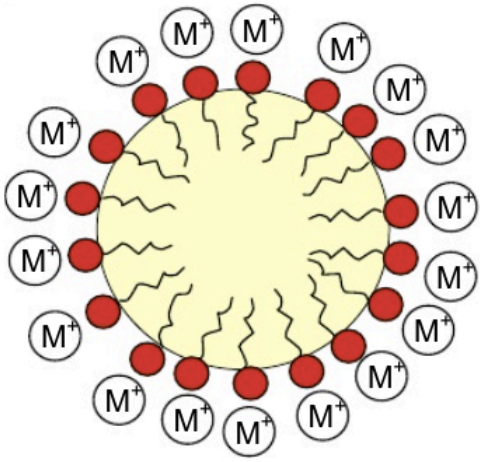


Figura 2.11 Esquema de la adsorción de moléculas de complejo metal-hidroxioxima, en la interfase.

El reactivo extractante es un producto tensioactivo y muestra una baja solubilidad en la fase acuosa, la zona interfacial es una región donde existe una alta probabilidad que la reacción entre especies solubles en agua y reactivos extractantes solubles en fase orgánica pueda llevarse a cabo, por lo que cualquier producto que se incorpore o se genere durante el proceso de extracción / re-extracción que tenga un carácter de tensioactivo, tenderá a dispersarse en la interfase y resultará en una disminución de la tensión interfacial.

Los estudios de la tensión interfacial son particularmente importantes debido a que ellos proporcionan una muy útil información sobre la concentración interfacial del extractante.
La naturaleza simultánea hidrofílico –hidrofóbica del reactivo extractante
resulta en un efecto de maximización de la afinidad por la zona interfacial.
Como los grupos funcionales del reactivo extractante forman una orientación preferencial en la interfase, muchos reactivos extractantes son adsorbidos y producen una disminución de la tensión interfacial acuoso –orgánico.

La extensión de esta adsorción es una función de la naturaleza química y estructura de los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos del reactivo extractante y de las propiedades fisicoquímicas del diluyente. La concentración interfacial del extractante puede ser extremadamente alta, dependiendo de la forma en que sus moléculas se han orientado y agrupado en la interfase [30].
La concentración interfacial puede ser evaluada a partir de la medida de la tensión

interfacial utilizando la ecuación de Gibbs, 2,19:

$$d\prod / d\ln c = \eta_i KT$$

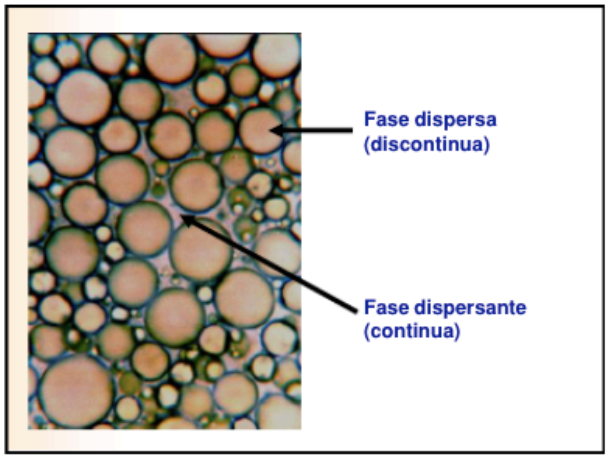
Ecuación 2.20.

Donde es la tensión interfacial del sistema agua-orgánico, igual a (γo-γ) y que corresponde a la diferencia entre la tensión interfacial sin el extractante (γo) y con el extractante a la concentración c (γ), c es la concentración del extractante y i el número de moléculas de extractante adsorbidas en la interfase [31].

2.10.2 Evaluación de la Tensión Interfacial (TI) en extracción por Solvente

Es importante conocer y tener en cuenta este parámetro porque da idea de la relación de tensiones en la interfase, lo que tiene estrecha relación con la formación y coalescencia de gotas de acuoso/orgánico. En general, no sólo da una idea del estado de la fase orgánica sino también de la fase acuosa.

La variación de la tensión interfacial indicará presencia de contaminantes en tanto estos productos sean de naturaleza tensioactiva. Lo mismo ocurrirá con los productos derivados de la degradación ya que se sabe que algunos productos de degradación, principalmente por oxidación son tensioactivos. Si algún producto de degradación tiene un carácter más hidrofílico que el producto original, este provocará una disminución de la tensión interfacial, lo cual influirá negativamente en la velocidad de coalescencia (tiempo de separación de fases o rompimiento de la dispersión); la continuidad de fases o dispersión de una fase en otra, según se muestra en la figura 2.12 (continuidad orgánica o continuidad acuosa), en los arrastres o contaminación ya sea acuosa u orgánica [9].



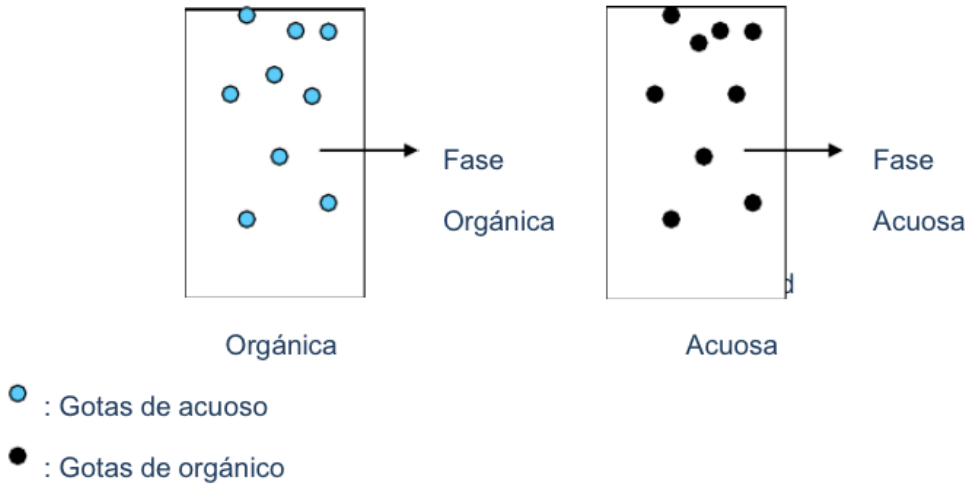


Figura 2.12 Tipos de Continuidad. Orgánica y Acuosa

En líneas generales se puede afirmar que:

- En continuidad orgánica se obtienen mayores bandas de dispersión, bajas contaminaciones de orgánico en acuoso (O/A) y altas contaminaciones de acuoso en orgánico (A/O).
- En continuidad acuosa se logran menores bandas de dispersión; altas contaminaciones O/A y bajas contaminaciones A/O.

Debido a lo anterior es que normalmente se trabaja con continuidad orgánica. Hay sólo casos específicos en los cuales se opera en continuidad acuosa y/o en combinación de ellas.

El concepto de continuidad es determinante para lograr una eficiente y rápida separación de fases. Esta separación, que ocurre en el decantador, está en gran medida determinada por la viscosidad de la fase continua, en la cual sedimentan y coalescen las gotas de la fase dispersa, y además por la tensión interfacial.

En relación a la coalescencia cabe mencionar brevemente lo siguiente: en el decantador, la mezcla o emulsión comienza a deshacerse juntándose las gotitas de la fase dispersa, las que, al crecer, aumentan de tamaño y peso como para desplazarse hacia la interfase y unirse con el resto de su fase. Este fenómeno se conoce como de coalescencia. Las gotitas de la fase dispersa se agrupan y se desplazan con un vector de movimiento diagonal, compuesto por la dirección horizontal del flujo de salida del decantador y por otro vector, ascendente o descendente según cuál sea la fase que coalesce, más pequeño,

cuyo tamaño es función de la diferencia entre las densidades, del tamaño inicial de las gotas, del empuje, de la existencia o no de aire junto con la fase dispersa, de la viscosidad de los líquidos, la tensión interfacial, etc. La distancia a recorrer es crítica para que la gota alcance a unirse con su propia fase (la fase dispersa) antes que la fase continua abandone el decantador.

En la siguiente figura 2.13, se muestra el esquema de un tipo de mezclador- separador, comúnmente conocido por su vocablo en inglés "mixer - settler" (hay varios otros diseños), aquí se observa la zona del mezclador, la zona del separador o decantador y un esquema de cómo ocurre el fenómeno de coalescencia.

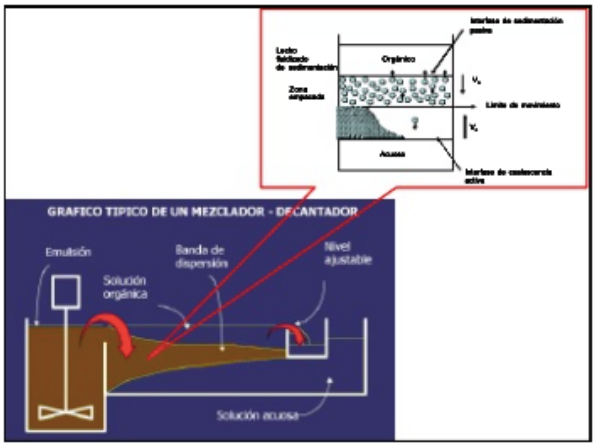


Figura 2.13. Mesclador-Separador (mixer settler) típico.

Para ayudar a la coalescencia se incorpora a los decantadores una serie de obstáculos perpendiculares al movimiento de los fluidos (deflectores o baffles), que están constituidos por barreras dobles, muy próximas entre sí, formadas por estacas contiguas, que dejan pequeñas aberturas, y que están desplazadas de forma que se produzca una sinuosidad en el recorrido de la "emulsión". Estas barreras deflectoras, conocidas como "picket - fence" tienen una variedad de diseños (formas y materiales). La literatura técnica muestra varias alternativas [32].

Se debe también considerar la influencia de la viscosidad en presencia o ausencia del modificador y a su vez el efecto del modificador en la formación de una tercera fase y de borras.

La fase orgánica, tal como se mencionó en 2.8.2, al irse cargando a medida que el metal o complejo metálico es capturado, se introduce una molécula más grande, aumentando la viscosidad de la fase orgánica, este complejo no es fácilmente disuelto en la fase

orgánica y a veces presenta problemas de solubilidad generando una saturación que provoca la formación de una tercera fase, indeseada y conflictiva, en el sistema de extracción por solvente (SX).

Además de los problemas de viscosidad y de solubilidad en todas las plantas industriales de SX, se observa la formación de una sustancia en la interfase acuosa/orgánica. Esta sustancia recibe el nombre de borra o CRUD (Chalk River Unidentified Deposit) [33] la cual es una emulsión estable de aspecto gelatinoso compuesta de acuoso, orgánico y una pequeña cantidad de sólidos (arcillas arrastradas por la fase acuosa desde la lixiviación, o precipitados en el propio circuito de SX, hidróxidos, jarositas u otros compuestos productos del cambio de pH). Entre esos sólidos, es frecuente encontrar sílice coloidal y bacterias. Por lo que las borras son características de cada planta, y deben ser debidamente caracterizadas. [26] Las borras pueden ser hidrofílicas o hidrofóbicas, y tienen una densidad intermedia entre las de la fase orgánica y la fase acuosa, localizándose en la interfase de las dos fases clarificadas. En ocasiones se ha encontrado en ellas acumulaciones de productos de degradación del reactivo orgánico, sugiriendo que serían ellos los promotores de su formación. [10]

Capítulo 3. Química de los Modificadores

3.1. Modificadores. [21, 29, 34,35]

Es, generalmente aceptado que los reactivos extractantes deben satisfacer los criterios mencionados en 2.1.1 a para extraer cobre desde soluciones de lixiviación; re-extraer el ion en condiciones consistentes con la etapa de electroobtención (EW) para obtener el metal en alta pureza. Las propiedades del reactivo están relacionadas muy íntimamente con la estructura química del extractante, el método por el cual el extractante es producido y los componentes de la fase orgánica en la cual el extractante es disuelto. A modo de optimizar el comportamiento del reactivo extractante es que este debe ser modificado por adición de otro compuesto químico.

En el último tiempo y acorde con los avances y logros obtenidos en la lixiviación a alta presión y alta temperatura (capitulo1) y la lixiviación de concentrados de cobre, ha surgido la necesidad de contar con reactivos extractantes que pueden trabajar con soluciones de lixiviación (PLS) de mayor concentración de cobre y temperaturas más

altas. Lo cual ha hecho que las compañías proveedoras de estos reactivos estén desarrollando nuevas mezclas de hidroxioximas, con distintas proporciones de los modificadores actualmente en uso o con nuevas moléculas, tales como los modificadores de baja viscosidad. Estos nuevos reactivos, permitirían operar a mayores concentraciones que las que permiten los reactivos que contienen los tradicionales modificadores de fase, toda vez que contribuirían en igualdad de concentración a tener soluciones orgánicas menos viscosas.

Se ha visto que la capacidad de extracción no es el parámetro más relevante en un reactivo extractante, también interesa que la capacidad de descarga o stripping sea alta, es decir que el reactivo presente una alta transferencia de cobre de tal forma que éste ion pueda ser descargado desde la fase orgánica con una adecuada cantidad (o concentración) de ácido sulfúrico y finalmente el metal pueda ser recuperado con alta pureza en la etapa de electro obtención (EW).

Así, tanto la pureza como la cantidad de cobre transferida en el ciclo extracción y reextracción son parámetros decisivos.

Un parámetro importante en EW, es la concentración de ácido sulfúrico, esta es fija y no puede ser incrementada o modificada frecuentemente. De esta manera, cuando el extractante fija o extrae cobre muy fuertemente el metal no es bien descargado y la cantidad de cobre transferido desde el PLS a la solución final de EW es pequeña, lo cual trae severos efectos en el costo de la operación global. Por ello al diseñar una mezcla de extractantante / modificador se deben tener en cuenta estos conceptos.

Los modificadores usados en sistemas de extracción por solventes son compuestos químicos adicionados a la fase orgánica para cambiar una o más propiedades de esta y se utilizan principalmente por dos motivos:

- Para incrementar la solubilidad del extractante y sus complejos, y así evitar la formación de una tercera fase.
- Para modificar las propiedades de la extracción, y mejorar las habilidades en la etapa de re extracción o de stripping.

Estos modificadores de equilibrio son compuestos orgánicos polares, normalmente alcoholes de cadena larga, como el tridecanol, o el nonilfenol, o ciertos tipos de ésteres, que debilitan el poder extractivo de los reactivos extractantes para cobre. Se selecciona una cierta dosificación de modificador, tal que se facilite la descarga del cobre,

manteniendo el alto poder extractivo de la aldoxima. En teoría, se puede generar una gran variedad de reactivos, cambiando la formulación e innovando con nuevos modificadores, ya sea mezclando modificadores, y/o alterando la razón extractante/modificador en amplísimos rangos. Sin embargo, por varias razones, con este procedimiento no es mucho lo que se gana, y la realidad es que existen reactivos comerciales que sólo ofrecen unas pocas formulaciones que, en lo esencial, difieren muy poco.

Paradojalmente, el uso de modificadores de equilibrio trae sus propios problemas, ya que pueden aumentar la viscosidad de la fase orgánica y, por lo tanto, promover la formación de crud con ciertas soluciones de lixiviación, o como en el caso del modificador nonilfenol que tiene efectos destructivos sobre ciertos materiales del equipamiento (algunas gomas y plásticos usados en empaquetaduras y cañerías) y/o algunos modificadores pueden promover la degradación del reactivo extractante y/o disminuyen la selectividad de Cu/Fe. Si hay una elevada proporción de modificador presente, mayor es la posibilidad que las propiedades del reactivo se vean adversamente afectadas en términos de viscosidad y de arrastres. Lo mismo se dará en el caso de utilizar altas concentraciones del reactivo extractante según lo requieran las altas concentraciones de cobre del PLS. [9]

En la fase orgánica, hay muy poca o muy baja ionización, por lo que el soluto (reactivo extractante) está presente como especie molecular neutra. Las interacciones soluto-soluto y soluto-solvente, tienen lugar principalmente debido a la existencia de enlaces del tipo puente de hidrógeno.

Los enlaces de puente de hidrógeno, se dan entre un grupo donante de protones, y un grupo aceptor de hidrógeno, que puede ser un par electrónico electronegativo, o un orbital electrónico de un sistema (no saturado) con enlaces múltiples [21].
A medida que aumenta la tendencia a formar puentes de hidrógeno, el estado de agregación de las moléculas del extractante, cambia de monomérico a asociación polimérica débil y la formación de dímeros o trímeros individual, con enlaces más o menos fuertes.

3.1.1. Interacciones Hidroxioximas-Modificador [21,34]

En el sistema hidroxioxima/modificador se han observado varios fenómenos, los cuales son productos de afinidades químicas relacionadas con sus respectivas estructuras químicas. Estos fenómenos, se conocen como Auto asociación (del extractante y del modificador respectivamente) y Co-asociación del extractante con el modificador.

3.1.1. A. Auto asociación del extractante.

Al revisar la estructura química de la molécula de hidroxioxima, figura 3.1 y la ecuación estequiometria de extracción y re-extracción, ecuación 2.1, se tiene:

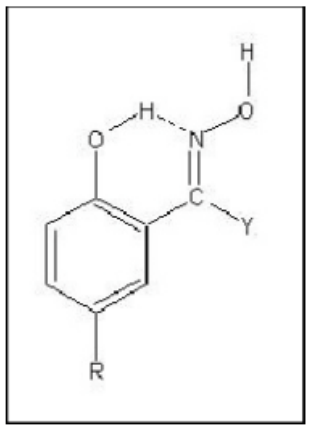


Figura 3.1 Representación de la molécula de Hidroxioxima.

La ecuación 3.1. representa la reacción de extracción y re-extracción, en el sistema cobre-hidroxioxima.

$$Cu_a^{2+} + 2HR_0 \Leftrightarrow CuR_{20} + 2H_a^+$$

Ecuación 3.1.

Se puede observar que la hidroxioxima (Figura 3.1) contiene 2 grupos químicamente activos:

- un grupo fenólico de baja acidez que posee un átomo de O y un grupo oximino conteniendo N con un par de electrones libres. Como resultado de la reacción indicada en la ecuación 2.1 se obtiene un complejo de cobre que posee la siguiente estructura molecular la cual se representa de la siguiente manera, figura 3.2

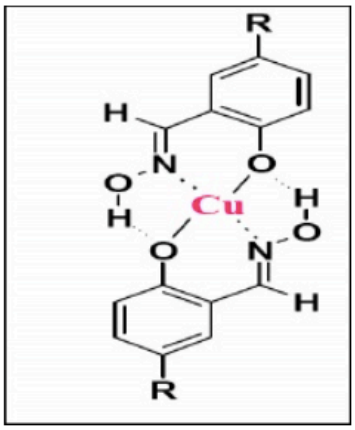


Figura N° 3.2. Estructura Complejo Cobre-Hidroxioxima

El grupo hidroxilo del grupo oximino forma enlaces de H intermoleculares con el oxígeno del grupo fenólico de la otra molécula de extractante, en presencia de hidrocarburos no solvatantes (n-parafinas) usados como diluyentes principalmente cuando la hidroxioxima se encuentra en bajas concentraciones (~ [0.1 M] o 5,5 p/v), según se muestra en la figura 3.3.

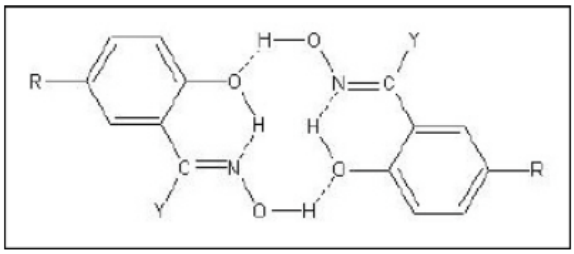


Figura N° 3.3. Estructura Auto asociación Hidroxioxima

Los enlaces de Hidrógeno (H) mostrados en la figura 3.3 son relativamente débiles y pueden ser fácilmente rotos en soluciones que contienen grandes cantidades de otras moléculas disponibles para formar enlaces de hidrógeno. Las presencias de tales sustancias alteran el equilibrio entre la forma monomérica del extractante y las formas dimérica. Sin embargo, y esto es lo más importante, estas sustancias también forman asociaciones con las moléculas de extractantes disminuyendo: su concentración efectiva, es decir, disminuyen la disponibilidad para formar complejos de Cu. Esto puede afectar ambas propiedades, el equilibrio y la cinética de extracción del metal.

Este fenómeno es usado para modificar las propiedades de extracción de reactivos

extractantes que contienen, por ejemplo: 2 hidroxi-5 alquilbenzaldehído oxima como sustancia activa, como por ejemplo el reactivo Acorga M 5640 (el cual contiene modificador tipo éster).

Las mezclas de reactivos extractantes (aldoximas/cetoximas) usados en extracción son capaces de formar enlaces de H intermoleculares. La formación de asociaciones en estas mezclas puede afectar o modificar las capacidades de extracción como en el caso del LIX 984N y LIX 865.

En este caso el extractante débil (cetoxima) actúa como modificador formando enlaces H con la molécula del reactivo extractante fuerte (aldoxima) cambiando de esta forma sus capacidades de extracción, lo anterior muestra que el fenómeno de asociación entre el extractante y las moléculas del modificador (donde el extractante también juega el rol de un modificador) son muy importante y pueden modificar las propiedades de extracción. [20] La figura 3.4 muestra cómo podría resultar la asociación entre la molécula de cetoxima y aldoxima.

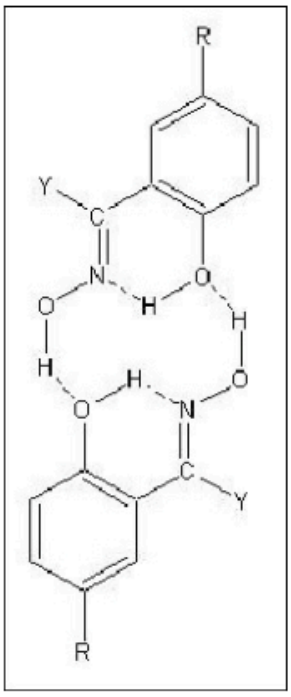


Figura 3.4. Asociación entre Aldoxima y Cetoxima.

** donde Y puede ser H y –CH_3, respectivamente*

El número de asociación dependerá del tipo de diluyente, y son significativamente

diferentes en solventes no-solvatantes (hidrocarburos alifáticos) y solventes solvatantes (hidrocarburos aromáticos), del tipo de hidroxioxima y de la concentración. El grado de dimerización de la hidroxioxima dependerá fuertemente de la concentración del extractante. La dilucidación de las estructuras de estas especies es posible mediante el análisis por espectroscopia Infrarrojo (IR). [34]

En términos prácticos se recomienda usar diluyentes solvatantes que contengan compuestos aromáticos entre 10 a 30 % ya que la presencia de compuestos aromáticos mejora la solubilidad de los complejos de hidroxioxima y optimiza el tiempo de separación de fases. La mayor concentración de cobre extraído y el menor tiempo de separación de fases se obtienen en el rango de contenido de aromáticos antes mencionado [36]

Así las hidroximas se comportan como diferentes especies en diluyentes tipo alifático y aromático. Esto se refleja en las capacidades de extracción, adsorción interfacial y cinética.

La dimerización de hidroxioxima puede ser ignorada en soluciones de diluyentes alifáticos o aromáticos en concentración 0,01 M y 0,1 M ([HR] = ~ 0.5 – 5.5 %p/v) el 90% de las hidroxioximas se presentan en forma monoméricas, en estas condiciones.

Otro componente importante a tener en cuenta es el agua disuelta en la fase orgánica o presente en la interfase del sistema de extracción, la cual puede actuar de la misma forma disminuyendo la auto asociación por formación de enlaces de puente de hidrógeno como resultado de esto en los actuales sistemas de extracción la auto asociación no es frecuentemente observada [28,34].

3.1.1. b. Auto Asociación de Modificadores

Alcoholes y alquilfenoles, pueden actuar ambos como donantes de electrones a través del átomo de oxígeno y como aceptor de electrones de H pudiendo sufrir auto asociación en solventes no polares

Mediante el análisis por espectroscopia infrarroja (IR) es posible observar las bandas de los respectivos grupos y bandas características de las especies asociadas las cuales son atribuidos a la presencia de dímeros enlazados por OH---OH o especies triméricas, tal como se observa en la figura 3.5. [34]

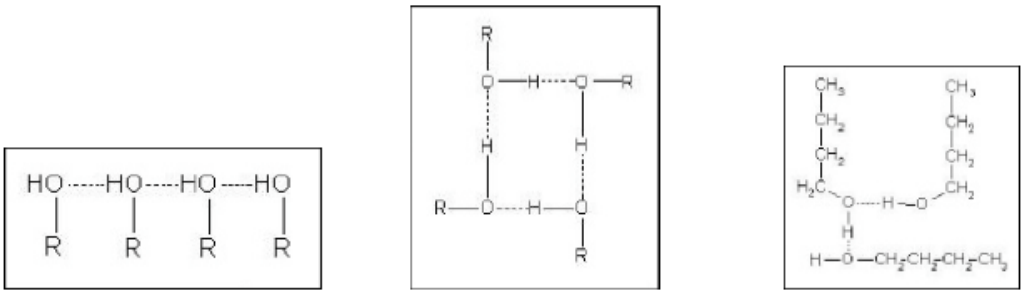


Figura 3.5. Asociación de alcoholes lineales.

En el caso de alcoholes con grupos alquídicos altamente ramificados, estos están presentes principalmente en la forma de monómeros, debido a que por impedimento estérico les es más difícil formar especies diméricas. Así, alcoholes con grupos alquídicos lineales pueden actuar como modificadores mientras que alcoholes altamente ramificados son inactivos. En definitiva, la asociación de los alcoholes dependerá de su estructura y su peso molecular. [21,34]

En el caso de los Fenoles, ellos forman mayores asociaciones que alcoholes y estas asociaciones son sólo lineales, debido a su forma estructural y disposición espacial de los grupos que forman las especies fenólicas, según se observa en la figura 3.6

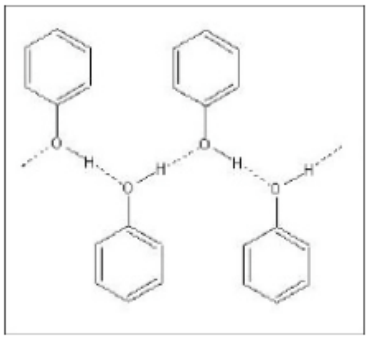


Figura 3.6 Asociación de Alcoholes Aromáticos (Fenoles.)

Como las moléculas de fenoles forman auto asociaciones más fuertes que alcoholes lineales o ramificados, entonces ellos están menos disponibles que los alcoholes para la auto-asociación con extractantes tipo hidroxioximas [21].

Es decir, los alcoholes alifáticos muestran una mayor densidad electrónica en el átomo de Oxígeno que el alquilfenol, por lo que ellos forman asociaciones con moléculas de hidroxioximas más fácilmente. Este efecto se manifiesta en la menor cantidad de alcohol necesaria para obtener la misma modificación o el mismo efecto que cuando se usa nonilfenol (figura 3.7).

Esta conclusión está fuertemente respaldada por los datos de extracción reportados por ACORGA para P-5100 y P-5050. [28]

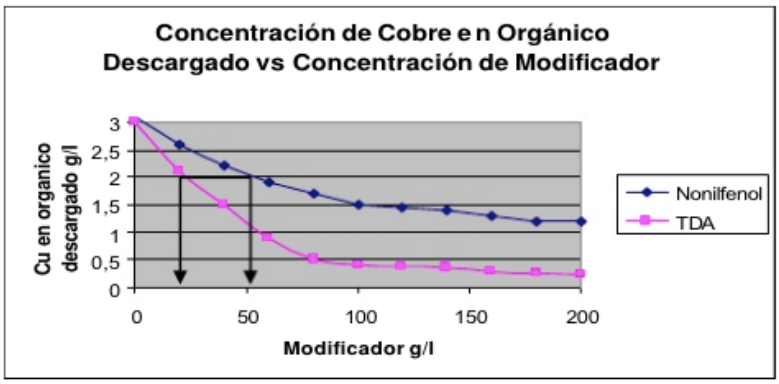


Figura 3.7. Concentración de Cobre descargado vs. Tipo y cantidad de Modificador

La figura 3.7 muestra que, prácticamente usando la mitad de alcohol de cadena larga tridecanol (TDA) se logra la misma transferencia neta que usando nonilfenol. [28]

3.1.1. c. Fenómeno de Co-Asociación.

Las moléculas modificadoras deben contener grupos capaces de formar enlaces de hidrógeno con la hidroxioxima, por ejemplo, un grupo hidroxilo. Por esta razón, alcoholes y alquilfenoles hidrofóbicos se usaron en los primeros reactivos extractantes como modificadores por ejemplo nonilfenol en ACORGA P5100 y tridecanol (TDA) en ACORGA P5050.

Capítulo 4. Relación con el Área:

4.1. Extracción de cobre por solventes con extractantes de hidroxioxima

En el tratamiento hidrometalurgico del cobre existen tres circuitos básicos de proceso que se encuentran interconectado: lixiviación (L), extracción por solventes (SX) y electro-obtención (EO). Más abajo se muestra un esquema general:



Figura 4.1. Extracción de cobre por solventes

Lixiviación

El metal (cobre) en primer lugar se pone en solución, mediante la elección de uno entre varias opciones de métodos de lixiviación, dependiendo del tipo de mineral/alimentación y de las necesidades de la operación. Por ejemplo, una carga normal de óxido de cobre va a estar probablemente sometida a lixiviación en pilas o por agitación, mientras que una carga de sulfuro de cobre va a ser comúnmente lixiviada mediante presión o bio-lixiviación.

La ruta de lixiviación varía para los distintos tipos de minerales de cobre. Para los minerales no sulfuros. La lixiviación se produce mediante la reacción con ácido sulfúrico, según se describe en la siguiente ecuación:

$$Cuyo + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

Ecuación 4.1.1.

La lixiviación de los minerales sulfurados requiere de un oxidante, tal como el Fe^{3+} además del ácido sulfúrico. Las reacciones típicas son:

$$CuS + 8Fe^{3+} + 12(SO_4)^{2-} + 4H_2O \rightarrow Cu^{2+} + 8Fe^{2+} + 9(SO_4)^{2-} + 4H_2SO_4$$

Ecuación 4.1.2.

$$½\ O_2 + 2Fe^{2+} + 2(SO_4)^{2-} + H_2SO_4 \rightarrow 2Fe^{3+} + 3(SO_4)^{2-} + H_2O$$

Ecuación 4.1.3

En ambos casos, muchos metales se disuelven junto con el cobre en la solución de

lixiviación. La solución debe, por lo tanto, ser purificada (y a menudo, concentrada) antes de la electro-obtención.

4.2. Extracción por solventes

La extracción por solventes es, en su forma más simple, un proceso de dos etapas:

4.2.1. Extracción

El cobre se extrae selectivamente desde la solución de lixiviación hacia una fase inmiscible que contiene un extractante específico de cobre. El acuoso empobrecido es acidificado por el proceso de extracción y devuelto a la alimentación de la lixiviación para disolver más metal.

4.2.2. Re-extracción o stripping

El cobre es trasladado desde la fase orgánica cargada a la fase acuosa con gran cantidad de ácido, llamada fase electrolito pobre. El electrolito, enriquecido en cobre y llamado electrolito rico, es enviado a la nave para la electro-obtención (depositación catódica).

$$CuSO_4 + 2LH \leftrightarrow L_2Cu + H_2SO_4$$

Ecuación 4.2.2. 1.

Normalmente, se señala que la extracción y la re-extracción de cobre operan a través de una "oscilación de pH" porque:

- Se consume acido durante la re-extracción (la reacción procede de derecha a izquierda)
- Se genera acido durante la extracción (la reacción procede de izquierda a derecha)

Electro-obtención

El llamado electrolito rico es llevado a la nave donde el cobre en solución se reduce a metal de cobre (reacción catódica) a través de un proceso electrolítico. La descomposición anódica del agua produce iones de oxigeno e hidronio. La pureza normal del cátodo de cobre obtenido por medio de este proceso L SX EO es mayor o igual 99,99%.

El equilibrio químico a través de estas tres etapas puede darse por:

Lixiviación $CuO + H_2SO4 \leftrightarrow CuSO_4 + H_2O$

Ecuación 4.2.2. 2.

Extracción $CuSO_4 + 2LH_{org} \leftrightarrow [CuL_2]_{erg} + H_2SO_4$

Ecuación 4.2.2. 3.

RE-EXTRACCION $[CuL_2]_{org} + H_2SO_4 \leftrightarrow CuSO_4 + 2LH_{org}$

Ecuación 4.2.2. 4.

E/O $CuSO_4 + H_2O \leftrightarrow Cu + ½\ O_2 + H_2SO_4$

Ecuación 4.2.2. 5.

GENERAL $CuO \leftrightarrow Cu\ ½\ O_2$

Ecuación 4.2.2. 6.

El subindice$_{org}$ de los previos 5 ecuaciones químicas significa que la especie química se encuentra en la fase orgánica o diluyente.

En la figura 2 se muestra un circuito simple SX EO de lixiviación en pilas. La figura muestra la lixiviación de metales de una pila de mineral (**4.2.2. 2.**) que produce una corriente de solución" cargada" con los metales lixiviados o "Pregnant Leach Solution" – PLS (**4.2.2. 3.**), seguida de la extracción de cobre (**4.2.2. 4.**). La re-extracción (stripping) de cobre (**4.2.2. 5.**) y la electro-obtención (**4.2.2. 6.**).

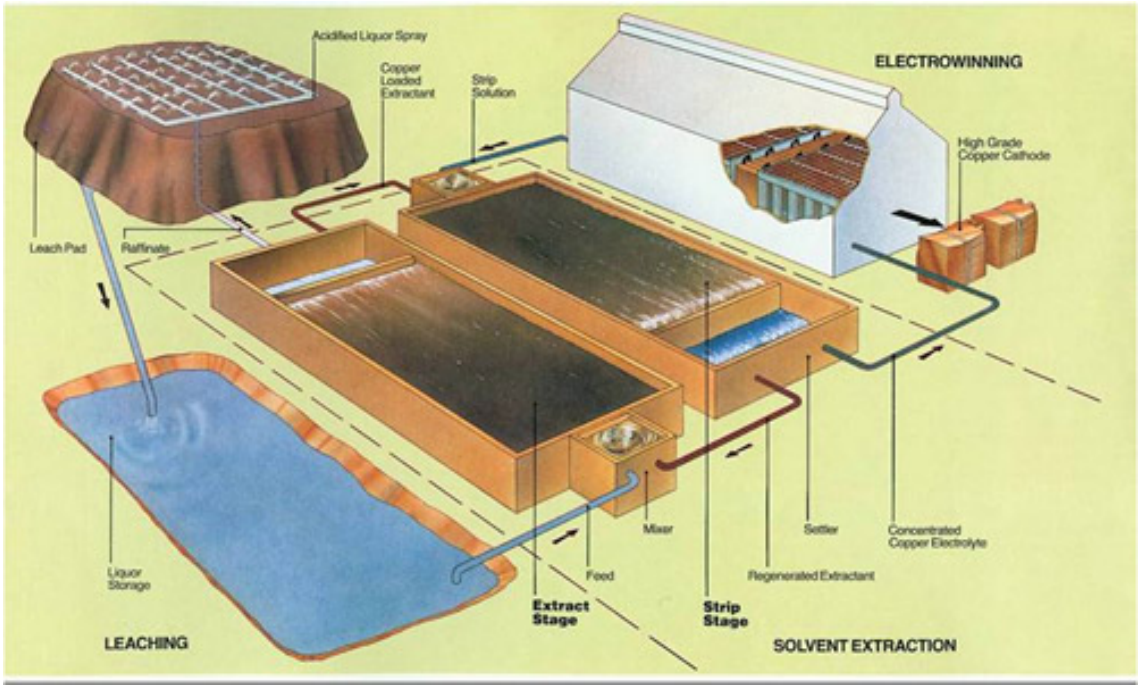


Figura 4.2 – Recuperación de metales mediante lixiviación en pilas, extracción por solventes y electro-obtención.

Químicas de extractantes de hidroxioximas.

Los reactivos comerciales modernos para SX de cobre se basan en las *hidroxioximas.* La

estructura química se muestra en la figura 3.

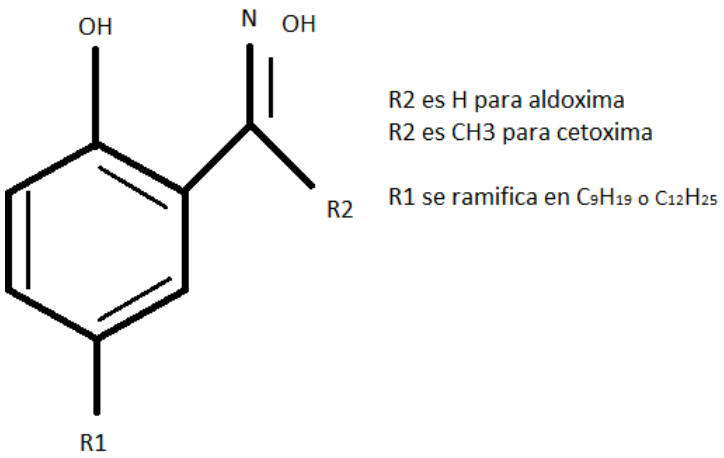


Figura 3 – Estructuras químicas de la hidroxioxima.

Las propiedades quelantes de las Hidroxioximas. La estructura química de las hidroxioximas posee dos centros activos, donantes de electrones, capaces de formar enlaces de coordinación con elementos metálicos bivalente, como Cu(II), Fe(II), Ni(II), para formar una estructura química llamada complejo metálico o quelato (por la forma de la estructura).

Cada una de estas oximas forma un complejo bidentado con iones de cobre divalentes (Cu^{2+}) de acuerdo con la siguiente reacción reversible:

$$CuSO_4 + 2LH_{org} \leftrightarrow [CuL_2]_{org} + H_2SO_4$$

Ecuación 4.2.2. 7.

LH es la oxima no complejada y CuL_2 es la oxima cargada de cobre.

La distribución de átomos en la oxima es tal que oxima forma un complejo “planar cuadrado” con el cobre. Se prefiere esta estructura al complejo octaédrico que se requeriría para el hierro.

4.3. Formulación del Reactivo de Extracción por Solventes de Cobre

En la industria de la extracción por solventes se ocupan 4 formulaciones básicas; cada una se deriva de una de las hidroxioximas analizadas anteriormente:

- Aldoximas modificadas
- Mezclas de aldoxima: cetoxima sin modificar
- Cetoxima
- Mezclas modificadas de Aldoxima: cetoxima

4.3.1. Aldoximas modificadas

También llamadas o denominadas reactivos "fuertes" debido que extraen el cobre incluso con un pH bajo y/o alto contenido de Cu. Sin embargo, las aldoximas por si solas son raramente usadas como reactivos de cobre debido a su dificultad de re-extraer el cobre del ligando.

Con el propósito de posibilitar la efectiva re-extracción de la aldoximas, se agregan modificadores para debilitar el complejo (ya mencionado) aldoxima/metal, lo que permite que el cobre sea removido más fácilmente.

Mediante la variación en la cantidad del modificador relativamente a la oxima, es posible optimizar la fuerza de la formulación para adecuarse a las necesidades/condiciones del circuito. Una correcta modificación producirá buena performance de re-extracción, las que maximizaran la transferencia neta de cobre, dando como resultado una excelente extracción de cobre desde la solución de lixiviación.

Muchos modificadores tienen la capacidad de afectar la fuerza de una formulación de oximas. Prácticamente, cualquier molécula que puede formar un enlace de hidrogeno (receptor o dador) con la oxima puede actuar como modificador. Sin embargo, la elección y la cantidad del modificador (o mezcla de modificador) relativa o la oxima es de suma importancia para la estabilidad del reactivo y para las propiedades metalúrgicas y físicas del mismo.

Debido a la flexibilidad y versatilidad, se ha establecido una tendencia en la industria a usar aldoximas modificadas, permitiendo operaciones que saquen ventaja de una formulación optimizada, bajo arrastre, bajo consumo y alta selectividad Cu: Fe.

4.3.2. Cetoxima

La cetoxima es considerada como un reactivo "débil" ya que presenta una pobre capacidad de extracción en comparación a otras clases de reactivos, especialmente de soluciones de lixiviación de bajo pH o alto nivel de cobre. Por lo cual, la cetoxima es raramente usada sola. Sin embargo, la cetoxima puede ser re-extraída más fácilmente.

4.3.3. Mezclas de Aldoxima: Cetoxima

Las mezclas de Aldoxima: Cetoxima aún son ampliamente usadas en la industria, aunque el uso de este tipo de formulaciones ha sido declinando en los últimos años, a

medida que los operadores se han ido cambiando al uso de formulaciones modificadas.

4.3.4. Mezclas modificadas de Aldoxima: Cetoxima

Este tipo de formulaciones representa una nueva oferta a la industria, por lo que aún no se usa de manera extensa. Sin embargo, pruebas con estas nuevas mezclas muestran ventajas metalúrgicas relativas a las mezclas no modificadas de aldoxima: cetoxima, cuando se usa el modificador adecuado en la concentración que corresponde. Al agregar el modificador, según se ha seleccionado, este optimiza la actividad de la aldoxima presente en la mezcla aldoxima: cetoxima, de la misma forma que lo hace en las mezclas de aldoxima modificada. La incorporación de un modificador es beneficiosa en cuanto, la cetoxima no modifica significativamente a la aldoxima.

Por lo tanto, en síntesis, el rango de reactivos para la extracción por solventes basados en las dos moléculas primarias de oxima (aldoxima C9 y cetoxima C9) ofrece a las plantas de SX un amplio número de alternativas. Mediante el uso adecuado de los modificadores, es posible fabricar a medida una formulación de reactivo que cumpla con las necesidades de las alimentaciones/configuración de un circuito. La formulación escogida debería optimizar la recuperación, la producción, la selectividad, la estabilidad y las características físicas del orgánico.

TABLA 4.3.4.1. - Comparación de propiedades para reactivos en base a cetoximas, aldoximas modificadas, y mezclas de cetoxima/aldoxima.

Propiedades Comparadas	Cetoxima	Aldoxima Modificada	Mezcla Cetoxima/Aldoxima
Capacidad de la extracción	Moderado	Fuerte	Ajustable a la medida
Facilidad de descarga	Muy Buena	Buena	Ajustable a la medida
Selectividad Cu/Fe	Excelente	Excelente	Excelente
Cinéticas para el cobre	Muy Buena	Muy Rápida	Rápida
Separación de fases	Muy Buena	Muy Buena	Muy Buena
Estabilidad de la molécula	Muy Buena	Muy Buena	Muy Buena
Generación de borras (crud)	Baja	Variable	Baja

Algunas formulaciones de extractante ACORGA que se encuentran disponible son las siguientes:

TABLA 4.3.4.2. – Extractante de cobre ACORGA.

Extractante ACORGA	Tipo	Apto para…
M5640	Aldoxima fuerte, modificada por ester	PLS de alta ley / pH bajo-medio, alta selectividad Cu/Fe
M5774	Aldoxima moderada, modificada por ester	PLS de media ley / pH medio, muy alta selectividad cu/Fe
M5850	Aldoxima de fuerza moderada, modificador mixto	PLS de ley media / pH medio, mediana selectividad Cu/Fe
M5910	Aldoxima débil, modificada con ester	PLS de ley Media-baja / pH bajo, mediana selectividad Cu/Fe
M5397	Aldoxima fuerte, modificada con tridecanol	PLS de alta ley / pH bajo, mediana selectividad Cu/Fe
PT5050	Aldoxima fuerte, modificada con tridecanol	PLS de media ley / pH medio, mediana selectividad Cu/Fe
PT5050MD	Aldoxima débil, modificada con tridecanol	PLS de baja ley, pH alto, mediana selectividad Cu/Fe
K2000	Formulación de cetoxima	PLS de baja ley, pH alto, baja selectividad Cu/Fe
OPT5510	Mezcla débil de aldoxima: cetoxima, modificada con ester	PLS de baja ley / pH alto, mediana selectividad Cu/Fe
OPT5520	Mezcla de fuerza moderada de aldoxima: cetoxima, modificada con ester	PLS de ley media / alto pH, mediana selectividad Cu/Fe
OPT5530	Mezcla fuerte de aldoxima: cetoxima, modificada con ester	PLS de alta ley / pH alto, mediana selectividad Cu/Fe
LS4200	mezcla de aldoxima modificada	PLS de ley media-alta / pH medio, muy baja selectividad Cu/Fe

4.4. Componentes de una planta de extracción por solventes

Las plantas SX de cobre generalmente se componen de unidades de mezclador-decantador (figura 3) dispuestas en serie en un flujo contracorriente. Después de la mezcla, la dispersión orgánica/acuoso se descarga en el decantador donde fluye a través de una reja de distribución y luego se separa mediante gravedad a medida que pasa a lo largo del decantador. Para ayudar a la coalescentes dentro del decantador. La separación de la fase final se logra mediante un sistema de vertedero. La fase orgánica pasa sobre el vertedero superior hacia un canal colector de levado mientras que la fase acuosa pasa

sobre un vertedero inferior hacia un canal similar.

Una o más etapas de lavado o depuración pueden agregarse al circuito, principalmente para prevenir el arrastre de una solución acuosa impura hacia el electrolito purificado.
Un estanque de orgánico ya sea cargado o re-extraído se puede ubicar entre las secciones de extracción y re-extracción para permitir que el acuoso arrastrado pueda sedimentar. Este estanque amortigua los cambios de volumen en el sistema.
Los operadores normalmente instalan el siguiente equipo adicional:

- Coalescedores de acuoso, para minimizar el arrastre de impurezas desde el PLS hacia el electrolito. El coalescedor permite que las pequeñas gotas arrastradas se recombinen en gotas más grandes que tienen mayores probabilidades de decantar.
- Coalescedores de orgánico, para minimizar el traspaso de orgánico desde la planta SX ya sea el electrolito rico o a las corrientes del refino.
- Filtros y/o columnas de flotación, para minimizar el arrastre de orgánico en el electrolito que se transfiere a la nave.
- Unidades de tratamiento de borras/arcilla incluyendo filtros de placa/marco, centrifugas y estanques contenedores para tratar el orgánico y (o borras contaminados de la planta
- Desnatadoras, barredores de cobre, y otros sistemas de recuperación, para obtener el orgánico desde la superficie del electrolito y /o estanques de refino.

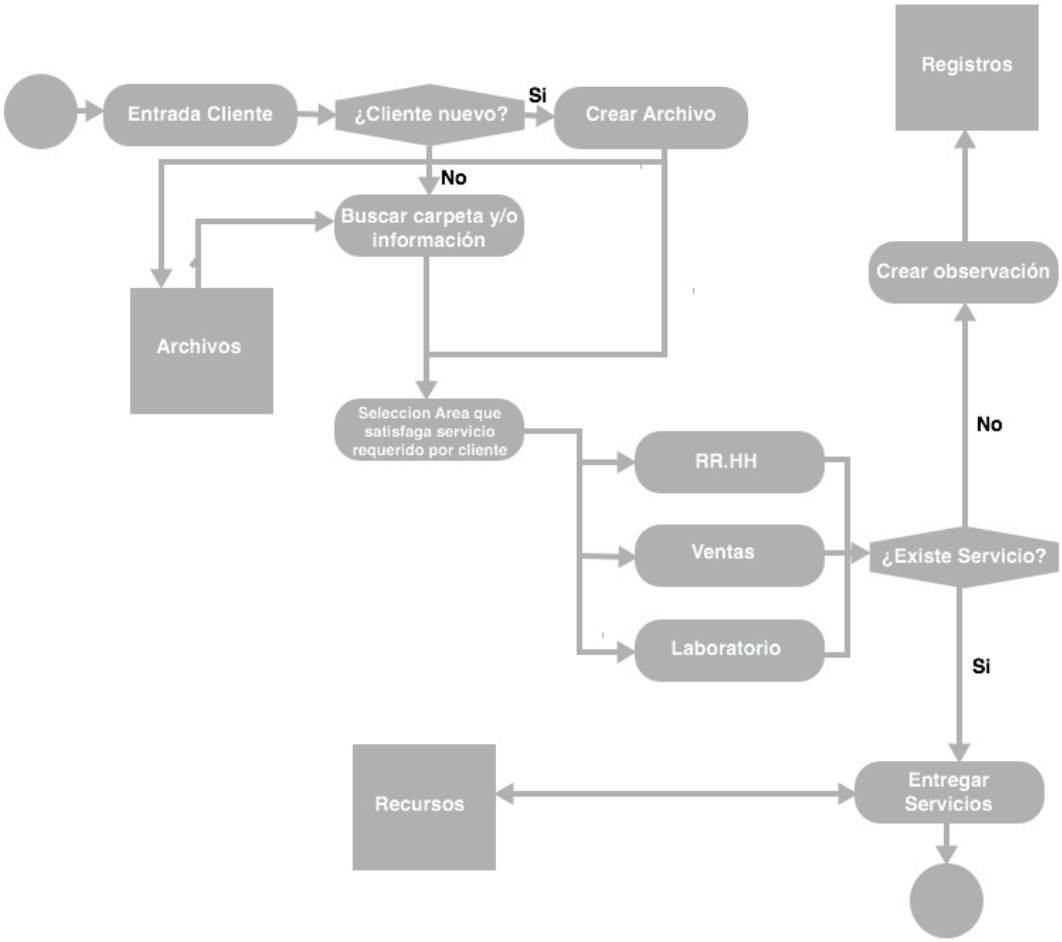
Capítulo 5. Metodología:

5.1. Introducción

Cytec Chile Ltda. se le ofreció participar por un contrato con la Minera Spence para suministro de aditivos, para obtenerlo debía respaldar con un estudio metalúrgico que el Acorga M5910 ofrece mejores recuperaciones que el LIX 84I, de forma cuantificada por medio de simulaciones y respaldado por experimentos en laboratorio.
La situación es que no se ha cuantificado las diferencias en rendimiento entre la Aldoxima modificada en este caso Acorga M5910 de la cetoxima en este caso LIX 84I a ciertos parámetros y rangos específicos entregados u obtenidos respectivamente, por lo

cual no se puede precisar una oferta por parte de la empresa a los clientes sin una evaluación metalúrgica previa.

Diagrama de flujo: Clientes



¿Qué resultados considerar para evaluar cual producto es el que mejor se desempañara dentro de los rangos de operación de planta?

El principal valor a considerar es la "Producción" de cobre, esta se mide en toneladas producidas y es la más importante debido que es con la cual se trabaja con los clientes los cuales velaran que la producción demandada se cumpla, Spence tiene contratos por 200.000 Toneladas anuales.

Segundo valor en importancia es "Recuperación Global" que es el porcentaje de cobre que se obtiene del total tanto del PLS Sulfuro como del PLS Oxido, este valor más el porcentaje de refino equivale al 100% del cobre ingresado a lixiviación por medio de ambos PLS.

5.2. Descripción de la Propuesta:

Para lograr la meta de la obtención de las Recuperaciones globales y producción del Acorga M5910 y el LIX 84I dentro de los rangos de operación de Spence.

Esto resultados se obtendrán por medio del software "Minchem", el cual es un programa de gran prestigio dentro de la industria, respaldado por experimentos en laboratorio.

El programa "Minchem" cuenta con una amplia gama de opciones de aditivos con los cuales trabajar, como también una gran variedad de configuraciones de sistemas y variables, al ingresar las variables de entrada, entrega las recuperaciones de óxido, recuperaciones de sulfuro, refinos, etc. por pantalla. Posteriormente por medio de fórmulas se pueden obtener las recuperaciones globales como también la producción.

$$\frac{(\,Cu\ PLS\ Sulfuro * Flujo\ PLS\ Sulfuro * Rec\ Sulfuro + Cu\ PLS\ Oxido * Flujo\ PLS\ Oxido\,)}{(Cu\ PLS\ Sulfuro * Flujo\ PLS\ Sulfuro + Cu\ PLS\ Oxido * Flujo\ PLS\ Oxido)} = Recuperacion\ Global$$

Ecuación 5.1. Recuperación Global

$$\frac{(Cu\ PLS\ Sulfuro * Flujo\ PLS\ Sulfuro * Rec\ Sulfuro + Cu\ PLS\ Oxido * Flujo\ PLS\ Oxido * Rec\ Oxido) * 24 * 365}{1000}$$

Ecuación 5.2. Producción

Cada observación se compone de 14 factores los cuales se tienen que ingresar al programa, de los cuales se van variando 9 por cada observación y como para este proyecto se trabaja con una base de datos de 4 trenes, pertenecientes a las fechas 1 de enero del 2011 hasta el 16 de noviembre del 2013.

Problemática 1: Limpieza de la data entregada, para la obtención de una data representativa, debido que gran número de datos atípicos de ciertas fechas (días) por motivos de fallas, mantenciones, paro de actividades entre otros.

Problemática 2: Obtención de las eficiencias de etapas de extracción y re-extracción de la planta, así como los rangos de operación de todos los factores.

Problemática 3: Averiguar cuáles son los factores más influyentes y como se relacionan estos entre sí, para la obtención de una regresión para extractante.

Problemática 4: Crear los medios necesarios para poder expresar de la manera más clara y didáctica los resultados a los ejecutivos de Spence.

Por lo cual teniendo en cuenta estas problemáticas se decidió por crear un diseño de experimento (DOE), al cual luego obtener la regresión tanto para LIX-84I como para la Acorga M5910, todo esto dentro de unos rangos elegidos por ser más los representativos al problema, por lo tanto, luego de obtener las recuperaciones y producciones se crearán gráficos multivariables con las variables más importantes dentro de los rangos de trabajo más probables de la planta de lixiviación.

Con la finalidad de solo tener que ingresar una base de datos y poder obtener los resultados necesarios para poder evaluar las diferencias de performance de cada producto dentro de un rango de estudio.

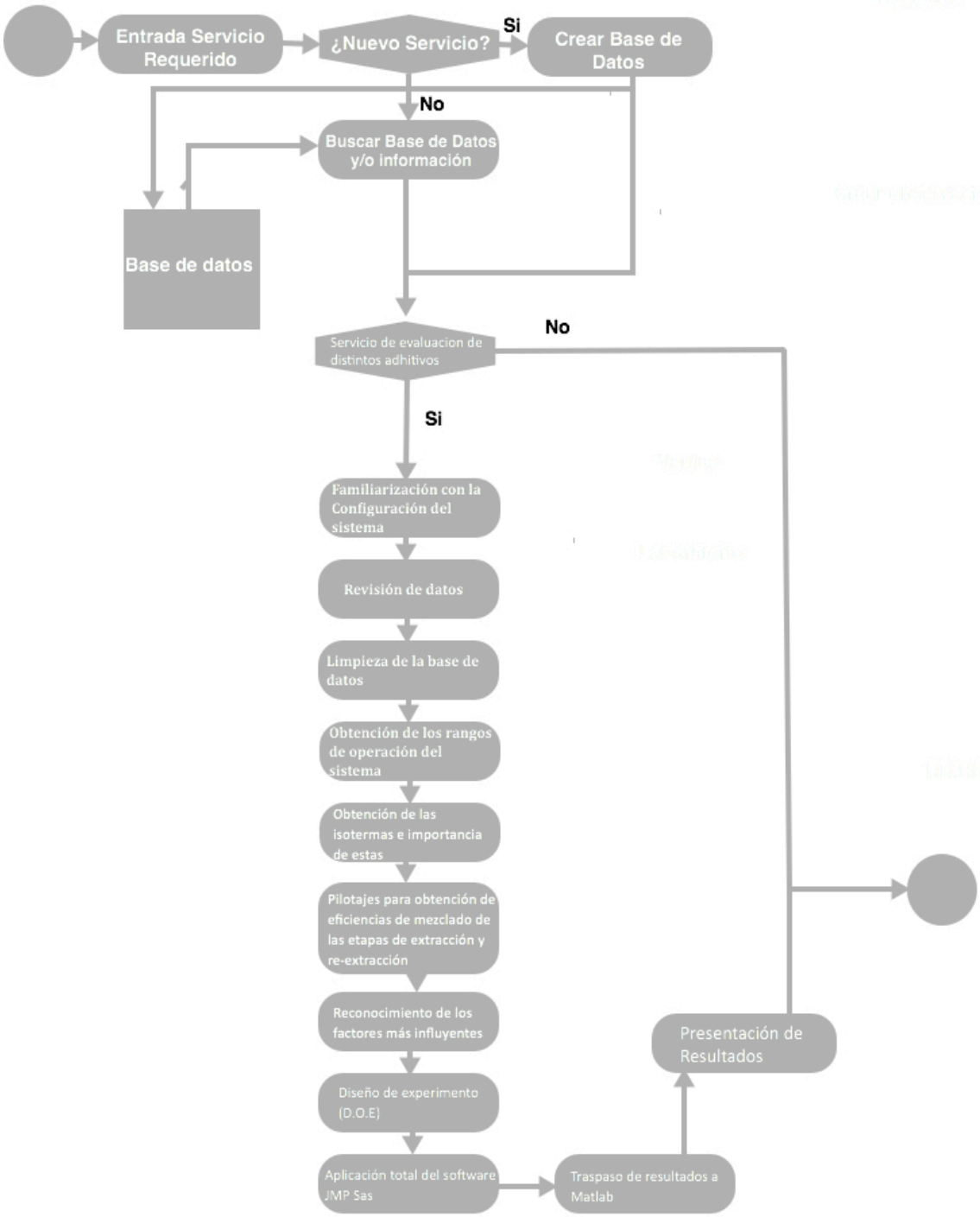
Relación con el problema

Se creará códigos ejecutables en JMP SAS (software estadístico) y Matlab con el objetivo de poder evaluar de forma rápida toda base de datos entregados.

Con esto se podrá realizar simple evaluación estadística de toda base de datos entregada para posterior limpieza de datos e ingreso a la ecuación obtenida por medio del JMP sas la cual nos entregaría los valores de las recuperaciones y producciones tal cual como si lo estuviéramos realizando en el Software Minchem. También se mostrarán por pantalla una gran variedad de gráficos 2D y 3D los cuales mostrarán de forma dinámica las diferencias de performance a distintos niveles de las variables dentro del rango ya preestablecido.

5.3. Descripción del Procedimiento

Diagrama de flujo: Servicios



5.3.1 Primer paso: Familiarización con la Configuración del sistema

Para desarrollar la propuesta primero se pidió la actual configuración del sistema de lixiviación y se preguntó que, si este sería el mismo a trabajar en el horizonte del

proyecto, de suma importancia ya que el número y la disposición de las etapas de extracción se define sobre la base de las características del PLS, y de los objetivos de recuperación de cobre, inversión de capital y consumo de orgánico. Es común que, la lixiviación y la extracción por solventes sean procesos que tienen que ser optimizados de manera conjunta.

Se facilitó la siguiente información:

a) Número de etapas de extracción: 4

b) Número de etapas de re-extracción: 1

c) Eficiencias de etapas de extracción y re-extracción: 2 para extracción y 1 para re-extracción (para el caso de Spence se tiene la configuración y se desea averiguar las eficiencias)

En chile 4 plantas utilizan 4 etapas de extracción. Estos diseños son altamente flexibles.

Actualmente la contribución de diversas firmas de ingeniería a través de los años ha llevado a obtener diseños con una mejorada eficiencia de las etapas, un menor arrastre y un menor manejo de las borras.

Para esta memoria el diseño del circuito fue entregado por lo cual las evaluaciones de performance se evaluaron siempre en base a un diseño de circuito fijo, este circuito de operación es el de mayor eficiencia para las condiciones de la planta.

Configuración de Circuitos

La extracción más eficiente generalmente se obtiene conectando varios mezcladores-decantadores en serie. El número de etapas requeridas y la manera en que se configuren dependerán de las condiciones de alimentación, la elección del reactivo y los objetivos de la operación. Las isotermas las técnicas de McCabe-Thiele se usan para determinar el número óptimo de etapas para las diferentes condiciones de alimentación.

A modo de demostración se presentarán las configuraciones más comunes de un circuito de extracción por solvente:

a) Serie 2+1 (dos etapas de extracción en serie seguidas de una etapa de re-extracción)

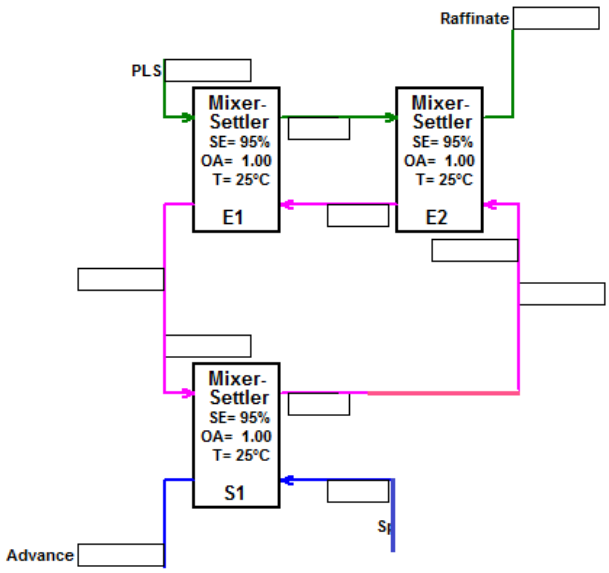


Diagrama 5.1.

b) Serie 2+2(dos etapas de extracción en serie seguidas de dos etapas de re-extracción)

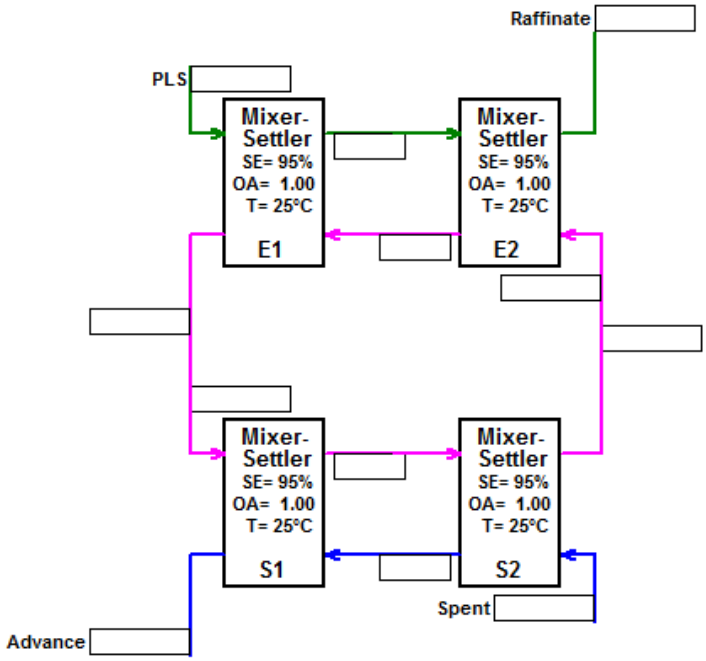


Diagrama 5.2.

c) Serie 1+2+1 en paralelo (3 etapas de extracción, 1 en paralelo y 2 en serie, seguidas por una etapa de re-extracción):

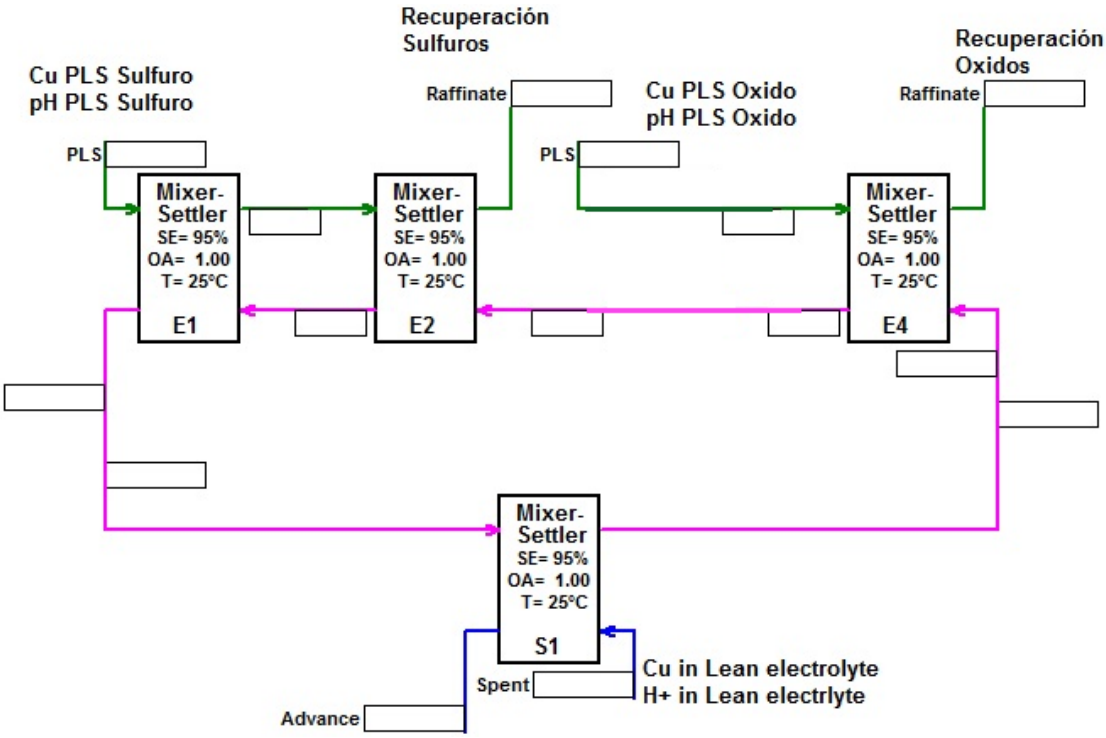


Diagrama 5.3.

¿Importancia de la configuración del sistema?

Las configuraciones del circuito varían dependiendo de las necesidades de la operación. Si se usa más de una etapa de extracción o re-extracción, la corriente orgánica, el PLS y el electrolito pueden ser operados en serie o en paralelo. Los operadores pueden considerar opciones tales como dividir las corrientes para redistribuir el flujo o agregar corrientes para mejorar la recuperación o la producción.

Finalmente, se pueden agregar una o más etapas de lavado o depuración si el PLS contiene altas concentraciones de impurezas, tales como cloro, manganeso, nitrato o fierro, ya que podrían afectar negativamente todo el proceso.

Las etapas de lavado pueden usarse también para depurar selectivamente el orgánico para remover toda impureza que haya sido extraída simultáneamente desde la fase orgánica. En estos casos, se agregan sales metálicas o acidas a la solución de lavado para re-extraer la impureza desde el orgánico o para cargar cantidades adicionales del metal deseado en el orgánico, retirando así las impurezas en bloque. Aunque es costoso, este paso puede ser ocasionalmente necesario, especialmente cuando el reactivo escogido no posee la selectividad deseada.

Al análisis metalúrgico también se considera la disponibilidad de espacio y/o decisiones de ampliación de planta como cierto nivel de flexibilidad mínima para la elección de la configuración del sistema.

5.3.2. Segundo Paso: Revisión de datos

Recolección de datos de la planta, tanto de los factores como de los resultados, número de trenes, etc.

1) Valor de Cu de refino
2) Valor de Cu del electrolito rico
3) Valor de Cu del orgánico re-extraído
4) Valor de Cu del orgánico cargado
5) Valor de Cu del PLS
6) Valor de Cu del electrolito pobre
7) relación v/v% de extractante
8) Cu en PLS sulfuro
9) Cu en PLS Oxido
10) Niveles de pH en PLS sulfuro
11) Niveles de pH en PLS oxido
12) Niveles de acidez
13) Recuperaciones Parciales
14) Producción

5.3.3. Tercer paso: Limpieza de la base de datos

Limpieza de la data entregada, para la obtención de una base de datos representativa, debido que gran número de datos atípicos, influyentes e irreales de ciertas fechas (días) por motivos como fallas, mantenciones, paro de actividades o simple error humano, etc.

5.3.4. Cuarto Paso: Obtención de los rangos de operación del sistema.

Valores obtenidos de la “base de datos limpia”.

5.3.5. Quinto paso: Obtención de las isotermas e importancia de estas.

Ya obtenidos los rangos de operación promedio de planta más la base de datos se puede obtener las eficiencias de etapas de extracción y de re-extracción de Spence Ltda., ya que tendremos tantos los factores ya mencionados como los resultados (recuperaciones parciales y producciones).

¡¿Que es una Isoterma?!

Las isotermas son los bloques de construcción básicos de un análisis de McCabe-Thiele para diseñar o evaluar las configuraciones de circuitos (sistemas). En esta sección se describe el proceso para generar isotermas y detalla algunos factores que influyen en la posición y forma de las isotermas.

Generación de isotermas

Las isotermas definen las capacidades de extractante tanto en las secciones de extracción como de re-extracción de la planta. Se usan para evaluar el nivel de eficiencia con que está operando una planta, o como se espera que funcione este bajo ciertas condiciones.

Las isotermas se definen por la constante de equilibrio (K) del extractante:

$$Cu^{2+} + 2LH \leftrightarrow L_2Cu + 2H^+$$

Ecuación 5.3.

$$K \approx [H]^2[L_2Cu] / [Cu]\,[LH]_2$$

Ecuación 5.4.

La isoterma de extracción define la cantidad máxima de cobre que puede ser removida del PLS por cada razón volumétrica orgánico-acuoso, o razón O/A. El orgánico (reactivo + diluyente re-extraído de cobre) se mezcla con la PLS a varias razones O/A hasta que se logra obtener el equilibrio. El orgánico y el llamado acuoso son separados y se analiza la concentración de cobre en cada fase. Los datos obtenidos son llevados a un gráfico que llamaremos para este caso “grafico 5.1.” con el cobre orgánico en el eje “y” y el cobre acuoso en el eje”x”

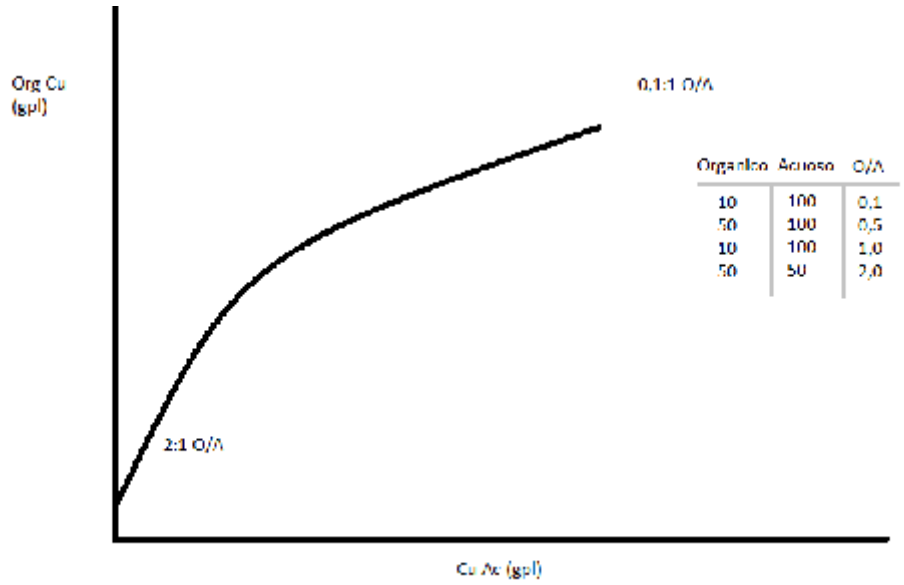


Grafico 5.1 "isoterma de extracción"

La isoterma de re-extracción define la máxima cantidad de cobre que puede ser removida desde el orgánico para cada nivel de razón O/A. El orgánico (cargado con cobre) se mezcla con electrolito pobre a varias razones O/A hasta que obtenga el equilibrio. El orgánico y el acuoso son separados y se analiza la concentración de cobre en cada fase. Los datos se presentan en el "grafico 5.2.", con el cobre acuoso en el eje "y" y el cobre orgánico en el eje "x".

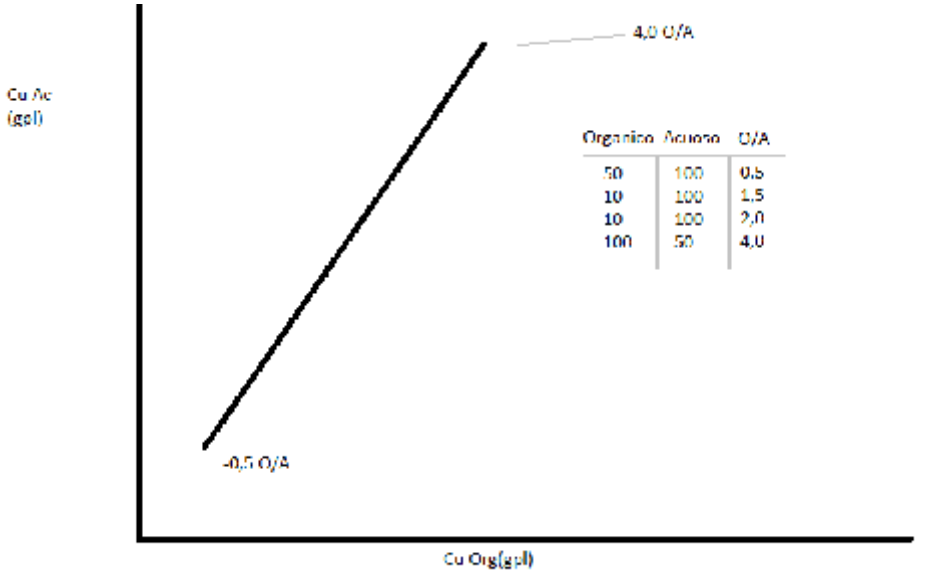


Grafico 5.2. "isoterma de re-extracción"

¿Principales factores que afectan la forma y la posición de las isotermas?

Los factores que se consideran como primarios son cuatro y afectan la posición y la forma de las isotermas:

- Concentración de Cu en la fase acuosa
- La acidez/pH en la fase acuosa
- La elección del extrante
- La concentración del extractante

Algunas de estas relaciones se muestran en los diagramas a-d y en los diagramas e-h para la extracción y para la re-extracción, respectivamente.

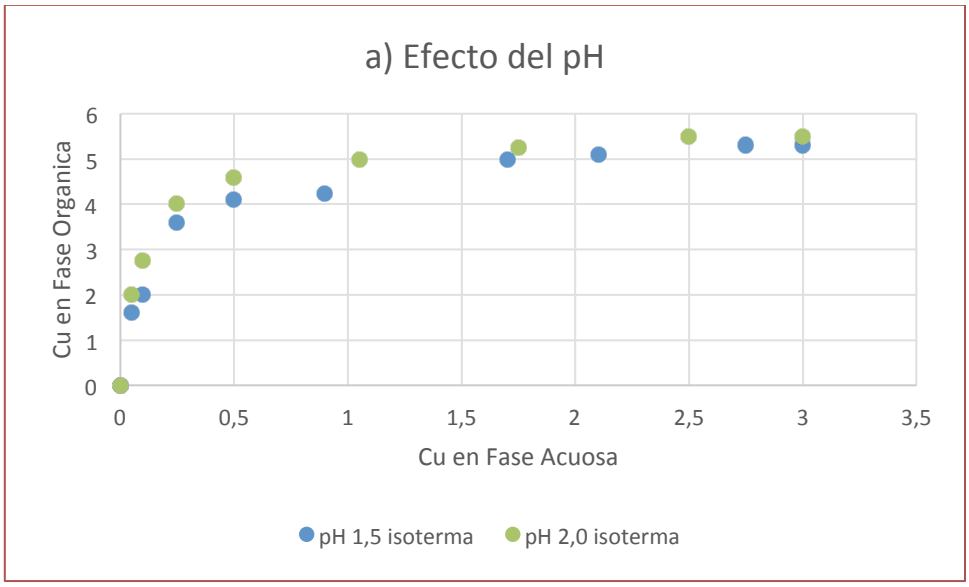


Grafico 5.3.: Efecto del pH sobre la isoterma de extracción

Para un reactivo dado, mientras más bajo el pH del PLS (mas alta acidez de la solución de lixiviación), más se deprime la isoterma de extracción (esto quiere decir que el orgánico cargara menos cobre mientras más alta sea la acidez).

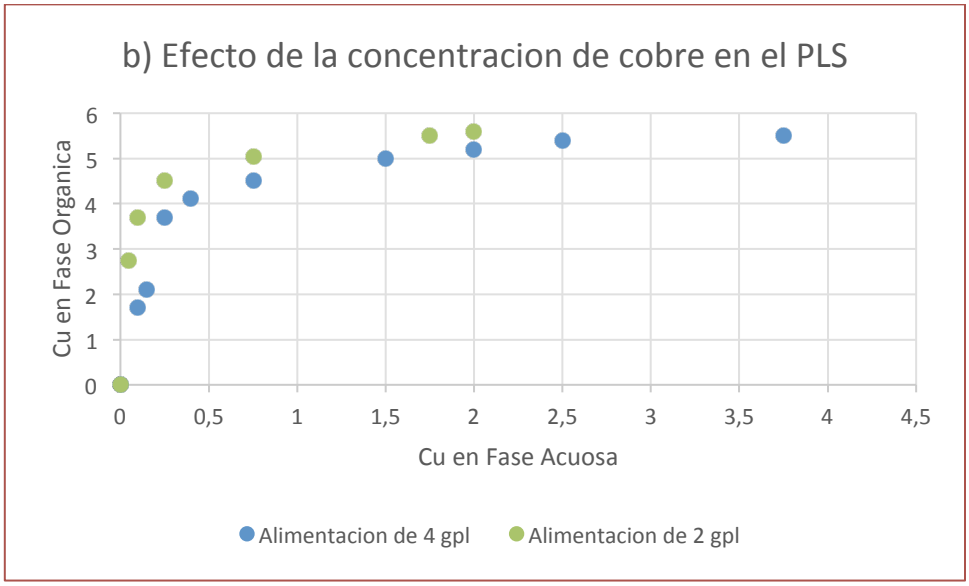


Grafico 5.4.: Efecto del Cu PLS sobre la isoterma de extracción

Para un reactivo dado, a más alta concentración de cobre, más se deprime la isoterma de extracción (o menor es la capacidad de carga del orgánico a medida que el cobre es retirado de la fase acuosa). Esto se debe a la creciente acidez de la fase acuda que el cobre es transferido al orgánico.

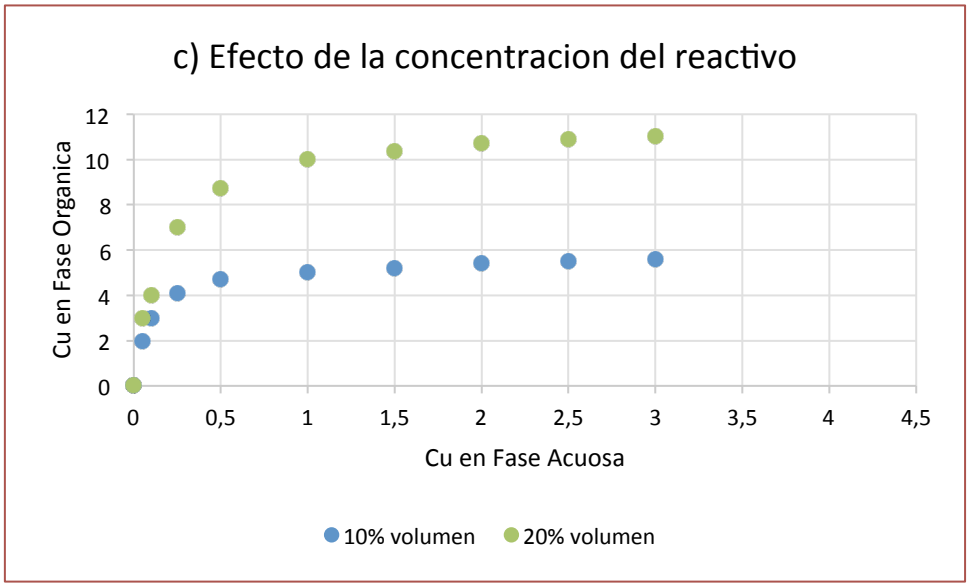


Grafico 5.5.: Efecto de la concentración del reactivo sobre la isoterma de extracción

Para cualquier reactivo dado, a medida que aumenta la concentración de dicho reactivo,

mayor es la isoterma de extracción o más alta la capacidad de carga del orgánico (es decir, mayor la capacidad para extraer cobre).

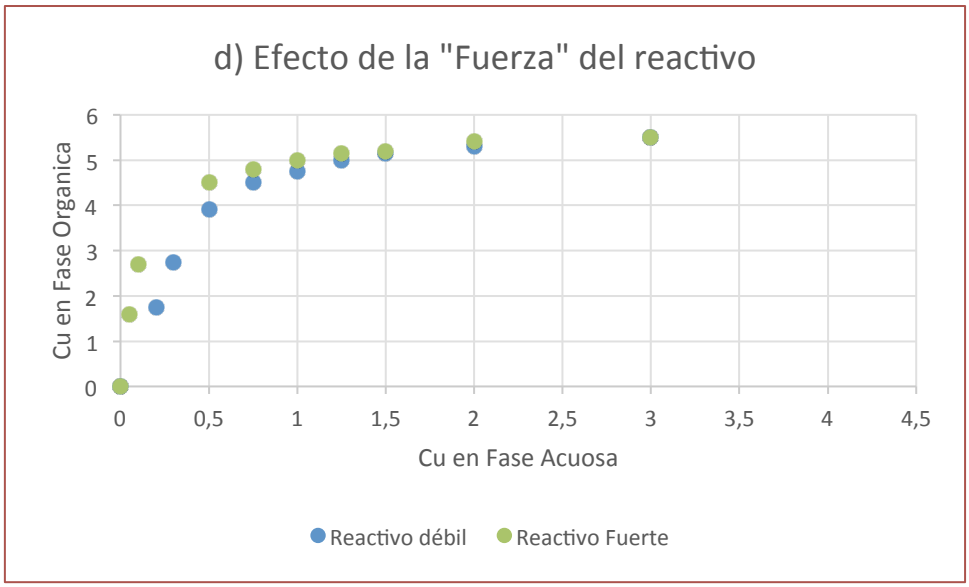


Grafico 5.6.: Efecto de la potencia del reactivo sobre las isotermas de extracción

Dadas las mismas condiciones de alimentación, la capacidad de un reactivo para extraer cobre depende de la "potencia" del complejo extractante de cobre. Mientras más potente sea el complejo mencionado, mayor será la capacidad de carga de cobre a medida que se disminuye el pH.

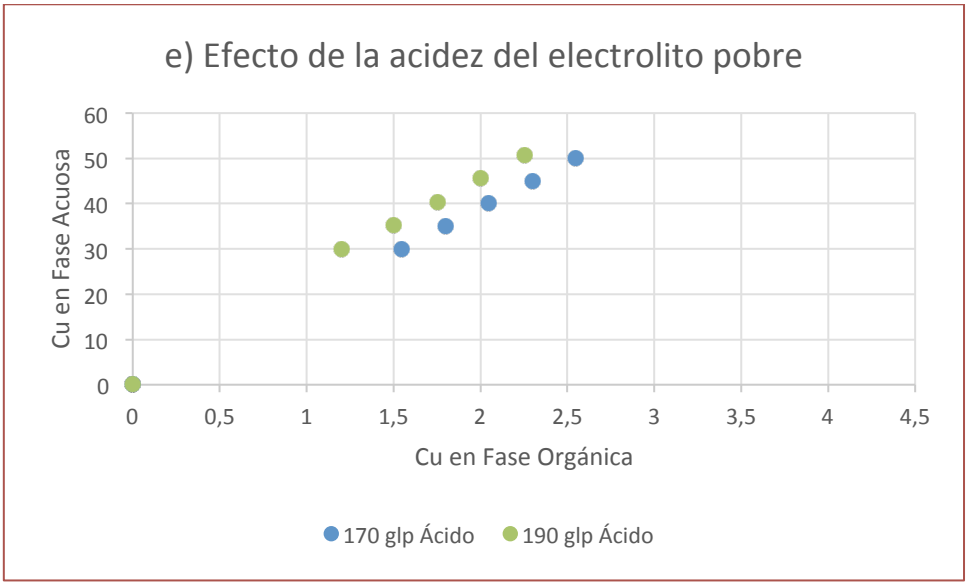


Grafico 5.7.: Efecto del ácido del electrolito sobre la isoterma de re-extracción

Para un reactivo dado, mientras mayor sea la acidez de la solución de re extracción, mejor será la re-extracción, o menor será la carga de cobre orgánico relativa a un electrolito rico determinado.

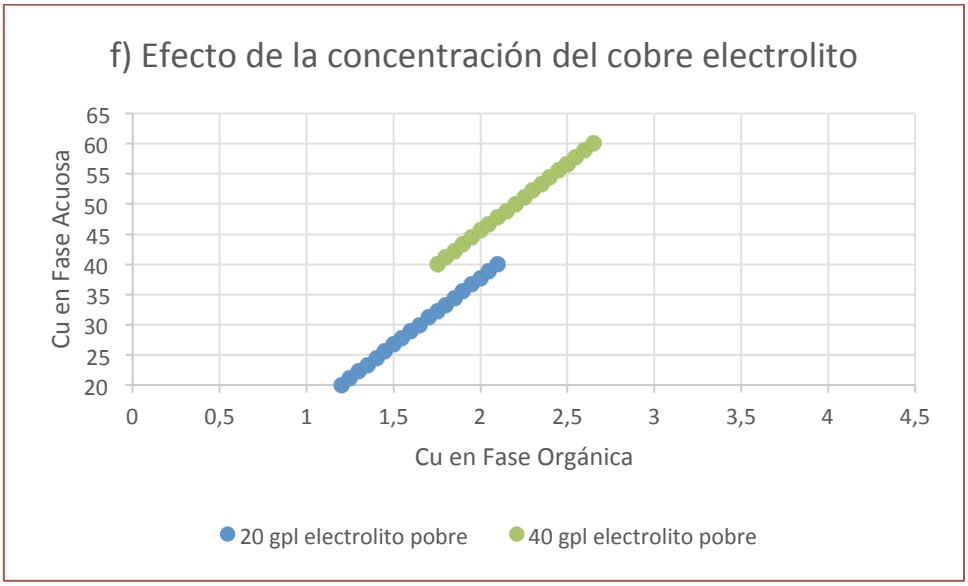


Grafico 5.8.: Efecto del cobre del electrolito sobre la isoterma de re-extracción

La disminución de la concentración de cobre en el electrolito descargado, hará que la isoterma de re-extracción, se mueva tal como se observa en el previo gráfico, lo que propenderá a producir un mayor corte en la fase de re-extracción, generando un orgánico pobre con menor contenido de cobre que, a su vez, inducirá una mayor eficiencia de extracción.

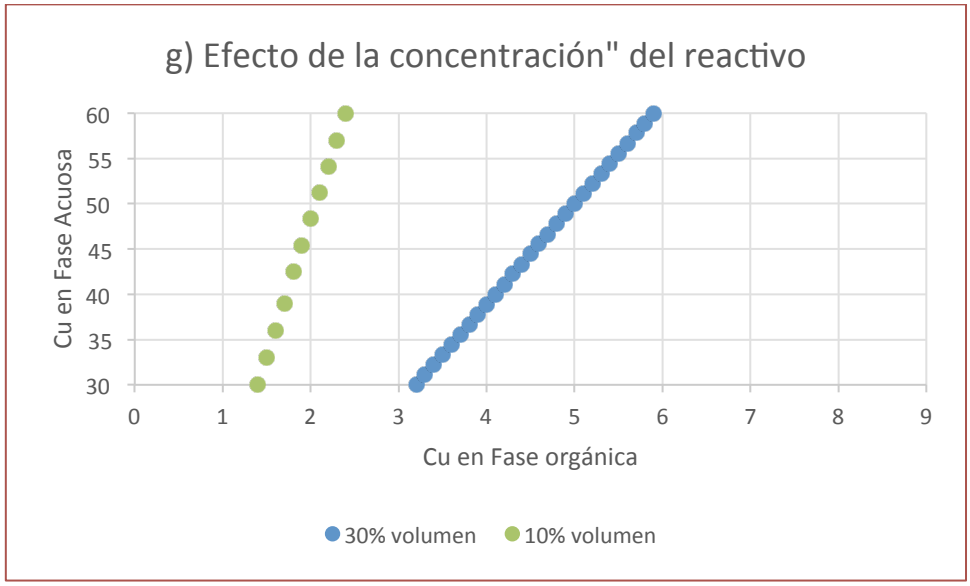


Grafico 5.9.: Efecto de la concentración de extractante sobre la isoterma de re-extracción

Para un reactivo determinado, mientras más alta la concentración de dicho reactivo, peor será la re-extracción (es decir, más cobre permanecerá en la fase orgánica para un determinado electrolito)

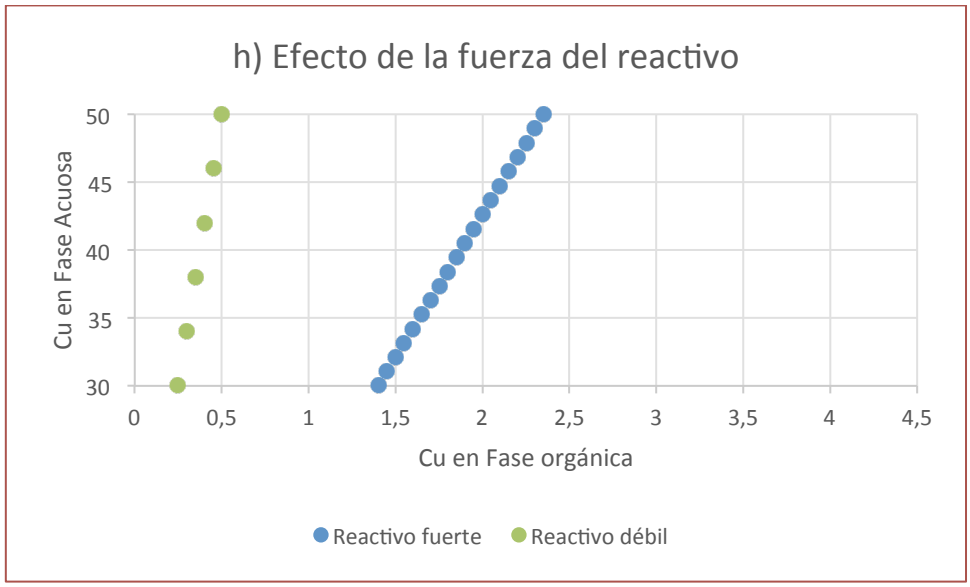


Grafico 5.10.: Efecto de la fuerza del reactivo sobre la isoterma de re-extracción

Dadas las mismas condiciones de re-extracción del electrolito, la capacidad de un

reactivo para efectuar esta re-extracción dependerá de la fuerza de formulación. Mientras más débil la formulación, es más fácil re-extraer (menor carga de cobre en orgánico para una determinada concentración del electrolito rico).

Como se observa, es necesaria una extracción separada o una isoterma de re-extracción para cada condición de alimentación, cada concentración de reactivo y cada formulación de reactivo que sean consideradas.

Análisis McCabe-Thiele en la extracción por solventes del cobre

El análisis McCabe-Thiele es un procedimiento grafico que se usara para resolver problemas de ingeniería química en la destilación y extracción. El método de análisis McCabe-Thiele se usa para responder interrogantes de diseño del circuito y sus gráficos también se usan para medir el rendimiento de un circuito en operación.

Análisis de McCabe-Thiele para el diseño del circuito

La búsqueda de solución a un problema de diseño usando las técnicas McCabe-Thiele es un proceso iterativo que tiene las siguientes etapas:

1. Establecer los límites de la operación usando la información dada
2. Proponer posibles soluciones para una parte del proceso (por ejemplo, extracción)
3. Verificar si esta solución propuesta es posible en la segunda parte del proceso (por ejemplo, re-extracción)
4. Proponer una solución revisada con expectativas de cumplir más adecuadamente con las necesidades de todas las condiciones colindantes, ya que la primera solución propuesta generalmente no es la más adecuada.
5. Proponer y verificar repetidamente la solución hasta que se cumplan todas las condiciones.

Las isotermas de extracción y re-extracción y los parámetros de diseño conocidos se usan para completar el análisis McCabe-Thiele. Después que, las isotermas han sido generadas con la correcta concentración de reactivo, se deben definir los siguientes parámetros adicionales.

La configuración deseada del circuito

Las eficiencias por etapas estimadas o deseadas

Ya se la razón de flujo del O/A de extracción o la recuperación esperada

Ya sea la razón de flujo O/A de re-extracción o la concentración esperada en el electrolito de avance.

Líneas de operación de McCabe-Thiele

Los límites operacionales de un circuito SX se definen por las isotermas y por las líneas de operación para las etapas de extracción y re-extracción. La línea de operación se define como la línea recta que une los dos puntos que representa las concentraciones de cobre en las fases orgánica y acuosa al inicio y al término del proceso en contra corriente. Las isotermas se analizaron anteriormente. La pendiente y la posición de la línea de operación se ven influenciadas por muchos factores, solo parte de los cuales se conocerán cuando se inicie el problema de diseño del circuito. La pendiente se relaciona con las tasas de flujo del orgánico y del acuoso, mientras que la posición es una función de las concentraciones de las corrientes de orgánico y acuoso que entran y salen de una etapa.

Relación de la razón Orgánico/Acuoso (O/A) con la línea de operación de McCabe-Thiele

La razón O/A es un parámetro importante ya que permite el cálculo de la pendiente de la línea de operación (línea base para construcción McCabe-Thiele).

En extracción, la pendiente de la línea de operación es:

$$Pendiente,\ extracción = \frac{(Cu\ OrgSal - Cu\ OrgEnt)}{(Cu\ AcuEnt - Cu\ AcuSal)} = \frac{(FlujoAcu)}{(FlujoOrg)} = {}^{1}/_{(Razon\ O/A)}$$

Ecuación 5.5.

En re-extracción la pendiente de la línea de operación es:

$$Pendiente,\ re\text{-}extracción = \frac{(Cu\ AcuSal - Cu\ AcuEnt)}{(Cu\ OrgEnt - CuOrgSal)} = \frac{(FlujoOrg)}{(FlujoAcu)} = (Razon\ O/A)$$

Ecuación 5.6.

La comprensión de la forma en que funciona el procedimiento iterativo de McCabe-Thiele es una importante etapa para entender tanto lo que ocurre en una operación SX como la forma en que los cambios de las condiciones metalúrgicas y operativas pueden afectar el rendimiento. Tradicionalmente, los datos de la curva de extracción y de re-extracción eran representados en papel gráfico y los cálculos McCabe-Thiele se completaban a mano. El examen de las distintas opciones para la operación de la planta,

el diseño de la planta o las condiciones de las soluciones consumía mucho tiempo. Afortunadamente, el procedimiento de análisis ha sido incorporado en distintos programas de modelación de procesos, tales como el software “Minchem”.

Análisis McCabe-Thiele para la evaluación del circuito

Como se indicó anteriormente, los gráficos de McCabe-Thiele también se usan para evaluar el rendimiento de un circuito operativo. Una vez que se ha generado las isotermas de extracción y re-extracción para determinadas alimentaciones, se toman muestras inter-etapas para dar una indicación sobre la forma en que se está operando la planta. Se tratan los valores de orgánico y acuoso para cada solución que ingresa y sale de las etapas de la planta y se dibujan líneas que conectan los puntos para representar la transferencia de Cu en cada etapa de la planta SX. Con estos datos se realizan diferentes cálculos, incluyendo la eficiencia de etapas, carga de Cu porcentual, y razones O/A metalúrgicas y los resultados son analizados para medir la forma en que opera la planta.

Creación del diagrama

Ejemplo práctico: Asuma que todas las muestras de entrada y salida han sido recogidas y analizadas para un sistema 2+2, como se muestra en la figura 5.1.

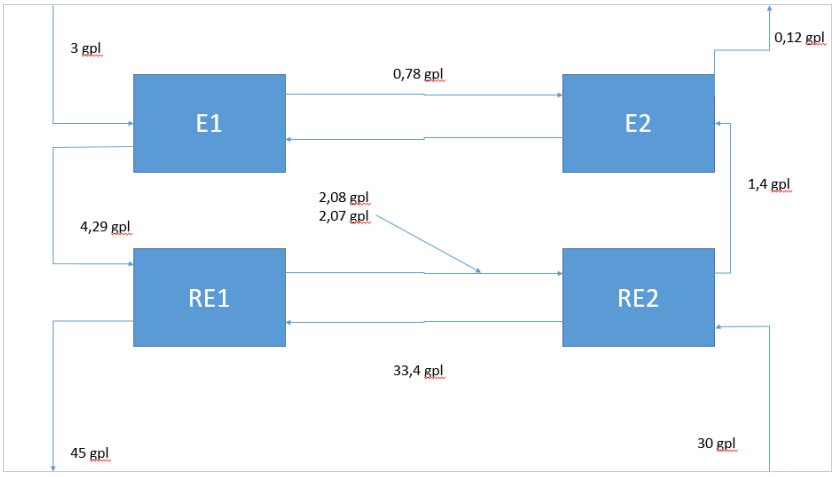
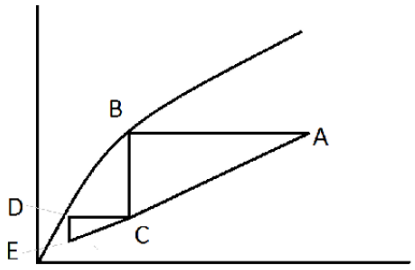


Figura 5.1.: Ejemplo circuito 2+2.

Este dato es trazado en el gráfico de la isoterma de extracción y re-extracción.

Isoterma de Extracción

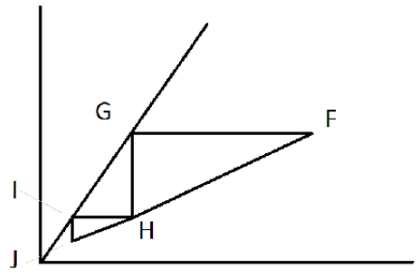


Punto A (PLS, orgánico cargado)
Punto B (cobre acuoso E1, orgánico cargado)
Punto C (cobre acuoso E1, cobre orgánico E2)
Punto D (cobre acuoso E2, cobre orgánico E2)
Punto E (cobre acuoso E2, orgánico descargado u orgánico RE 2)

Grafico 5.11.: Puntos de la etapa de extracción

La línea que conecta los puntos A y E es la línea de operación para el circuito de extracción.

Isoterma de Re-extracción



Punto F (cobre acuoso S1, organico cargado u organico E1)
Punto G (cobre acuoso S1, organico S1)
Punto H (cobre acuoso S2, cobre organico S1)
Punto I (cobre acuoso S2, cobre orgánico S2)
Punto J (electrolito pobre, orgánico descargado u orgánico S2)

Grafico 5.12.: Puntos de la etapa de extracción

La línea que conecta los puntos F y J es la línea de operación para el circuito de re-extracción.

El grafico de más arriba entrega información significativa sobre el rendimiento del sistema, incluyendo eficiencia de etapas, carga porcentual de Cu y razones O/A metalúrgicas.

La construcción del diagrama McCabe-Thiele otorga al operador una indicación visual de la forma en que está funcionando la operación en relación a la capacidad del orgánico en el sistema. Basándose en la forma y ubicación de los componentes del diagrama el operador puede rápidamente ubicar las áreas donde existe oportunidad de mejoramiento.

$$100 * \frac{(gpl\ Cu\ en\ PLS - gpl\ Cu\ en\ Refino)}{(gpl\ Cu\ en\ PLS)} = Porcentaje\ de\ Recuperacion$$

Ecuación 5.7.: Calculo del % de recuperación de Cu

En plantas con más de una corriente de alimentación de PLS, la recuperación de cobre, puede calcularse individualmente para cada corriente o conjuntamente para la planta en total, ponderando por los diferentes flujos másicos de cobre. Cuando todas las corrientes son de igual composición, el cálculo puede simplificarse, ponderando directamente por las recuperaciones individuales, por flujos volumétricos de PLS.

5.3.6. Sexto paso: Pilotajes para obtención de eficiencias de mezclado de las etapas de extracción y re-extracción.

La eficiencia con que está funcionando cada etapa es la distancia entre la isoterma y los diagramas McCabe-Thiele. A una eficiencia del 100% (o 100% de eficiencia del mezclador), el punto que representa las concentraciones de cobre orgánico y acuoso que salen de cada etapa debería ubicarse sobre la isoterma.

A continuación, se muestra un ejemplo grafico del cálculo de eficiencias de etapas con los diagramas McCabe-Thiele:

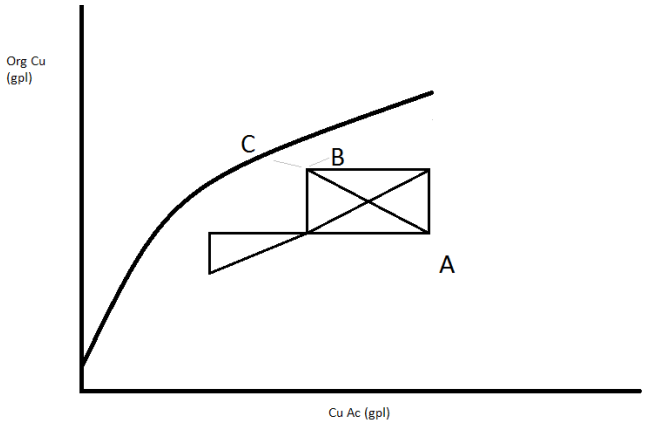


Grafico 5.13.: Calculo de eficiencias de etapas con los diagramas McCabe-Thiele

La distancia *AB /AC * 100* es la aparente eficiencia de etapa para esa etapa. El acercamiento al equilibrio puede depender de una serie de factores tales como la calidad del reactivo/orgánico, tiempo de retención en el mezclador, razón O/A en el compartimiento de mezcla, diseño del mezclador, etc. Una baja eficiencia de etapas puede producir un importante efecto en la recuperación de cobre y debería ser monitoreada en forma rutinaria.

Carga porcentual de cobre

La distancia entre el valor del orgánico cargado y la parte superior de la isoterma de extracción indica la cantidad libre de extractante disponible para una carga adicional de cobre. Un bajo porcentaje de carga puede aumentar la carga de fierro en el orgánico.

Como se muestra en el diagrama más abajo, la razón de Ab a AC define la carga porcentual. En general, mientras más alta la carga porcentual, existe una menor recuperación de cobre, pero una mayor transferencia neta de cobre al orgánico (gpl Cu / v / o reactivo).

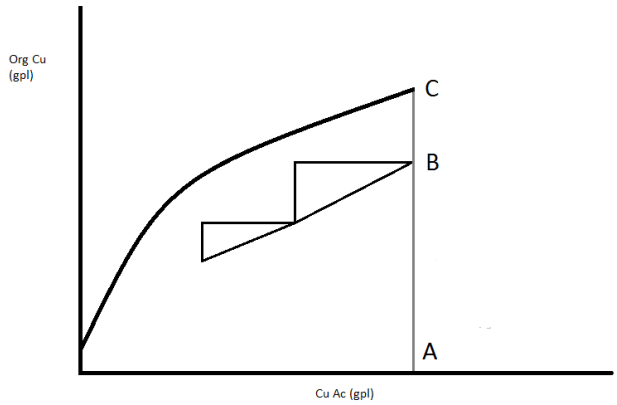


Grafico 5.14.: Porcentaje de carga de Cu

Razón Metalúrgica O/A

La línea de operación también nos permite confirmar las tasas de flujo relativo hacia el sistema. Cuando la planta se encuentra en equilibrio, la razón O/A calculada de las tasas de flujo es igual a aquella calculada por los valores de transferencia de Cu en orgánico y acuoso entregados por los resultados metalúrgicos. A partir de cálculos entandar de balance de masa sabemos que el flujo que entra en una etapa es igual al flujo que sale cuando no existe acumulación o disminución de material dentro de esa etapa. Por lo tanto:

$$Cu\ ingresa = Cu\ sale$$

$$Cu\ Hacia\ extraccion = Flujo\ PLS * Cu\ PLS + Flujo\ organico * Cu\ organico\ descargado$$

$$Cu\ desde\ extraccion = Flujo\ PLS * Cu\ Refino + Flujo\ organico * Cu\ organico\ Cargado$$

Reemplazando la ecuación y reorganizando los términos nos da:

$$Flujo\ Organico/Flujo\ PLS = \frac{(Cu\ PLS - Cu\ Refino)}{(Cu\ organico\ cargado - Cu\ organico\ descargado)}$$

Nota: las razones O/A pueden ser calculadas para todas las etapas. Cuando dos o más etapas están en serie, la razón O/A para cada etapa será constante si la planta tiene

comportamiento estable durante el muestreo.

Para una rápida evaluación se trabajará con software “Minchem” que permite una rápida evaluación del rendimiento del sistema o de los criterios de diseño usando las técnicas McCabe-Thiele descritas más arriba.

Minchem es un software de modelación de extracción por solventes. Se usa para producir balances de masa y hojas de flujo para el diseño y optimización de los sistemas SX como la identificación del extractante optimo, para cualquier condición del sistema y elegir los parámetros operativos de la planta que permitan lograr los mejores resultados metalúrgicos.

5.3.7. Séptimo paso: Reconocimiento de los factores más influyentes

Por tema de tiempo, debido a lo próximo de la presentación a los clientes (Spence), se tuvo que trabajar con los factores más influyentes, se determinaron por medio de diagrama Pareto sin dejar de lado los criterios ya mencionados anteriormente.

5.3.8. Octavo paso: Diseño de experimento (D.O.E)

Con los rangos de operaciones del sistema, las eficiencias de las etapas representativas y los factores más influyentes del sistema se puede construir un diseño de experimento.

5.3.9. Noveno Paso: Aplicación total del software JMP Sas

Obtención por pantalla de forma clara y didáctica las recuperaciones globales y las producciones del Acorga M5910 como del LIX 84I en gráficos multivariables(factores) 3D e intercambiables, donde se permite visualizar al instante las recuperaciones globales como las producciones ante cualquier combinación de los factores dentro de sus respectivos rangos de operación del sistema.

5.3.10. Decimo Paso y final: Traspaso de resultados a Matlab

Por motivos de limitación del software la fórmula de ambos extractante se pasó a Matlab, ya que el software JMP sas no permitía que las superficies 3D de cada producto estuviesen en el mismo gráfico, muy importante debido que la finalidad de esta evaluación metalúrgica es calcular las diferencias de recuperaciones globales y de producción de ambos productos en promedio como para valores específicos de los factores.

Capítulo 6. Caso aplicado a Spence

6.1. Primer paso: Familiarización con la Configuración del sistema

La configuración del sistema de Spence es 2+2+1 en paralelo (4 etapas de extracción, 2 en paralelo y 2 en serie, seguidas por una etapa de re-extracción)

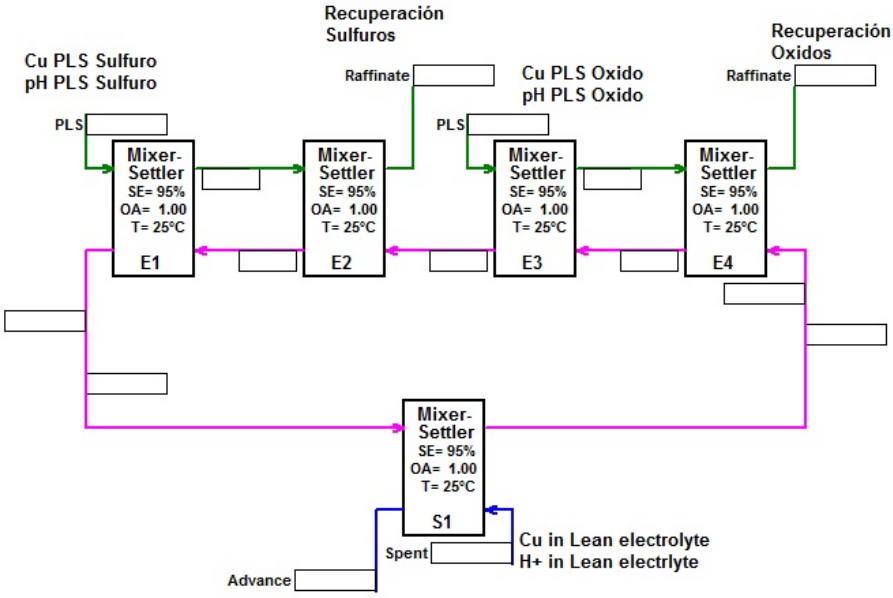


Diagrama 6.1. Serie 2+2+1 en paralelo (4 etapas de extracción, 2 en paralelo y 2 en serie, seguidas por una etapa de re-extracción)

SE: Eficiencia de etapa.

OA: Razón de fase Orgánica/Acuoso

T: Temperatura del proceso

Secciones

- Sección de extracción: E1(sulfuro), E2(sulfuro), E3(oxido) y E4(oxido)
- Sección de re-extracción: S1

Líneas

- Verde: Corrientes PLS
- Rosa: Circuito Orgánico

La configuración del **diagrama 6.1.** es la actual configuración del sistema de Spence, además esta misma configuración es con la cual Spence seguirá trabajando durante los próximos años, debido a la flexibilidad de esta configuración ante fluctuaciones en necesidades de producción y variaciones en los factores.

6.2. Segundo Paso: Revisión de datos

La base de datos que Spence suministro a Cytec Chile Ltda. pertenece a las fechas entre

el 1 de enero del 2011 y el 16 de noviembre del 2013 y cuenta con la información de 4 trenes A, B, C y D los cuales operan simultáneamente y en forma independiente.
A modo de ejemplo se mostrará los caudales y concentraciones de los primeros 12 días de la base de datos del tren A.

Tabla 6.1.: Muestra de datos de los Caudales de la Minera Spence Ltda. del tren "A"

Fecha	Tren A [m3/h]							R O/A Ext	R O/A Ext	R O/A Strip
	PLS S	Orgánico	EP Lav	PLS O	Acido	Agua	EP	Sulf	Oxi	
01-01-2011	800	1.167	0	731	0	8	450	1,46	1,60	2,59
02-01-2011	800	1.170	0	579	0	8	450	1,46	2,02	2,60
03-01-2011	800	1.167	0	550	0	8	450	1,46	2,12	2,59
04-01-2011	374	1.171	0	248	0	4	450	3,13	4,72	2,60
05-01-2011	0	1.171	0	0	0	0	450			
06-01-2011	631	1.166	0	335	0	8	450	1,85	3,48	2,59
07-01-2011	871	1.156	0	360	0	12	450	1,33	3,22	2,57
08-01-2011	850	1.150	0	330	0	12	450	1,35	3,48	2,55
09-01-2011	780	1.144	0	307	1	12	450	1,47	3,73	2,54
10-01-2011	724	1.165	0	374	0	11	450	1,61	3,12	2,59
11-01-2011	730	1.183	0	400	0	12	450	1,62	2,96	2,63
12-01-2011	690	1.173	0	423	0	12	450	1,70	2,77	2,61

Tabla 6.2.: Muestra de datos de las Concentraciones de la Minera Spence Ltda. del tren "A"

	Óxido		Sulfuro		Óxido	Sulfuro	Carga Máxima
	SLO.PLS_SX_CU.LAB	SLO.PLS_SX_PH.LAB	SLS.PLS_SX_CU.LAB	SLS.PLS_SX_PH.LAB	SSX.REF_TREN_A_OXI_CU.LAB	SSX.REF_TREN_A_SULF_CU.LAB	SSX.ORG_CARG_TREN_A_CAR_MAX.LAB
Fecha	Cu+2 Ox	pH Ox	Cu+2 Su	pH Su			% v/v
01-01-2011	5,67	1,39	3,46	1,66	0,91	0,88	12,00	25,0
02-01-2011	5,46	1,33	3,38	1,66	0,87	0,76	12,06	25,1
03-01-2011	5,64	1,35	3,57	1,68	1,02	0,80	12,10	25,2
04-01-2011	5,91	1,36	3,54	1,68	1,07	0,91	12,10	25,2
05-01-2011	6,59	1,40	3,52	1,70	1,10	0,97	12,10	25,2
06-01-2011	6,88	1,42	3,55	1,71	1,14	0,98	12,10	25,2
07-01-2011	7,25	1,44	3,72	1,71	1,21	0,95	12,10	25,2
08-01-2011	7,00	1,42	3,73	1,70	1,03	0,76	12,10	25,2
09-01-2011	6,79	1,42	3,77	1,69	0,83	0,66	12,04	25,1
10-01-2011	6,79	1,47	3,70	1,72	0,74	0,57	12,00	25,0
11-01-2011	7,13	1,47	3,62	1,69	0,67	0,53	12,00	25,0
12-01-2011	7,12	1,53	3,61	1,74	0,75	0,57	12,12	25,3

6.3. Tercer paso: Limpieza de datos

Para la limpieza de la base de datos suministrada por Spence se aplicarán los pasos a seguir al final de esta sección **6.3.**. Adicionalmente también se eliminará toda la data correspondiente al Tren A ya que Spence menciono que por limitaciones de planta el

tren A los últimos años, ha trabajado con sus dos entradas con caudales de CU PLS Sulfuro y pH PLS Sulfuro, pero que esto próximamente debería volver a la normalidad y volver a trabajar con una entrada de caudales de sulfuros y otra de óxidos. Esta mención es muy importante debido que PLS Oxido es el más relevante en recuperación global y producción, motivo por el cual se trabaja primero con las etapas de extracción en óxidos para luego trabajar con las de sulfuros tal como muestran todos los diagramas de configuración de circuitos previamente mostrados. Por lo tanto, el tren "A" debido a que su operación no es normal, sus observaciones no fueron consideradas. Información muy relevante debido que no se encontraba explicación al comportamiento tan irregular del Tren A en comparación con el resto de los Trenes, de hecho, es observable a simple vista por medio de las siguientes series de tiempo de las recuperaciones (parciales y globales) y producción.

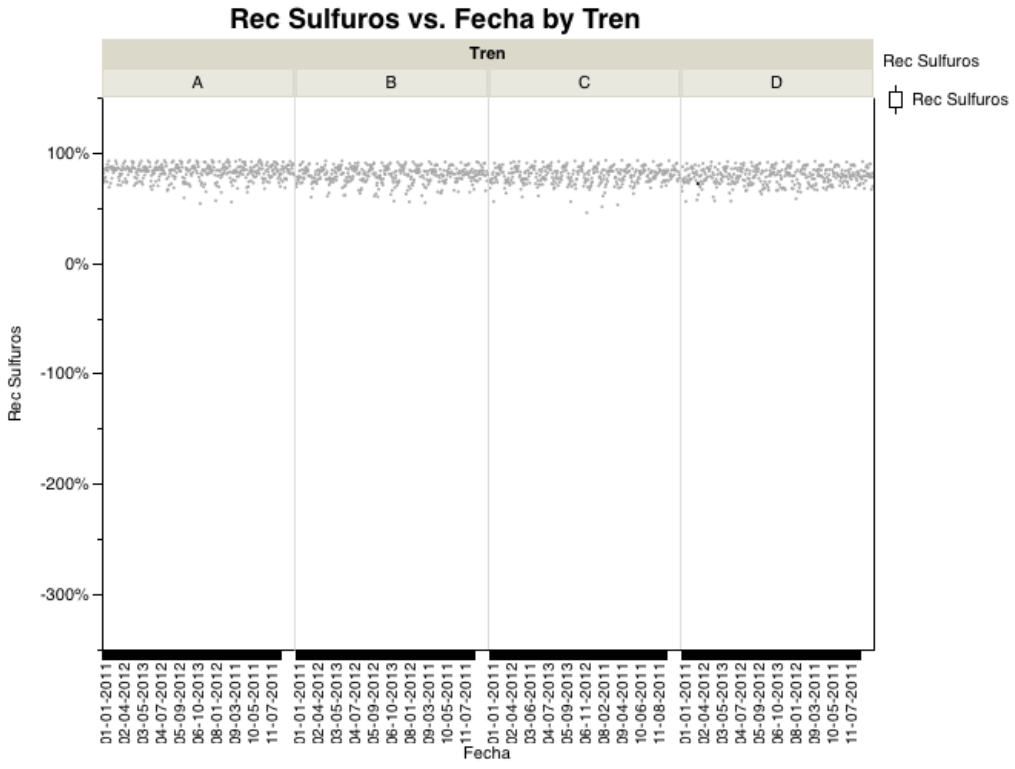


Figura 6.1.: Recuperación Sulfuros vs Fecha por Tren

Como se había mencionado el tren A trabaja con solo cobre sulfuro, por ende, el grafico de serie de tiempo para todos los trenes no debiese tener mayores diferencias.

Anexo 6.1.: Código JMP sas

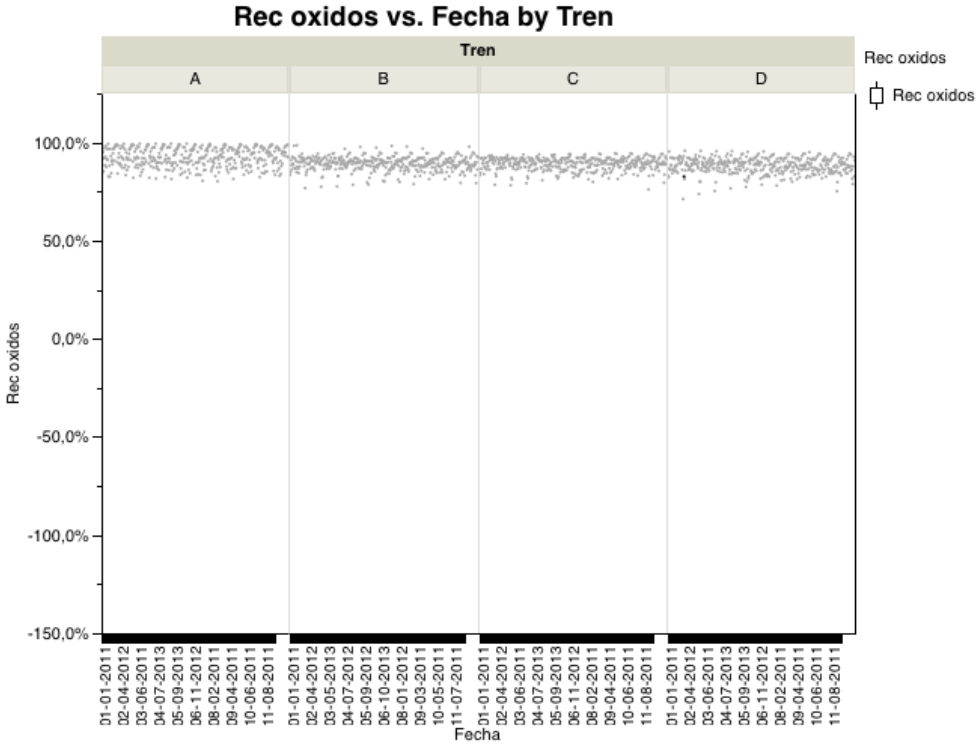


Figura 6.2.: Recuperación Óxidos vs Fecha por Tren

En el gráfico de serie de tiempo de recuperación Oxido es donde se comienza a observar un comportamiento irregular en comparación con el resto de los trenes.

Anexo 6.1.: Código JMP sas

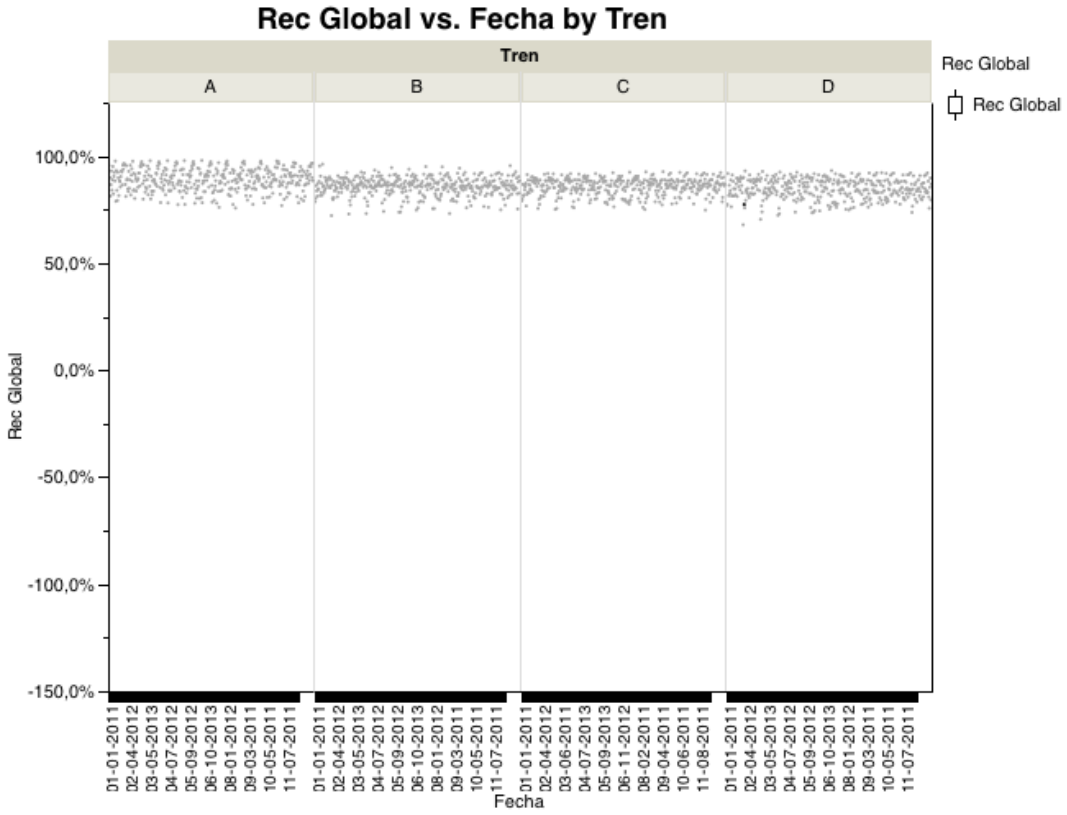


Figura 6.3.: Recuperación Global vs Fecha por Tren

Los efectos de la "recuperación parcial oxido" que en realidad es otra "recuperación parcial Sulfuro" son llevados a la Recuperación Global.

Anexo 6.1.: Código JMP sas

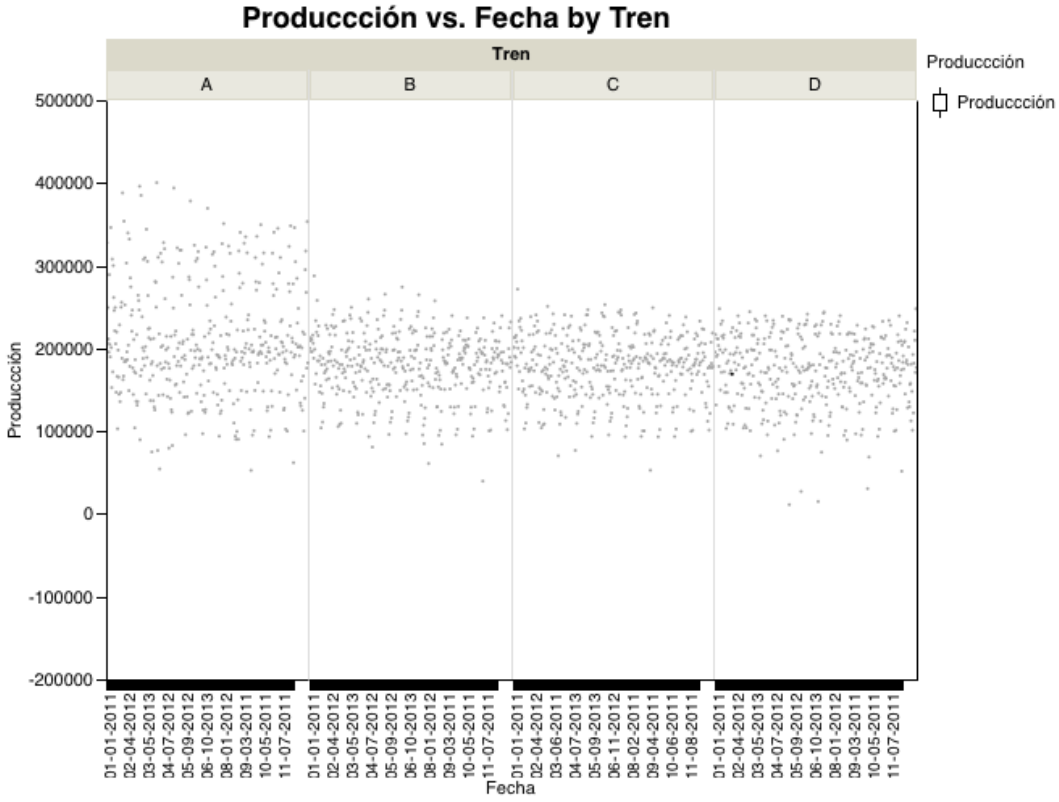


Figura 6.4.: Producción vs Fecha por Tren

Análisis estadístico por medio del software JMP SAS, se evaluó toda la base de datos, y concluyo que existe un gran número de observaciones significativamente influyentes, atípicas y en el peor de los casos ilógica (cifras negativas, para variables reales positivas).

Anexo 6.1.: Código JMP sas

Método y orden de prioridad en la Eliminación de observaciones.

La base de datos original con los 4 trenes cuenta con 4.224 observaciones (1 observación por día correspondiente a un tren en particular).

1. Eliminación de la observación si alguna de sus variables son cifras negativas, valores existentes en la base de datos debido a errores en la toma de medidas por parte de Spence.
2. Eliminación de la observación si alguna de sus variables es significativamente influyente, existentes en la base de datos por reinicios de operación, por motivos no programados como: paro de actividades, errores humanos, etc.

3. Eliminación de la observación si algunas de sus variables están fuera del rango de ±2 desviaciones estándar del promedio. Se elige este rango ya que se eliminan pocas observaciones.
4. A la base de datos resultante ingresarla por JMP sas y series de tiempo para observar la estacionalidad, dispersión y la existencia o no de alguna tendencia.
5. Se observa la existencia de tendencia, lo cual no es sorpresa debido que Spence ya había notificado que en los últimos años han tenido variaciones en las variables de entrada al sistema de lixiviación (operación de planta), debido a esto se concluyó que se eliminarían de la base de datos las observaciones de los años 2011 y 2012.
6. A la nueva base de datos resultante, al ingresarla a JMP sas, con los resultados obtenidos se observa gran similitud a los rangos que Spence dice que operara durante los años que dure el contrato.

La base de datos limpia se ha obtenido, y esta contiene 818 Observaciones correspondientes a los trenes B, C y D del último.

Anexo 6.2.A: Código JMP sas - Estado de las variables previa a la limpieza

Anexo 6.2.B: Código JMP sas - Estado de las variables luego de la limpieza

6.4. Cuarto Paso: Obtención de los rangos de operación del sistema.

Tabla 6.3.: Rangos de operación del sistema

	% Exct	Cu PLS Sulfuros	pH PLS Sulfuro	Cu PLS Oxido	pH PLS Oxido	R O/A Exct Sulf	R O/A Exct Oxidos	R O/A Strip	H+ EP	Cu EP	Flujo Organico	Flujo PLS Sulf	Flujo PLS Óxido	Flujo Electrolito
prom	23,20	2,44	1,69	5,10	1,41	1,13	1,45	2,45	162	43,00	1077,22	955,19	771,32	434,55
min	20,00	1,50	1,50	2,00	1,25	1,00	1,12	0,35	150	26,24	817,08	677,36	457,33	332,27
max	25,00	3,45	1,87	6,50	1,58	1,60	1,70	4,76	185	61,56	1337,37	1233,02	1085,30	536,83

Luego por medio de colaboración con Federico Palacios ingeniero metalúrgico, magister en University of Phoenix (U.S.A) se construyeron los rangos a considerar para el diseño de experimento (DOE), en primera instancia se respetó los rangos de la base de datos con ±2 desviaciones estándar, para luego llegar a una especie de equilibrio entre los rangos actuales con los rangos que Spence espera llegar a operar.

6.5. Quinto paso: obtención de las isotermas e importancia de estas.

El software Minchem es capaz de calcular toda isoterma. Bien se mostró en

"metodología: demostración del procedimiento" que el grafico Isoterma-McCabe-Thiele permite obtener la óptima configuración del sistema, analógicamente también permite obtener las eficiencias de las etapas ya que bien Spence informo que mantendría sin cambios su configuración del sistema, así que por medio de iteraciones (pilotajes) se puede obtener las eficiencias de las etapas.

6.6. Sexto paso: Pilotajes para obtención de eficiencias de mezclado de las etapas de extracción y re-extracción.

Tabla 6.4.: Pilotajes con las mejores configuraciones

											objetivo			eficiencias			resultados	
	% Exct	Cu PLs Sulf	pH PLS Sulf	R O/A Sulf	Cu PLS Oxidos	pH PLs Oxidos	R O/A Oxidos	Cu Ep	Acido EP	R O/A Stripp	rec sulf	rec ox	Rec Global				rec sulf	rec ox
1	23,2	2,44	1,69	1,13	5,1	1,41	1,45	43	162	2,45	79,22	88,38%	85,01%	**69**	**88**	**84**	79,58%	88,52%
2	23,2	2,44	1,69	1,13	5,1	1,41	1,45	43	162	2,45	79,22	88,38%	85,01%	**69**	**88**	**83**	79,40%	88,33%
3	23,2	2,44	1,69	1,13	5,1	1,41	1,45	43	162	2,45	79,22	88,38%	85,01%	**69**	**89**	**82**	79,17%	88,47%

Se realizaron una serie de pilotajes(iteración) hasta obtener las eficiencias de mezclado De los 3 mejores pilotajes, se decidió seleccionar la opción 3, que es la que sus recuperaciones más se aproximaron a las recuperaciones objetivo.

Entonces las eficiencias de mezclado elegidas son 69% para extracción sulfuro, 89% para extracción oxido y 82% para re-extracción. Son las eficiencias de mezclado del agente LIX 84I, quedando reflejado en el siguiente diagrama del sistema entregado por Minchem.

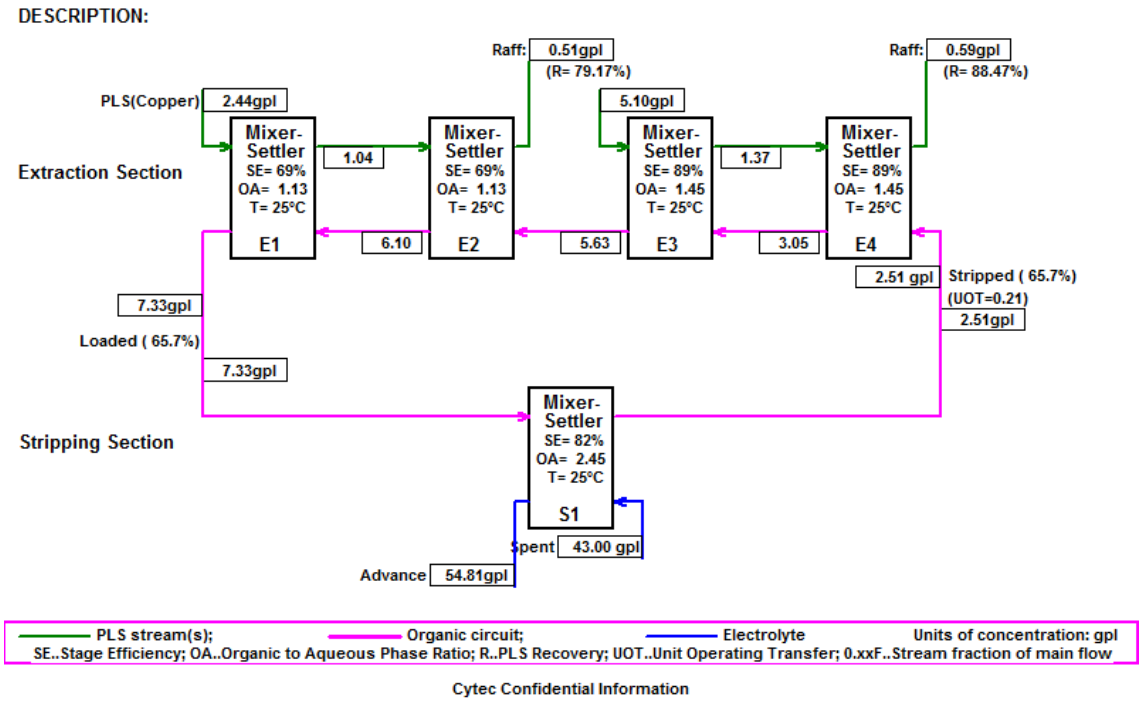


Diagrama 6.2.: Configuración del sistema, con las eficiencias de etapas del LIX 84I

Problemática el programa Minchem es un software el cual solo posee los productos agentes que son de propiedad de Cytec por lo cual no posee las opciones de poder trabajar con productos de la competencia ósea del producto en este caso LIX 84I, pero se me informo en Cytec que esto se había logrado solucionar por medio de usar como base nuestras versiones del mismo producto, por ejemplo el producto LIX 84I es una cetoxima de bastante baja performance debido que está hecha para zonas de trabajos con altos niveles de fierro, situación que jamás se ha dado en Spence en los últimos años. Cytec también posee cetoximas una de ellas llamada k2000 el cual por medio de Experimentos en laboratorio se sabe que tiene mejores rendimientos que el producto LIX 84I, por análisis y pruebas de laboratorio realizadas por el laboratorio de Cytec se calculó que las diferencias de eficiencias de mezclado eran en promedio de 7%, debido a esto al momento de calcular recuperaciones parciales de sulfuro, recuperaciones parciales de óxido como las recuperaciones globales se castiga en Minchem al producto k2000 con eficiencias de mezclado 7% menores a las eficiencias de mezclado del Acorga M5910.

Por lo tanto, las eficiencias de mezclado para la Acorga M5910, son 75% para extracción sulfuro, 96% para extracción oxido y 88% para re-extracción.

6.7. Séptimo paso: Reconocimiento de los factores más influyentes

A la base de datos limpia se le aplico diagrama de Pareto utilizando el software JMP sas.

Tabla 6.5.: Rangos de operación del sistema

	% Exct	Cu PLs Sulf	pH PLS Sulf	R O/A Sulf	Cu PLS Oxidos	pH PLs Oxidos	R O/A Oxidos	Cu Ep	Acido EP	R O/A Stripp
Promedio	23,2	2,44	1,69	1,13	5,10	1,41	1,45	43	162	2,45
Min	20,0	1,50	1,50	1,00	2,00	1,25	1,12	-	150	-
Max	25,0	3,45	1,87	1,60	6,50	1,58	1,70		185	

Anexo 6.3.: Código JMP sas

6.8. Octavo paso: Diseño de experimento (D.O.E)

Posteriormente se realizó un diseño de experimento (DOE) por medio del software JMP SAS el cual creara una tabla con todas las posibles combinaciones asignando (-1) para los extremos más bajo de cada rango, (+1) para los extremos más altos de cada rango y el valor de (0) para los puntos medios de cada rango estos puntos medio solo se harán una vez (el pivote).

Tabla 6.5.: Muestra del diseño de experimento

	%extr	cu pls sulf	pH sulf	R O/A sulf	Cu pls Ox	pH ox	R O/A Ox	acidez
1	20	3,45	1,5	1	6,5	1,25	1,12	150
2	20	3,45	1,5	1	6,5	1,58	1,12	150
3	20	3,45	1,87	1	6,5	1,25	1,12	150
4	20	3,45	1,87	1	6,5	1,58	1,12	150
5	20	3,45	1,5	1,6	6,5	1,25	1,12	150
6	20	3,45	1,5	1	6,5	1,25	1,12	185
7	20	3,45	1,5	1,6	6,5	1,58	1,12	150
8	20	3,45	1,5	1	6,5	1,58	1,12	185
9	25	3,45	1,5	1	6,5	1,25	1,12	150
10	25	3,45	1,5	1	6,5	1,58	1,12	150
11	20	3,45	1,87	1,6	6,5	1,25	1,12	150
12	20	1,5	1,5	1	6,5	1,25	1,12	150
13	20	3,45	1,87	1	6,5	1,25	1,12	185
14	20	3,45	1,87	1,6	6,5	1,58	1,12	150
15	20	3,45	1,87	1	6,5	1,58	1,12	185
16	20	1,5	1,5	1	6,5	1,58	1,12	150
17	20	3,45	1,5	1,6	6,5	1,25	1,12	185
18	25	3,45	1,87	1	6,5	1,25	1,12	150
19	20	3,45	1,5	1,6	6,5	1,58	1,12	185
20	25	3,45	1,5	1,6	6,5	1,25	1,12	150
21	25	3,45	1,87	1	6,5	1,58	1,12	150
22	20	1,5	1,5	1,6	6,5	1,25	1,12	150
23	25	3,45	1,5	1,6	6,5	1,58	1,12	150
24	25	3,45	1,5	1	6,5	1,25	1,12	185
25	20	1,5	1,87	1	6,5	1,25	1,12	150
26	20	3,45	1,5	1	6,5	1,25	1,7	150

Anexo 6.4.: Diseño de Experimento

Posteriormente esta base de combinaciones se introdujo al programa Minchem observación por observación y todo dato que esta contuviese tanto para el LIX 84I y el Acorga M5910, cada agente con sus respectivas eficiencias de mezclado.

Se calculan las recuperaciones óxidos y sulfuros para luego calcular las recuperaciones globales y producciones.

$$\frac{(\,Cu\ PLS\ Sulfuro * Flujo\ PLS\ Sulfuro * Rec\ Sulfuro + Cu\ PLS\ Oxido * Flujo\ PLS\ Oxido\,)}{(Cu\ PLS\ Sulfuro * Flujo\ PLS\ Sulfuro + Cu\ PLS\ Oxido * Flujo\ PLS\ Oxido)} = Recuperacion\ Global$$

Ecuación 5.1. Recuperación Global

$$\frac{(Cu\ PLS\ Sulfuro * Flujo\ PLS\ Sulfuro * Rec\ Sulfuro + Cu\ PLS\ Oxido * Flujo\ PLS\ Oxido * Rec\ Oxido) * 24 * 365}{1000}$$

Ecuación 5.2. Producción

6.9. Noveno Paso: Aplicación total del software JMP Sas

Creación de los códigos en JMP sas genéricos para que muestre por pantalla el grafico 6.5. así como las figuras 6.5. y 6.6. para cualquier diseño de experimento construido.

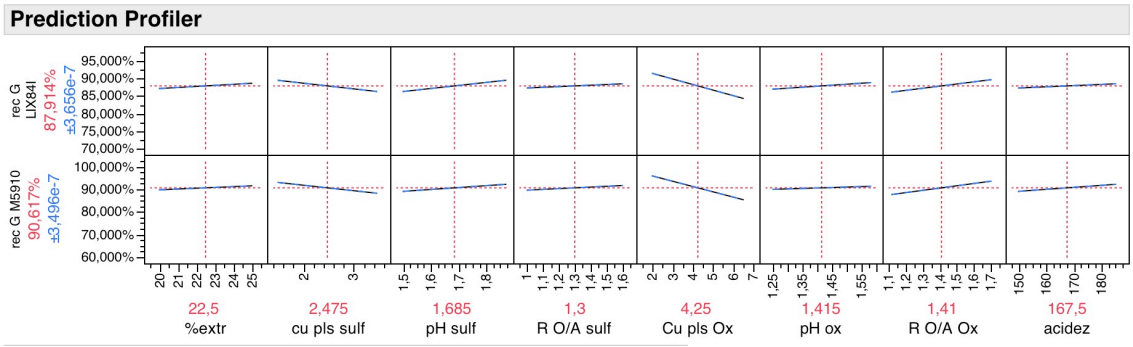


Grafico 6.5.: Recuperaciones Globales en función de las variables

Representación 2D multivariables de las recuperaciones globales en función de cada una de las variables, además muestra que, de trabajar en los valores medios de los rangos de las variables, la recuperación global del Acorga M5910 es de 90,60% versus los 87,91% del LIX 84I, una diferencia del 2,69% a favor de la Acorga M5910.

Anexo 6.5.: Código JMP sas

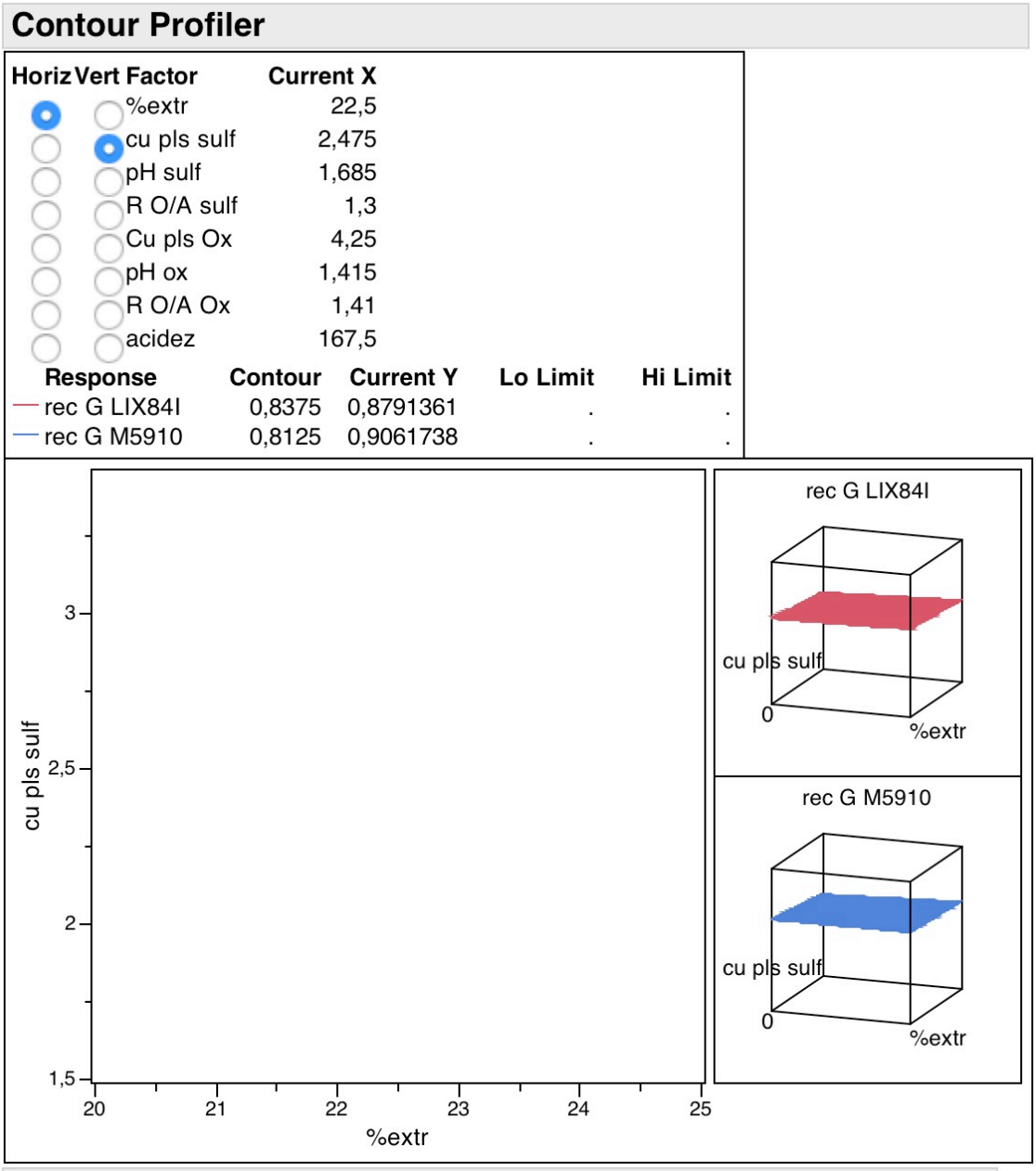


Figura 6.5.: Grafico 3D Multivariable

Gráfico de superficies, permite elegir las variables asignadas a los ejes "x" y "z" dejando al eje "y" para la representación de las recuperaciones globales.

Anexo 6.5.: Código JMP sas

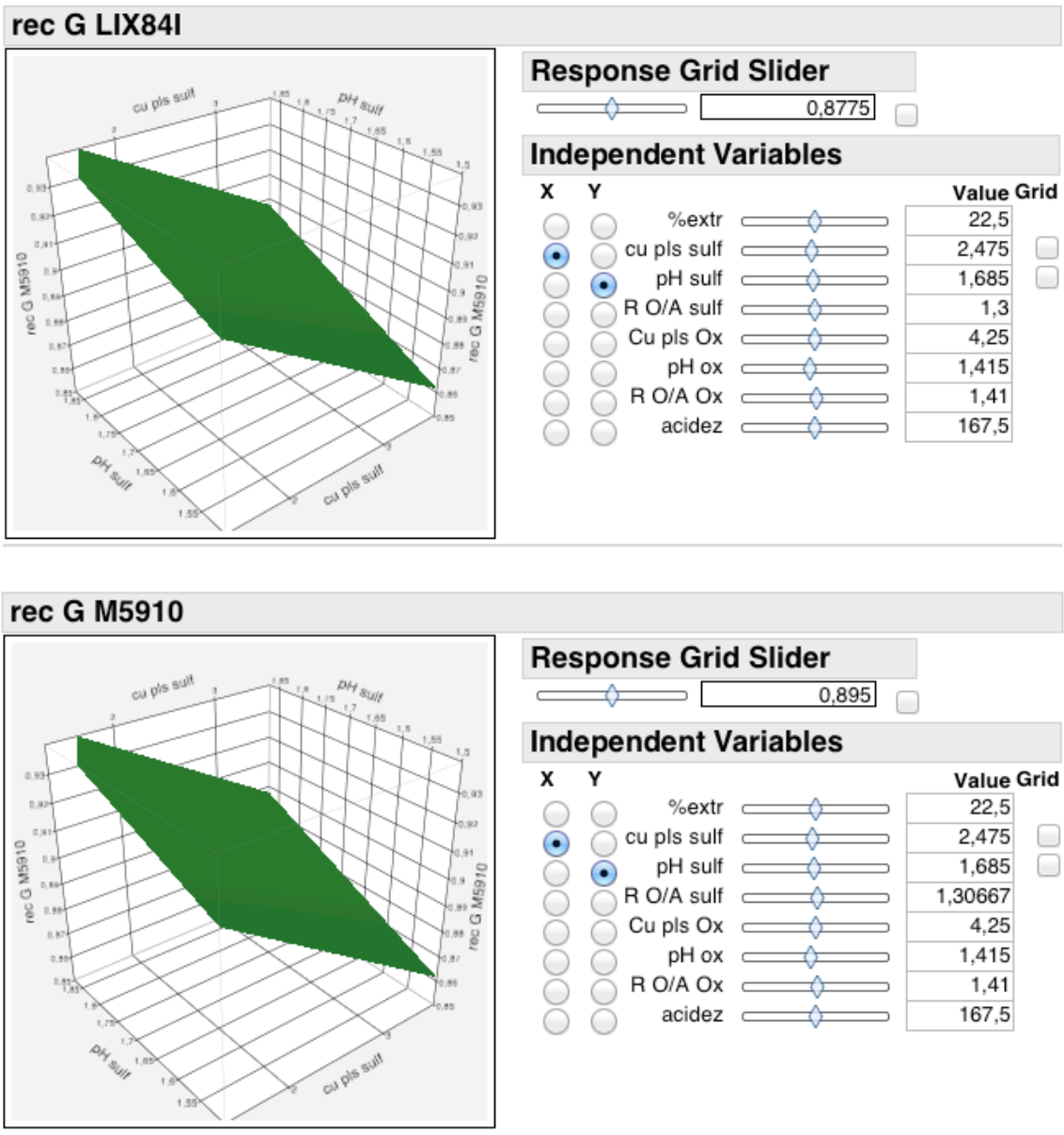


Figura 6.6.: Grafico 3D Multivariable

Se obtiene 2 gráficos de superficies cada superficie correspondiente a un agente extractante, por limitaciones de este software se deberá trabajar en otro para crear un gráfico único con ambas superficies.

Anexo 6.5.: Código JMP sas

6.10. Decimo Paso y final: Traspaso de resultados a Matlab

Spence siempre estuvo interesado en el comportamiento de la superficie de recuperaciones globales a cambios de Cu PLS sulfuro y pH PLS sulfuro como también

para Cu PLS oxido y pH PLS oxido. Para esto se obtuvo la regresión utilizada por JMP sas para poder construir los gráficos de superficies 3D en Matlab.

Grafico 6.6.: Recuperación Global vs Cu PLS sulfuro vs pH PLS sulfuro

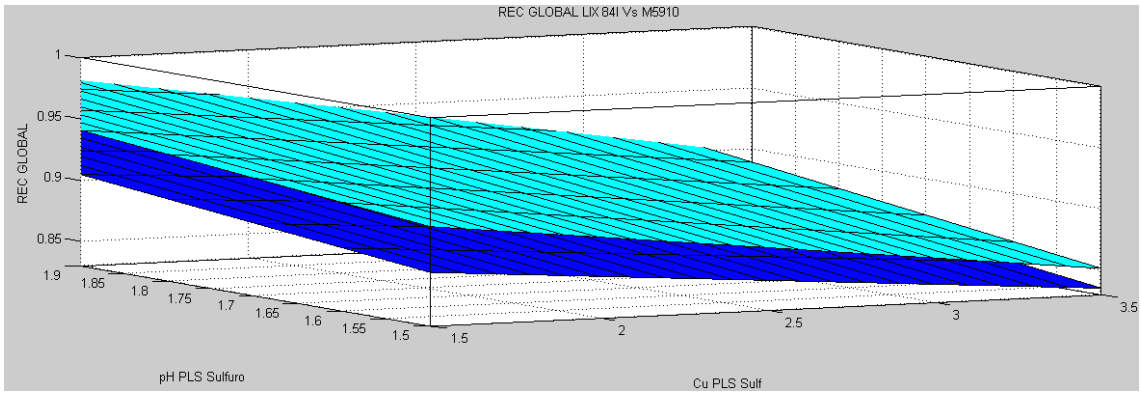


Grafico 6.7.: Recuperación Global vs Cu PLS oxido vs pH PLS oxido

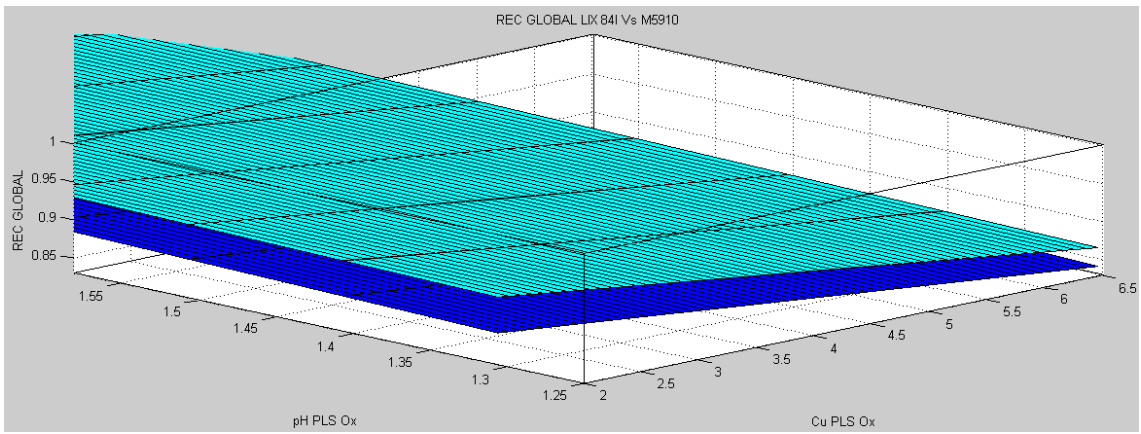
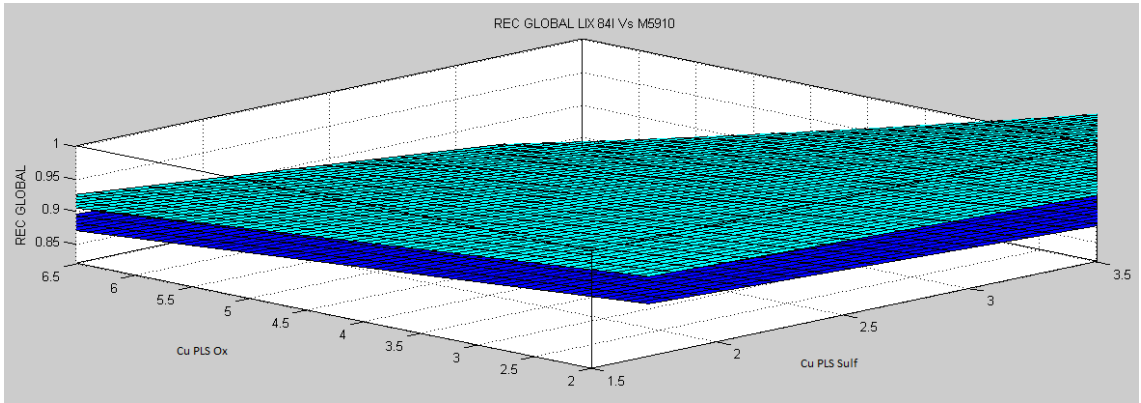


Grafico 6.8.: Recuperación Global vs Cu PLS Sulfuro vs Cu PLS oxido



En los 3 gráficos la superficie de color celeste corresponde a Acorga M5910 mientras que la superficie de color azul corresponde al LIX 84I.

Demostrando de forma clara que, en todos los rangos de trabajo de Spence, el Acorga M5910 tiene mejores rendimientos que el LIX 84I, reflejados en la recuperación global y producción.

Capítulo 7. Conclusiones

Gracias a los software Minchen y Software estadístico JMP sas además del análisis metalúrgico comparativo se da por cumplido el comprobar que el Acorga M5910 cumple de manera satisfactoria las metas de Spence ya que en todo el dominio de los rangos de operación de Spence la recuperación Global del Acorga M5910 de Cytec es mayor a la Recuperación Global de LIX 84I así como los valores de producción y de esta manera cumple de la manera mas satisfactoria las Metas de Spence. Ya que la evaluación metalúrgica y análisis por separado dieron los siguientes resultados: recuperación global "promedio" del Acorga M5910 es de 90,60% y del LIX 84I es de 87,91%, una diferencia del 2,69% a favor de la Acorga M5910, adicionalmente Spence ya con el LIX 84I cumplía con la producción de las 200.000 toneladas anuales ahora tendrá la opción de poder aumentar su producción manteniendo el Cu en PLS (Oxido y Sulfuro) y Flujo en PLS (Oxido y sulfuro) o simplemente disminuir el Cu en PLS (Oxido y Sulfuro) y Flujo en PLS (Oxido y sulfuro) y mantener la producción, disminuyendo el refino ósea las pérdidas de cobre entre otros costos operacionales.

El estudio metalúrgico ha demostrado que las iniciales afirmaciones de Cytec sobre el producto Acorga M5910 son verdaderas, ya con esto el equipo comercial de Cytec Chile Ltda., teniendo conocimiento de la no perdida de cobre como refino con un valor de mercado aproximado a los US$ 35M de dólares, gracias a los resultados la propuesta de Cytec Chile Ltda., tendrá mejores herramientas para la negociación del contrato de suministro de aditivo para la lixiviación.

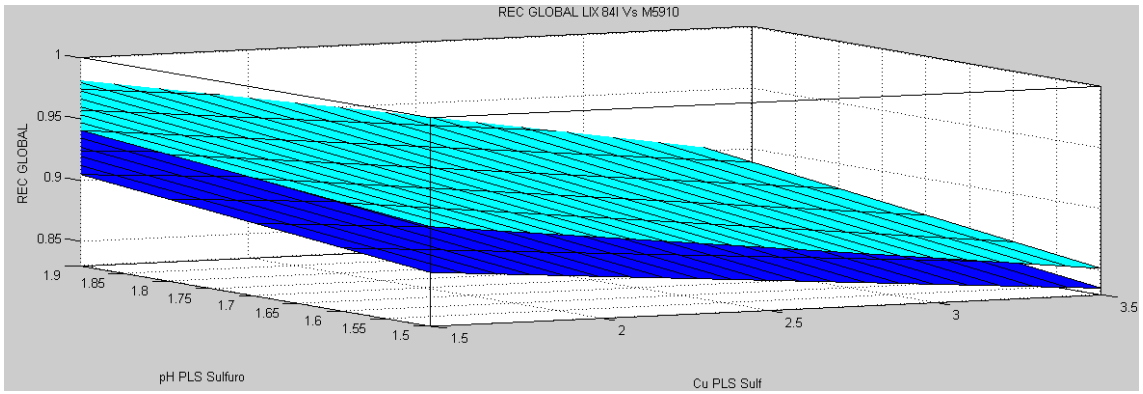
	% Exct	Cu PLs Sulf	pH PLS Sulf	R O/A Sulf	Cu PLS Oxidos	pH PLs Oxidos	R O/A Oxidos	Cu Ep	Acido EP	R O/A Stripp
Promedio	23,2	2,44	1,69	1,13	5,10	1,41	1,45	43	162	2,45
Min	20,0	1,50	1,50	1,00	2,00	1,25	1,12	-	150	-
Max	25,0	3,45	1,87	1,60	6,50	1,58	1,70		185	

Rangos de operación del sistema

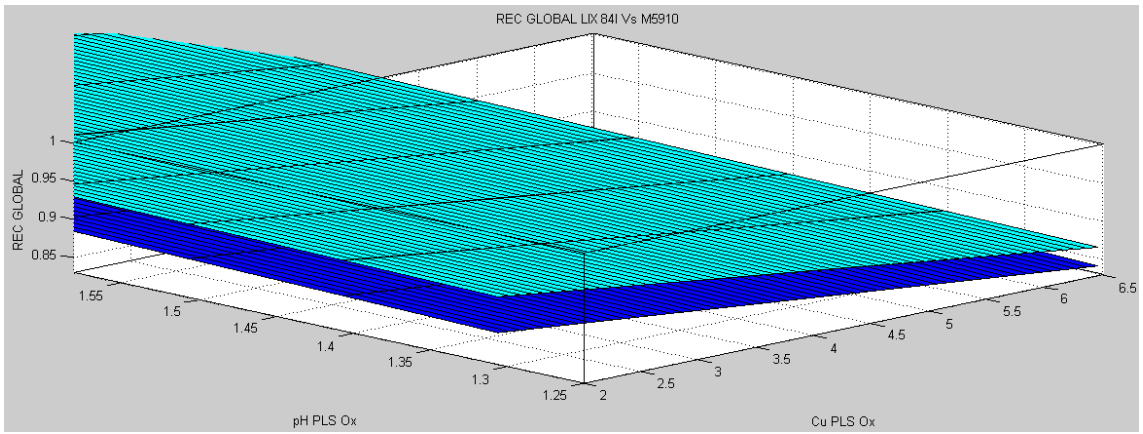
Para la obtención de esta meta se estableció los rangos de operación gracias a una base de datos suministrada por Spencer de los últimos 3 años de operación la cual paso por su respectiva limpieza explicada en metodología 5.3.3. Todo esto se utilizo para construir gráficos 2D y 3D multivariables este último de superficies que representan tanto la recuperación global como la producción a cualquier valor dentro de los rangos

de operación y así obtener las diferencias de rendimiento entre el Acorga M5910 de Cytec y el LIX 84I.

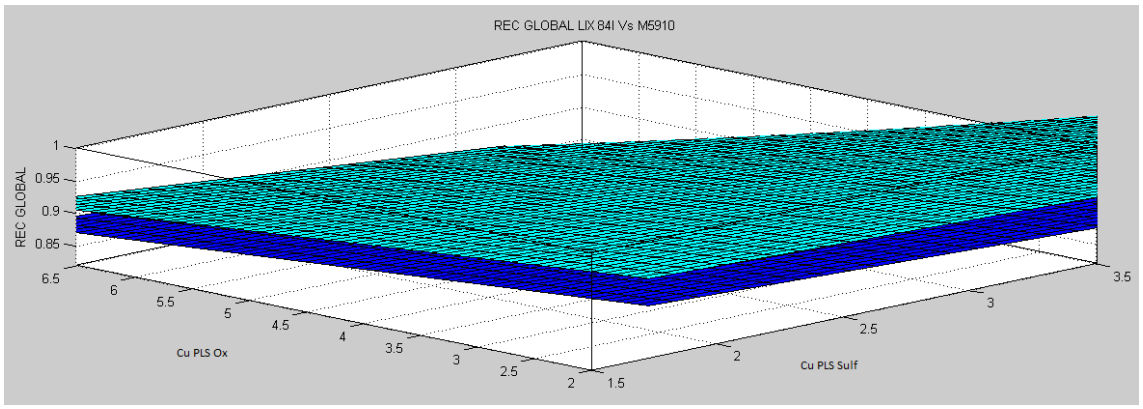
Recuperación Global vs Cu PLS sulfuro vs pH PLS sulfuro



Recuperación Global vs Cu PLS oxido vs pH PLS oxido



Recuperación Global vs Cu PLS Sulfuro vs Cu PLS oxido



En los 3 gráficos la superficie de color celeste corresponde a Acorga M5910 mientras que la superficie de color azul corresponde al LIX 84I, lo que permite evidencia de

forma clara que dentro de todo el rango de operación el Acorga M5910 tienes mejor recuperaciones y producciones que el LIX 84I.

También se debió obtener la de ambos aditivos por separado y en especifico para el análisis comparativo en detalle y una evaluación metalúrgica completa de las recuperaciones globales (%) y producciones (toneladas) de cobre del Acorga M5910 y el LIX 84I en los rangos de operación, lo cual permite obtener de manera precisa las recuperaciones y producciones a cualquier combinación de valores específicos en los factores.

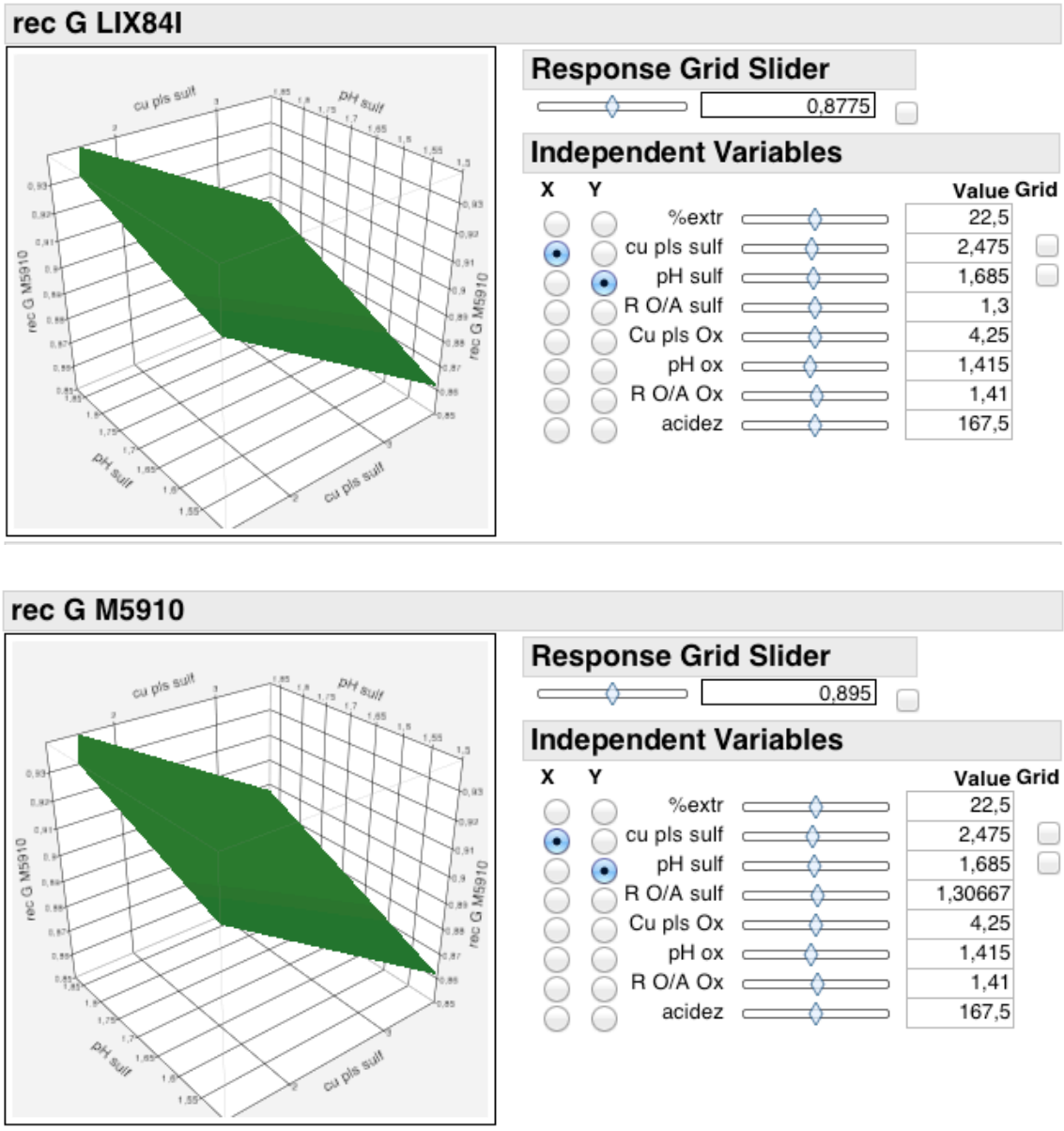


Grafico 3D Multivariable

Por lo tanto la meta como ya se mencionó ha sido cumplida.

Capítulo 8. Recomendaciones

Durante el análisis metalúrgico surgieron cierto número de hechos que podrían mejorarse para un próximo análisis metalúrgico más eficiente.

1. **Que la empresa solicitante del servicio, revise y analice toda data antes de ser enviada a Cytec**.
   Debido que durante el transcurso del análisis metalúrgico se nos fue enviada base de datos incompletas y el pedir una nueva base de datos completa esta contenía diferentes cifras en comparación con la primera enviada.

2. **Base de datos con los motivos y consecuencias de las observaciones "atípicas"**
   Debido que un sin número de observaciones sobre cantidades tenían cifras atípicas y en el peor de los casos negativas, lo que llevo a ligeros retrasos.

3. **Un resumen de toda última modificación que se esté implementando en los procesos que no esté reflejado adecuadamente en la información entregada.**
   Se tuvo ligeros retrasos ya que Spence no informo que uno de sus trenes estaba operando con 2 entradas de Cofre Sulfuro, lo que genero un sin número de revisiones debido que los valores de salida no correspondía con un sistema de entrada con Cobre Sulfuro y otra de Cobre Oxido.

4. **Falta de comunicación sobre las metas**
   Se informo que la meta de producción era producir por lo menos 200.000 toneladas anuales de cobre, debido que el producto M5910 tiene mejor recuperación global que el LIX 84I siendo que este ya cumplía la meta de 200.000 toneladas, queda la duda en que si el objetivo de este análisis metalúrgico era para disminuir las pérdidas de cobre (refino) obteniendo de igual manera la meta de producción o la de aumentar la producción manteniendo las pérdidas de cobre (refino).

5. **Falta de sinergia**
   Debido que Spence pidió un análisis metalúrgico a Cytec y a su actual proveedor cuando ya se estaban implementando los cambios necesarios para el uso del producto de Spence el Acorga M5910, debido que sabían que el trato con su actual proveedor se llevo a cabo solo con el principio de que habrían cantidades significativas de fierro, hecho que no ocurrió y característica critica que llevo entonces a la elección del LIX 84I aditivo fabricado para trabajar en tal condición.

6. **Un Análisis con todos los factores influyentes en Minchem**
   Debido que por limitaciones de tiempo con respecto a la solicitud de Spence para la presentación de resultados, se tuvo que obtener los factores más influyentes para los cálculos de las recuperaciones parciales por lo cual un número menor de

factores solo se consideraron como un valor promedio en vez de un rango, factores que para un posible futuro análisis metalúrgico podrían ser pedidos expresamente por el cliente además de las recuperaciones y producción.

Bibliografía

(1) World Metal statistics(WBMS), producción mundial, World Bureau of Metal Statistics.
(2) Minería Chilena, Edite. www.mch.cl/#
(3) Ballester A. "Hidrometalurgia de la Calcopirita", Universidad de Chile.
(4) Seward G. "Una revisión de las tecnologías de lixiviación disponibles para procesamiento de concentrados de sulfuro de cobre", Avecia Hydrometallurgy.
(5) Rauld Jaime. "El proceso cuprocloro de compañía minera michila",IIMCH.
(6) Mayhew K. "CESL Copper process" UCN.
(7) Kodorsky G. "Extracción por solventes aplicada a soluciones de lixiviación de concentrados de cobre, propiedades de los reactivos y selección de estos", Cognis Corporation.
(8) Sole K. "La extracción por solvente de cobre de alta concentración de los líquidos de lixiviación ácida a presión", ISEC, pp- 1033-1038.
(9) Domic E. "Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones", Consejo minero de Chile, Instituto de ingenieros de Minas de Chile.
(10) Rieti G, "Disolvente de extracción : Principios y aplicaciones para procesos en Metalurgia", Vol 1 , Elsevir Science Ltda.
(11) Haig P. "Diluent chemestry", Shell chemicals presentation for: WMC olympic Dam.
(12) Ritcey G. "Algunos problemas de diseño y operación encontrados en plantas de extracción por solvente", ISEC 2002, pp. 871-878
(13) Kordosky G. Solvent Extraction –Reagents and Selectivity Control", Henkel Corporation.
(14) Szymanowski J., "Hidroxioximas y cobre Hidrometalúrgico", CRC,Szymanowski J., "Hidroxioximas y cobre Hidrometalúrgico", CRC.
(15) Stepniak-Biniakiewicz,D. "The influence of the structure of oxime drivates of 2-Hydroxy-5-alkilbenzaldehyde on copper extraction from diluteacidic sulphate solutions".Hydrometallurgy, 7 (1981) pp 299-313.
(16) Simpson J. "Uso de un Modelo Químico de Extracción por Solventes de Cobre en la Obtención Matemática de Diagramas den Cabe-Thiele", Ciencia Abierta N° 7, 1999.
(17) Mejías J., "Operación de Circuitos de Extracción por Solventes y su Relación con la Selectividad Cu+2/Fe+3 de las Oximas" Reporte interno, Cytec
(18) Kordosky G, "a recuperación de cobre usando lixiviación / extracción por solventes / ElectrowinningTechnology : Cuarenta Años de Innovación , 2.2 Millones de toneladas anuales de cobre",ISEC 2002, pp. 853-862. Kordosky G
(19) Pagina Web, www.cognis.com
(20) Pagina Web, www.acorga.com
(21) Sastre A., SzymanowskJ," La discusión de los efectos físico-químicas de los modificadores de las propiedades de extracción" Hydroxyoximes.A , extracción por solventes y de intercambio iónico",Solvent Extraction and Ion Exchange", vol.22, Nº 5, pp 737-759, 2004

(22) Hurtado-Guzmán H. “la química de degradación de oxima de cobre con disolvente en plantas de extracción” Copper 2003 Vol. VI pp:719-734.
(23) Whewel, R., Foakes H., Hughes M., “Degradación en Hidroxioximas con solvente en extracción de Sistemas”, Hydrometallurgy, 7 (1981), pp. 7-26
(24) Eyzaguirre Daniel, “Efecto del Nitrato en la Extracción por Solventes de la Cia.Minera Lomas Bayas” ,Expomin, Seminario Innovación Tecnológia Minera 10-12
(25) Cheng C.,Hughes C. ” Manganeso en cobre y Extracción por Solventes”, Hydrometallurgy 58, pp. 135-150.
(26) Hughes C. “El papel de los contaminantes en fase Separación Durante cobre SX”, Alta Copper 1998
(27) Moore T. “Solvent Extraction of Copper from Concentrated Feed Solutions”, Alta Copper
(28) Connor J. “Mechanistic studies of extraction copper (II)from aqueous acid by 5-nonyl-2-hydroxybenzaldoximes in organic solvents.Theeffects of mixed solvents and modifiers”. Hydrometallurgy,26 (1991) pp 265-280
(29) Dalton R., “Advance in SX for copper by optimised use of mofiers.” Acorga.Mining Latin América, Chile
(30) Tinglar O. “Recent growth in the use of modified C9 Aldoxime copper extractants”.pp 6-8 Cytec Solutions Vol.10.
(31) Rydberg J. “Principles and Practices of Solvente Extraction”, Segunda Edición, Marcel Dekker,Inc, New York 2004.
(32) Merigold C., “Solvent Extraction Plant Operating Manual”, Henkel Corporation.
(33) Ritcey G., “Crud in Solvent Extraction Processsing –A Review of Causes andTreatment”, Hydrometallurgy, 5 (1980), pp. 97-107.
(34) Bogacki M., “Physicochemical Modification of Copper Extractants a Review”,Solven Extraction and Ion Exchange 15 (5), 1997, pp. 731-755.
(35) Kordosky G. “Equilibrium Modifiers in Copper Solvent Extraction Reagents – Friendo ir Fue?”, Hydrometallurgy 2003., Fifth International Conference, Vol.1, pp. 905-916.
(36) Bishop M. “Los avances técnicos modernos que llevan al solvente de extracción diluyentes”, Chevron Phillips,.

Gráficos

(1) 5.1 “isoterma de extracción”, Cytec. Productos químicos para minería, Capítulos 10 y 11, pp 234.
(2) 5.2. “isoterma de re-extracción”, Cytec. Productos químicos para minería, Capítulos 10 y 11, pp 235.
(3) 5.3.: Efecto del pH sobre la isoterma de extracción, Cytec. Productos químicos para minería, Capítulos 10 y 11, pp 235.
(4) 5.4.: Efecto del Cu PLS sobre la isoterma de extracción, Cytec. Productos químicos para minería, Capítulos 10 y 11, pp 236.
(5) 5.5.: Efecto de la concentración del reactivo sobre la isoterma de extracción, Cytec. Productos químicos para minería, Capítulos 10 y 11, pp 236.

(6) 5.6.: Efecto de la potencia del reactivo sobre las isotermas de extracción, Cytec. Productos químicos para minería, Capítulos 10 y 11, pp 237.
(7) 5.7.: Efecto del ácido del electrolito sobre la isoterma de re-extracción, Cytec. Productos químicos para minería, Capítulos 10 y 11, pp 237.
(8) 5.8.: Efecto del cobre del electrolito sobre la isoterma de re-extracción, Cytec. Productos químicos para minería, Capítulos 10 y 11, pp 238.
(9) 5.9.: Efecto de la concentración de extractante sobre la isoterma de re-extracción, Cytec. Productos químicos para minería, Capítulos 10 y 11, pp 238.
(10) 5.10.: Efecto de la fuerza del reactivo sobre la isoterma de re-extracción, Cytec. Productos químicos para minería, Capítulos 10 y 11, pp 239.
(11) 5.11.: Puntos de la etapa de extracción, Cytec. Productos químicos para minería, Capítulos 10 y 11, pp 248.
(12) 5.12.: Puntos de la etapa de re-extracción, Cytec. Productos químicos para minería, Capítulos 10 y 11, pp 248.
(13) 5.13.: Calculo de eficiencias de etapas con los diagramas McCabe-Thiele,
(14) 5.14.: Porcentaje de carga de Cu, Cytec. Productos químicos para minería, Capítulos 10 y 11, pp 250.
(15) 6.5.: Recuperaciones Globales en función de las variables, JMP SAS.
(16) 6.6.: Recuperación Global vs Cu PLS sulfuro vs pH PLS sulfuro, MATLAB.

Tablas

(1) 1.1. Producción Chilena de Cobre, periodo 2004-2014, World Metal statistics(WBMS), producción mundial, World Bureau of Metal Statistics.
(2) 2.1. Composición Típica de los Diluyentes usados en LIX-SX-EW, Rieti G, “Disolvente de extracción : Principios y aplicaciones para procesos en Metalurgia”, Vol 1 , Elsevir Science Ltda.
(3) 2.2. Comparación de propiedades para reactivos en base a Cetoximas, Aldoximas Modificadas, y Mezclas de Cetoxima/Aldoxima, Kordosky G, “a recuperación de cobre usando lixiviación / extracción por solventes / Electrowinning Technology : Cuarenta Años de Innovación , 2.2 Millones de toneladas anuales de cobre”,ISEC 2002, pp. 853-862. Kordosky G
(4) 2.3. Evolución de las propiedades en el tiempo, Kordosky G, “a recuperación de cobre usando lixiviación / extracción por solventes / Electrowinning Technology : Cuarenta Años de Innovación , 2.2 Millones de toneladas anuales de cobre”,ISEC 2002, pp. 853-862. Kordosky G
(5) 2.4. Reactivos Extractantes Comerciales, Sastre A., SzymanowskJ,“ La discusión de los efectos físico-químicas de los modificadores de las propiedades de extracción de la opinión "
(6) 2.5 Reposición de Reactivo Extractante y Diluyente en plantas de cobre en Chile, Dalton R., “Advance in SX for copper by optimised use of mofiers.” Acorga.Mining Latin América, Chile
(7) 2.6 Pérdida Reactivo según Modificador TM/año, Tinglar O. “Recent growth in the use of modified C9 Aldoxime copper extractants”.pp 6-8 Cytec Solutions Vol.10.

(8) 2.7. Gastos estimados por reposición de reactivo extractante, según tamaño de planta (Capacidad de Producción en Tm. cátodo Cu/año), Dalton R., "Advance in SX for copper by optimised use of mofiers." Acorga.Mining Latin América, Chile.
(9) 4.3.4.1. Comparación de propiedades para reactivos en base a cetoximas, aldoximas modificadas, y mezclas de cetoxima/aldoxima.
(10) 4.3.4.2. – Extractante de cobre ACORGA.
(11) 6.1. Muestra de datos de los Caudales de la Minera Spence Ltda. del tren "A", Base de datos de Spence Ltda.
(12) 6.2. Muestra de datos de las Concentraciones de la Minera Spence Ltda. del tren "A", Base de datos de Spence Ltda.
(13) 6.3. Rangos de operación del sistema, Base de datos de Spence Ltda.
(14) 6.4. Pilotajes con las mejores configuraciones, Minchem y Base de datos de Spence Ltda.
(15) 6.5. Rangos de operación del sistema, Minchem, Base de datos de Spence Ltda. y JMP Sas.
(16) 6.6. Muestra del diseño de experimento, MATLAB.

Figuras

(1) 2.1. Molécula de Hidroxioxima, Stepniak-Biniakiewicz,D. "The influence of the structure of oxime drivates of 2-Hydroxy-5-alkilbenzaldehyde on copper extraction from diluteacidic sulphate solutions".Hydrometallurgy, 7 (1981) pp 299-313.
(2) 2.2. Estructura Complejo Metálico-Hidroxioxima, Stepniak-Biniakiewicz,D. "The influence of the structure of oxime drivates of 2-Hydroxy-5-alkilbenzaldehyde on copper extraction from diluteacidic sulphate solutions".Hydrometallurgy, 7 (1981) pp 299-313.
(3) 2.3. Isoterma de Distribución, Simpson J. "Uso de un Modelo Químico de Extracción por Solventes de Cobre en la Obtención Matemática de Diagramas de Mc Cabe-Thiele", Ciencia Abierta N° 7, 1999.
(4) 2.4. Diagrama de Mc Cabe-Thiele, 2.3. Isoterma de Distribución, Simpson J. "Uso de un Modelo Químico de Extracción por Solventes de Cobre en la Obtención Matemática de Diagramas den Cabe-Thiele", Ciencia Abierta N° 7, 1999.
(5) 2.5. Coeficiente de Distribución D, en función del pH, Mejías J., "Operación de Circuitos de Extracción por Solventes y su Relación con la Selectividad Cu+2/Fe+3 de las Oximas" Reporte interno, Cytec.
(6) 2.6. Isoterma de Extracción en función del pH para varios metales, Kordosky G, "a recuperación de cobre usando lixiviación / extracción por solventes / Electrowinning Technology : Cuarenta Años de Innovación , 2.2 Millones de toneladas anuales de cobre",ISEC 2002, pp. 853-862. Kordosky G.
(7) 2.7 Estabilidad Química de Hidroxioximas vs Estructura, Hurtado-Guzmán H. "la química de degradación de oxima de cobre con disolvente en plantas de extracción" Copper 2003 Vol. VI pp:719-734.

(8) 2.8 Mecanismo propuesto para la Degradación Microbiológica, Hurtado-Guzmán H. "la química de degradación de oxima de cobre con disolvente en plantas de extracción" Copper 2003 Vol. VI pp:719-734.
(9) 2.9. Capacidad de carga operacional, Domic E. "Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones", Consejo minero de Chile, Instituto de ingenieros de Minas de Chile.
(10) 2.10. Comportamiento del complejo de Uranio, Rieti G, "Disolvente de extracción : Principios y aplicaciones para procesos en Metalurgia", Vol 1 , Elsevir Science Ltda.
(11) 2.11 Esquema de la adsorción de moléculas de complejo metal-hidroxioxima, en la interfase, Szymanowski J., "Hidroxioximas y cobre Hidrometalúrgico", CRC,Szymanowski J., "Hidroxioximas y cobre Hidrometalúrgico", CRC.
(12) 2.12 Tipos de Continuidad. Orgánica y Acuosa, Domic E. "Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones", Consejo minero de Chile, Instituto de ingenieros de Minas de Chile.
(13) 2.13. Mesclador-Separador (mixe settler) típico, Merigold C., "Solvent Extraction Plant Operating Manual", Henkel Corporation.
(14) 3.1 Representación de la molécula de Hidroxioxima, Sastre A., SzymanowskJ," La discusión de los efectos físico-químicas de los modificadores de las propiedades de extracción" Hydroxyoximes.A , extracción por solventes y de intercambio iónico",Solvent Extraction and Ion Exchange", vol.22, Nº 5, pp 737-759, 2004
(15) 3.2. Estructura Complejo Cobre-Hidroxioxima, Sastre A., SzymanowskJ," La discusión de los efectos físico-químicas de los modificadores de las propiedades de extracción" Hydroxyoximes.A , extracción por solventes y de intercambio iónico",Solvent Extraction and Ion Exchange", vol.22, Nº 5, pp 737-759, 2004
(16) 3.3. Estructura Auto asociación Hidroxioxima, Sastre A., SzymanowskJ," La discusión de los efectos físico-químicas de los modificadores de las propiedades de extracción" Hydroxyoximes.A , extracción por solventes y de intercambio iónico",Solvent Extraction and Ion Exchange", vol.22, Nº 5, pp 737-759, 2004
(17) 3.4. Asociación entre Aldoxima y Cetoxima, Sastre A., Szymanowsk J," La discusión de los efectos físico-químicas de los modificadores de las propiedades de extracción" Hydroxyoximes.A , extracción por solventes y de intercambio iónico",Solvent Extraction and Ion Exchange", vol.22, Nº 5, pp 737-759, 2004
(18) 3.5. Asociación de alcoholes lineales, Sastre A., Szymanowsk J," La discusión de los efectos físico-químicas de los modificadores de las propiedades de extracción" Hydroxyoximes.A , extracción por solventes y de intercambio iónico",Solvent Extraction and Ion Exchange", vol.22, Nº 5, pp 737-759, 2004
(19) 3.6 Asociación de Alcoholes Aromáticos (Fenoles.), Sastre A., Szymanowsk J," La discusión de los efectos físico-químicas de los modificadores de las propiedades de extracción" Hydroxyoximes.A , extracción por solventes y de intercambio iónico",Solvent Extraction and Ion Exchange", vol.22, Nº 5, pp 737-759, 2004
(20) 3.7. Concentración de Cobre descargado vs. Tipo y cantidad de Modificador, Connor J. "Mechanistic studies of extraction copper (II)from aqueous acid by 5-

nonyl-2-hydroxybenzaldoximes in organic solvents.Theeffects of mixed solvents and modifiers". Hydrometallurgy,26 (1991) pp 265-280
(21) 4.1. Extracción de cobre por solventes, Cytec. Productos químicos para minería, Capítulos 10 y 11.
(22) 4.2 Recuperación de metales mediante lixiviación en pilas, extracción por solventes y electro-obtención,Cytec. Productos químicos para minería, Capítulos 10 y 11.
(23) 4.3 Estructuras químicas de la hidroxioxima, Cytec. Productos químicos para minería, Capítulos 10 y 11.
(24) 5.1. Ejemplo circuito 2+2, Minchem.
(25) 6.1. Recuperación Sulfuros vs Fecha por Tren, JMP SAS.
(26) 6.2. Recuperación Óxidos vs Fecha por Tren, JMP SAS.
(27) 6.3. Recuperación Global vs Fecha por Tren, JMP SAS.
(28) 6.4. Producción vs Fecha por Tren, JMP SAS.
(29) 6.5. Grafico 3D Multivariable, JMP SAS.
(30) 6.6. Grafico 3D Multivariable, JMP SAS.

Diagramas

(1) 5.1. , Cytec. Productos químicos para minería, Capítulos 10 y 11.
(2) 5.2. , Cytec. Productos químicos para minería, Capítulos 10 y 11.
(3) 5.3. , Cytec. Productos químicos para minería, Capítulos 10 y 11.
(4) 6.1. Serie 2+2+1 en paralelo (4 etapas de extracción, 2 en paralelo y 2 en serie, seguidas por una etapa de re-extracción), Minchem.
(5) 6.2.: Configuración del sistema, con las eficiencias de etapas del LIX 84I, Minchem.
(17) 6.7.: Recuperación Global vs Cu PLS oxido vs pH PLS oxido, MATLAB.
(18) 6.8.: Recuperación Global vs Cu PLS Sulfuro vs Cu PLS oxido, MATLAB.

Definiciones

SX*: La extracción por solventes (SX), es uno de los procesos más efectivos y económicos para purificar, concentrar y separar los metales valiosos que se encuentran en las soluciones enriquecidas, provenientes de procesos de lixiviación.*

EW: *Electrowinning(electroextracción), es la electrodeposición de metales a partir de sus minerales que se han puesto en solución a través de un proceso comúnmente conocido como lixiviación.*

PLS: *También conocida por su nombre en inglés "Pregnant Leach Solution", se denomina solución rica a la fase acuosa obtenida mediante una operación unitaria anterior a la SX (lixiviación en Pila), habiéndose logrado solubilizar una especie metálica de interés para el proceso global.*

Extractante: *Es el reactivo orgánico que se combina químicamente con la especie útil a extraer. El tipo de extractante que se use depende de la especie útil que se desea recuperar y del tipo de solución acuosa en que esté disuelto. En algunos casos se adicionan otros reactivos orgánicos, junto a los extractantes, para mejorar la capacidad de transferencia de especie útil de extraer y para aumentar la capacidad de separación de fases en las dos etapas de la extracción por solventes.*

Aldoxima*: Extractantes muy* fuertes de cobre.

Cetoxima: *Extractantes moderadamente fuertes de cobre.*

Orgánico*: Liquido aceitoso, es el que transporta selectivamente al cobre desde un acuoso a otro, en un circuito cerrado. Está constituido por el reactivo extractante y el diluyente, en una proporción adecuada.*

Refino: *La solución acuosa resultante del intercambio iónico, con una menor concentración de la especie valiosa, que abandona la etapa de extracción es llamado refino Acuoso. Esta corriente es recirculada a la operación unitaria de lixiviación de la especie valiosa que antecede la SX.*

EP: *Electrolito pobre, Acuoso que proviene de la Electro-obtención (EW); debe contener una concentración adecuada de ácido para permitir la descarga del orgánico y regenerar la capacidad de carga del extractante. Su concentración de cobre debe ser mayor a 30 gpl para permitir un buen desempeño del electro-obtención (EW).*

ER: *Electrolito rico, Acuoso que proviene de la Electro-obtención (EW) que se vuelve a enriqueces con el metal valioso. Esta corriente en algunas aplicaciones de SX es llamada Solución de Avance, porque es dirigida a la siguiente operación unitaria del proceso (electro-obtención).*

Orgánico Cargado: *Es la solución orgánica que recibe la especie valiosa en la operación de intercambio de iones en líquido.*

Orgánico Descargado: *La solución orgánica resultante del intercambio iónico, con una menor concentración de la especie valiosa, que abandona la etapa de re-extracción es llamada Orgánico Descargado. Esta corriente es recirculada a la etapa de extracción.*

ANEXOS

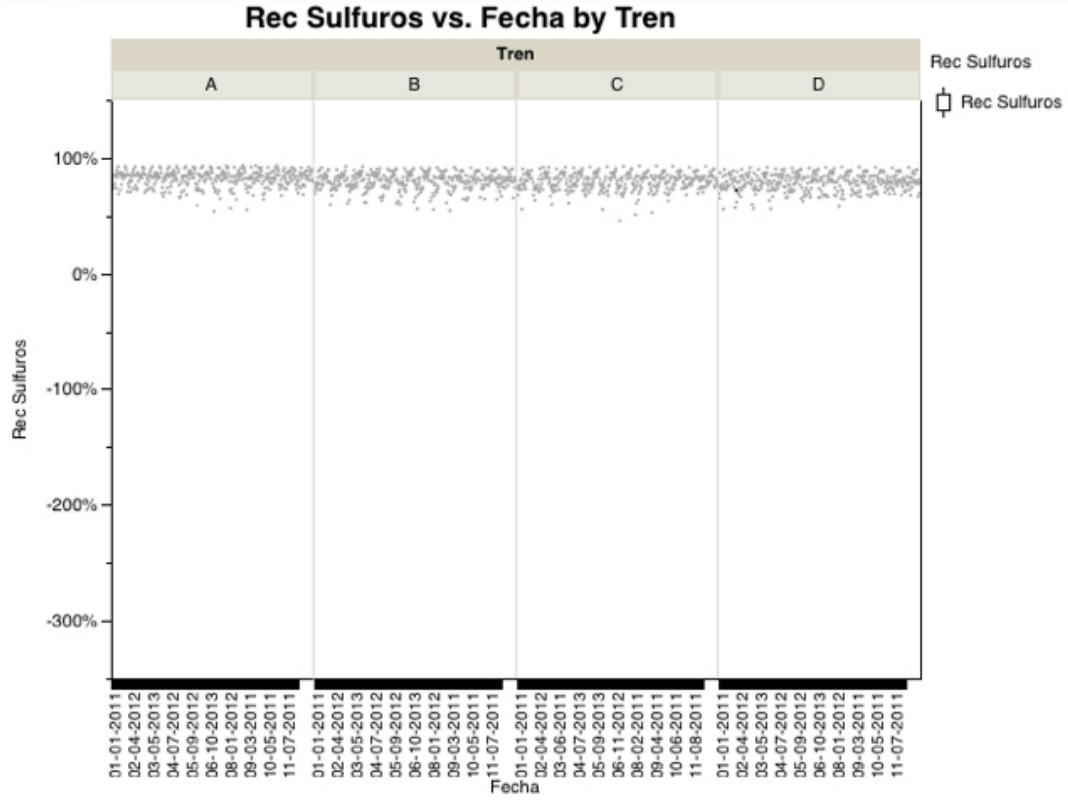
Anexo 6.1.: Código JMP sas, Series de tiempo por tren de los 4 trenes.

```
New Window( "M1 trenes ABCD: Time Series",
	V Lista Box(
		Time Series(
			Y( :Name( "% Exct" ) ),
			SendToReport(
				Dispatch(
					{},
					"Time Series Basic Diagnostics",
					OutlineBox,
					{Close( 1 )}
				)
			)
		),
		Time Series(
			Y( :Cu PLS Sulfuros ),
			SendToReport(
				Dispatch(
					{},
					"Time Series Basic Diagnostics",
					OutlineBox,
					{Close( 1 )}
				)
			)
		),
		Time Series(
			Y( :pH PLS Sulfuro ),
			SendToReport(
				Dispatch(
					{},
					"Time Series Basic Diagnostics",
					OutlineBox,
					{Close( 1 )}
				)
			)
		),
		Time Series(
			Y( :Cu PLS Oxido ),
			SendToReport(
				Dispatch(
					{},
					"Time Series Basic Diagnostics",
					OutlineBox,
					{Close( 1 )}
				)
			)
		),
		Time Series(
			Y( :pH PLS Oxido ),
			SendToReport(
				Dispatch(
					{},
					"Time Series Basic Diagnostics",
					OutlineBox,
					{Close( 1 )}
				)
			)
		),
		Time Series(
			Y( :Name( "R O/A Exct Sulf" ) ),
			SendToReport(
				Dispatch(
					{},
					"Time Series Basic Diagnostics",
					OutlineBox,
					{Close( 1 )}
				)
			)
		),
		Time Series(
			Y( :Name( "R O/A Exct Oxidos" ) ),
```

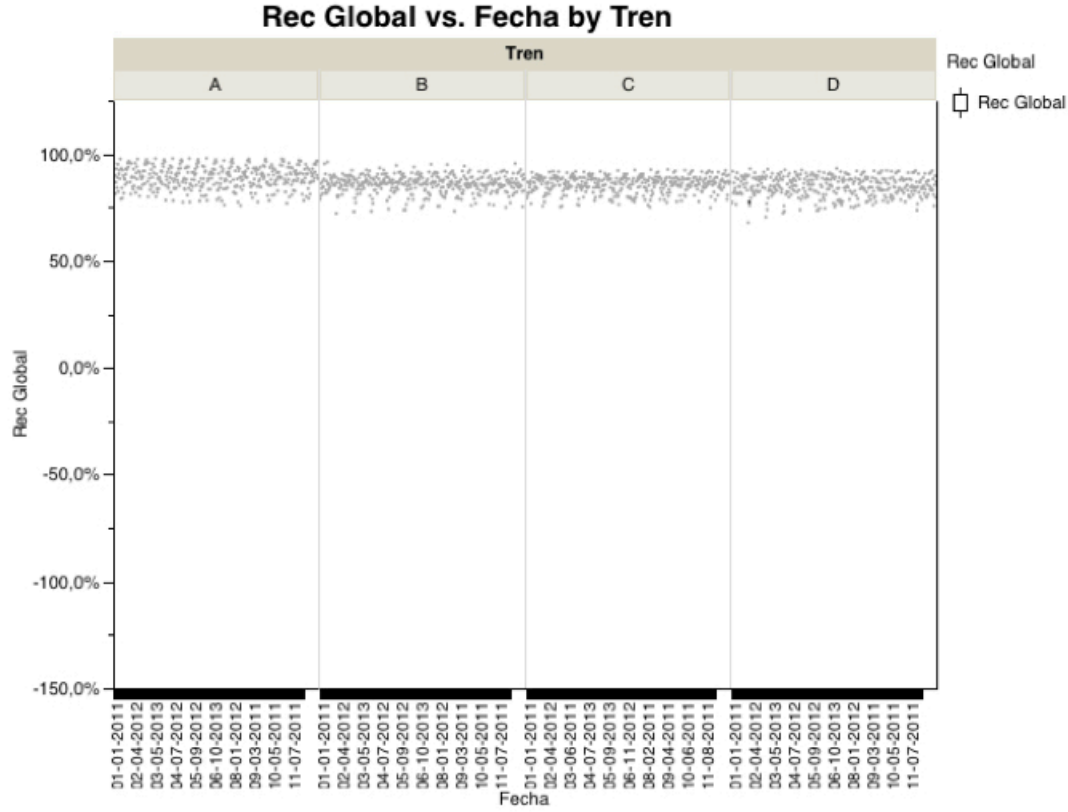
```
		SendToReport(
			Dispatch(
				{},
				"Time Series Basic Diagnostics",
				OutlineBox,
				{Close( 1 )}
			)
		)
	),
	Time Series(
		Y( :Name( "R O/A Strip" ) ),
		SendToReport(
			Dispatch(
				{},
				"Time Series Basic Diagnostics",
				OutlineBox,
				{Close( 1 )}
			)
		)
	),
	Time Series(
		Y( :Name( "H+ EP" ) ),
		SendToReport(
			Dispatch(
				{},
				"Time Series Basic Diagnostics",
				OutlineBox,
				{Close( 1 )}
			)
		)
	),
	Time Series(
		Y( :Cu EP ),
		SendToReport(
			Dispatch(
				{},
				"Time Series Basic Diagnostics",
				OutlineBox,
				{Close( 1 )}
			)
		)
	),
	Time Series(
		Y( :Flujo Organico ),
		SendToReport(
			Dispatch(
				{},
				"Time Series Basic Diagnostics",
				OutlineBox,
				{Close( 1 )}
			)
		)
	),
	Time Series(
		Y( :Flujo PLS Sulf ),
		SendToReport(
			Dispatch(
				{},
				"Time Series Basic Diagnostics",
				OutlineBox,
				{Close( 1 )}
			)
		)
	),
	Time Series(
		Y( :Flujo PLS Óxido ),
		SendToReport(
			Dispatch(
				{},
				"Time Series Basic Diagnostics",
				OutlineBox,
				{Close( 1 )}
			)
		)
	),
	Time Series(
		Y( :Flujo Electrolito ),
```

```
                        SendToReport(
                                Dispatch(
                                        {},
                                        "Time Series Basic Diagnostics",
                                        OutlineBox,
                                        {Close( 1 )}
                                )
                        )
                ),
                Time Series(
                        Y( :Refino Sulfuros ),
                        SendToReport(
                                Dispatch(
                                        {},
                                        "Time Series Basic Diagnostics",
                                        OutlineBox,
                                        {Close( 1 )}
                                )
                        )
                ),
                Time Series(
                        Y( :Refino Oxidos ),
                        SendToReport(
                                Dispatch(
                                        {},
                                        "Time Series Basic Diagnostics",
                                        OutlineBox,
                                        {Close( 1 )}
                                )
                        )
                ),
                Time Series(
                        Y( :Rec Sulfuros ),
                        SendToReport(
                                Dispatch(
                                        {},
                                        "Time Series Basic Diagnostics",
                                        OutlineBox,
                                        {Close( 1 )}
                                )
                        )
                ),
                Time Series(
                        Y( :Rec oxidos ),
                        SendToReport(
                                Dispatch(
                                        {},
                                        "Time Series Basic Diagnostics",
                                        OutlineBox,
                                        {Close( 1 )}
                                )
                        )
                ),
                Time Series(
                        Y( :Rec Global ),
                        SendToReport(
                                Dispatch(
                                        {},
                                        "Time Series Basic Diagnostics",
                                        OutlineBox,
                                        {Close( 1 )}
                                )
                        )
                ),
                Time Series(
                        Y( :Produccción ),
                        SendToReport(
                                Dispatch(
                                        {},
                                        "Time Series Basic Diagnostics",
                                        OutlineBox,
                                        {Close( 1 )}
                                )
                        )
                )
        )
);
```

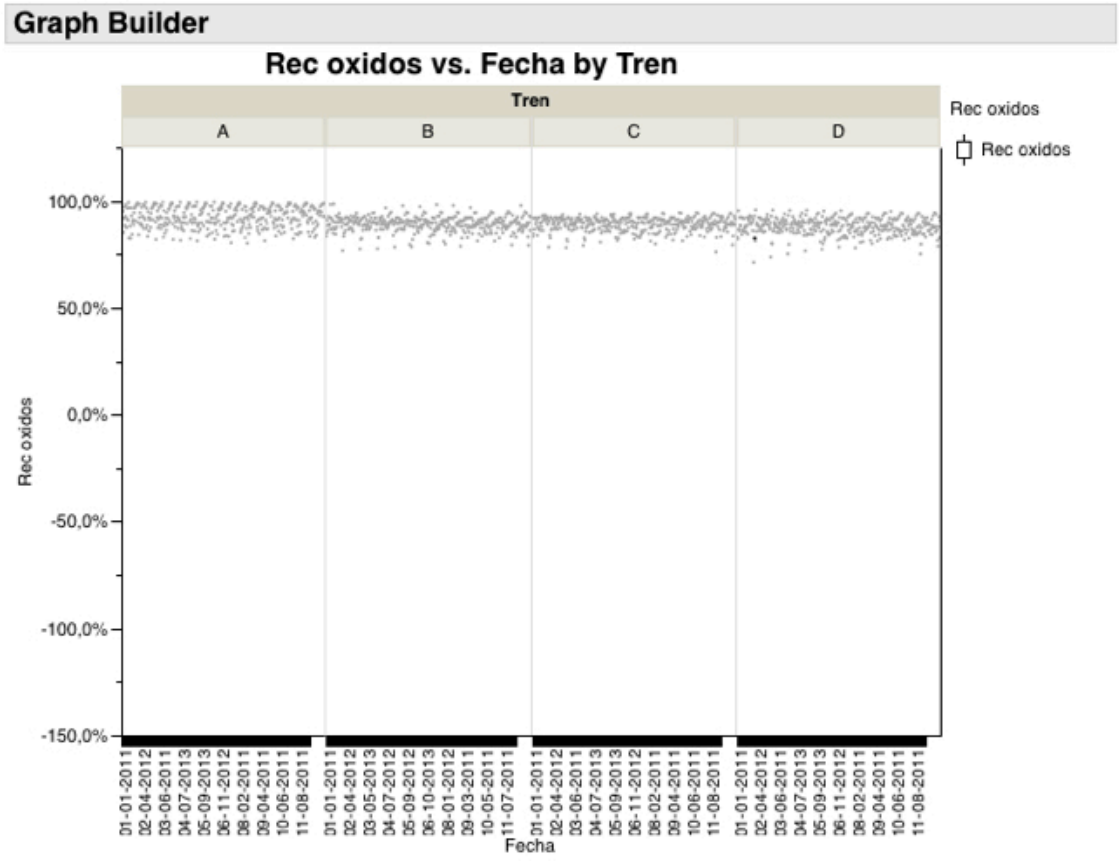
Graph Builder

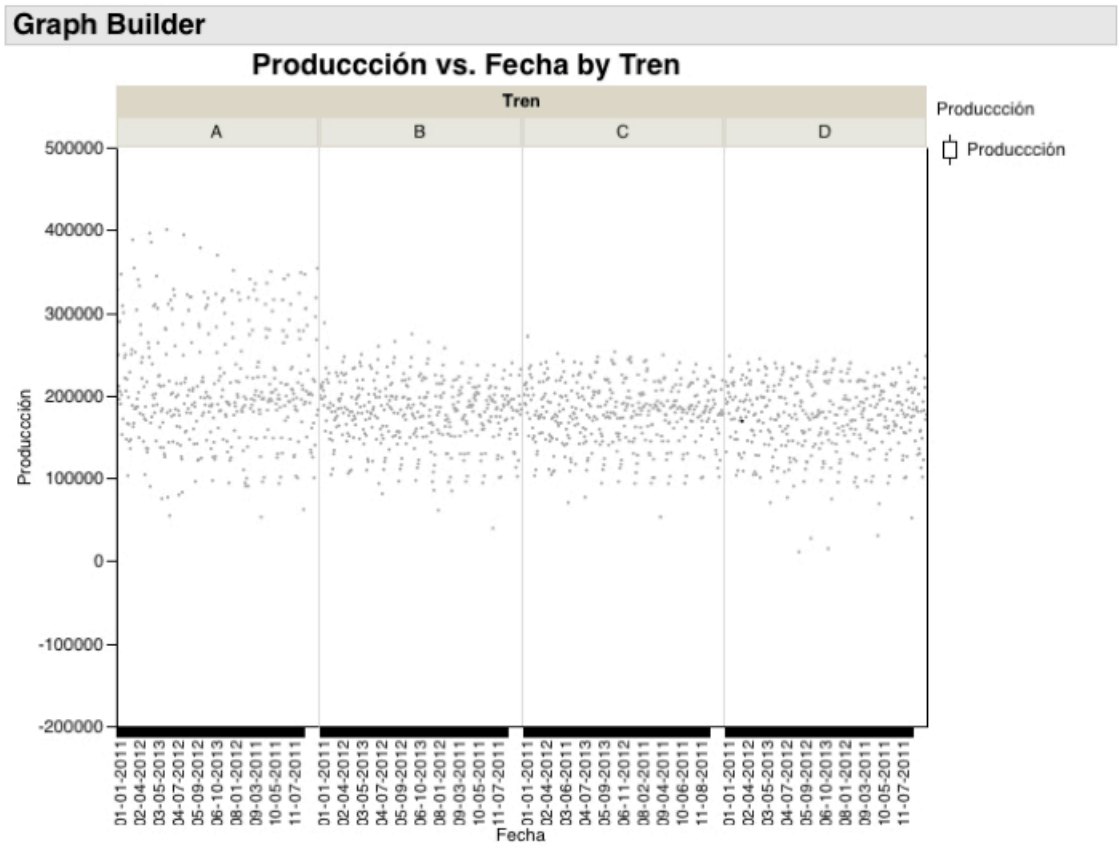


Graph Builder



z


Graph Builder
Rec oxidos vs. Fecha by Tren
Tren
A
B
C
D
Rec oxidos
Rec oxidos
100,0%
50,0%
0,0%
-50,0%
-100,0%
-150,0%
Rec oxidos
Fecha


Graph Builder
Produccción vs. Fecha by Tren
Tren
A
B
C
D
Produccción
Produccción
500000
400000
300000
200000
100000
0
-100000
-200000
Produccción
Fecha

Anexo 6.2.A.: Código JMP sas , Principales índices estadísticos aplicados a la base de datos original

```
New Window( "M1 trenes ABCD: Distribución",
	V List Box(
		Distribution(
			Continuous Distribution( Column( :Name( "% Exct" ) ) ),
			Continuous Distribution( Column( :Cu PLS Sulfuros ) ),
			Continuous Distribution( Column( :pH PLS Sulfuro ) ),
			Continuous Distribution( Column( :Cu PLS Oxido ) ),
			Continuous Distribution( Column( :pH PLS Oxido ) ),
			Continuous Distribution( Column( :Name( "R O/A Exct Sulf" ) ) ),
			Continuous Distribution( Column( :Name( "R O/A Exct Oxidos" ) ) ),
			Continuous Distribution( Column( :Name( "R O/A Strip" ) ) ),
			Continuous Distribution( Column( :Name( "H+ EP" ) ) ),
			Continuous Distribution( Column( :Cu EP ) ),
			Continuous Distribution( Column( :Flujo Organico ) ),
			Continuous Distribution( Column( :Flujo PLS Sulf ) ),
			Continuous Distribution( Column( :Flujo PLS Óxido ) ),
			Continuous Distribution( Column( :Flujo Electrolito ) ),
			Continuous Distribution( Column( :Refino Sulfuros ) ),
			Continuous Distribution( Column( :Refino Oxidos ) ),
			Continuous Distribution( Column( :Rec Sulfuros ) ),
			Continuous Distribution( Column( :Rec oxidos ) ),
			Continuous Distribution( Column( :Rec Global ) ),
			Continuous Distribution( Column( :Produccción ) ),
			Where( :Tren == "A" )
		),
		Distribution(
			Continuous Distribution( Column( :Name( "% Exct" ) ) ),
			Continuous Distribution( Column( :Cu PLS Sulfuros ) ),
			Continuous Distribution( Column( :pH PLS Sulfuro ) ),
```

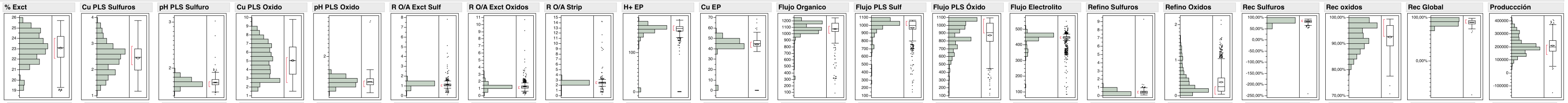
```
        Continuous Distribution( Column( :Cu PLS Oxido ) ),
        Continuous Distribution( Column( :pH PLS Oxido ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Name( "R O/A Exct Sulf" ) ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Name( "R O/A Exct Oxidos" ) ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Name( "R O/A Strip" ) ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Name( "H+ EP" ) ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Cu EP ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Flujo Organico ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Flujo PLS Sulf ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Flujo PLS Óxido ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Flujo Electrolito ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Refino Sulfuros ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Refino Oxidos ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Rec Sulfuros ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Rec oxidos ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Rec Global ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Produccción ) ),
        Where( :Tren == "B" )
),
Distribution(
        Continuous Distribution( Column( :Name( "% Exct" ) ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Cu PLS Sulfuros ) ),
        Continuous Distribution( Column( :pH PLS Sulfuro ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Cu PLS Oxido ) ),
        Continuous Distribution( Column( :pH PLS Oxido ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Name( "R O/A Exct Sulf" ) ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Name( "R O/A Exct Oxidos" ) ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Name( "R O/A Strip" ) ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Name( "H+ EP" ) ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Cu EP ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Flujo Organico ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Flujo PLS Sulf ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Flujo PLS Óxido ) ),
```

```
                Continuous Distribution( Column( :Flujo Electrolito ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Refino Sulfuros ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Refino Oxidos ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Rec Sulfuros ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Rec oxidos ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Rec Global ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Producccción ) ),
                Where( :Tren == "C" )
        ),
        Distribution(
                Continuous Distribution( Column( :Name( "% Exct" ) ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Cu PLS Sulfuros ) ),
                Continuous Distribution( Column( :pH PLS Sulfuro ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Cu PLS Oxido ) ),
                Continuous Distribution( Column( :pH PLS Oxido ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Name( "R O/A Exct Sulf" ) ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Name( "R O/A Exct Oxidos" ) ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Name( "R O/A Strip" ) ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Name( "H+ EP" ) ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Cu EP ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Flujo Organico ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Flujo PLS Sulf ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Flujo PLS Óxido ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Flujo Electrolito ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Refino Sulfuros ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Refino Oxidos ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Rec Sulfuros ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Rec oxidos ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Rec Global ) ),
                Continuous Distribution( Column( :Producccción ) ),
                Where( :Tren == "D" )
        )
)
```

```
);
```

Where(:Tren == "A")

Distributions



Quantiles	% Exct	Cu PLS Sulfuros	pH PLS Sulfuro	Cu PLS Oxido	pH PLS Oxido
100,0% maximum	25,7	3,89	3,02	9,79	2,82
99,5%	25,6795	3,79	1,97795	8,94795	1,65795
97,5%	25,4	3,61975	1,88	8,5595	1,6
90,0%	24,9	3,189	1,81	7,57	1,55
75,0% quartile	24,2	2,79	1,75	6,6	1,49
50,0% median	23,1	2,475	1,68	5,05	1,41
25,0% quartile	22,2	1,99	1,64	3,4625	1,35
10,0%	21,4	1,69	1,59	2,66	1,3
2,5%	19,5	1,4	1,55	1,96075	1,25025
0,5%	19	1,2141	1,49	1,6141	1,18205
0,0% minimum	18,9	1,18	1,42	1,5	1,17
Moments					
Mean	23,081058	2,4450481	1,6929808	5,0605096	1,4224712
Std Dev	1,4177606	0,5659982	0,0999006	1,8542501	0,1121757
Std Err Mean	0,0439629	0,0175509	0,0030978	0,0574979	0,0034784
Upper 95% Mean	23,167324	2,4794872	1,6990594	5,1733348	1,4292967
Lower 95% Mean	22,994792	2,4106089	1,6869021	4,9476845	1,4156456
N	1040	1040	1040	1040	1040

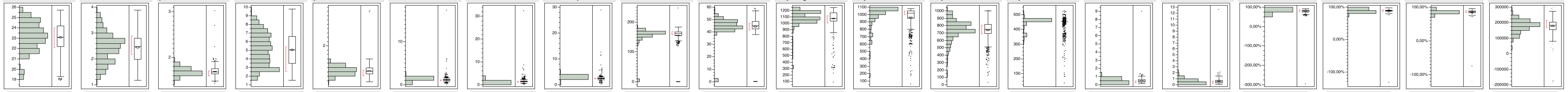
Quantiles	R O/A Exct Sulf	R O/A Exct Oxidos	R O/A Strip	H+ EP	Cu EP
100,0% maximum	7,8	10,68	14,24	184,5	68,3
99,5%	3,75805	4,556	9,20105	180,636	57,649
97,5%	1,65975	2,28975	3,17	176,8	52,9975
90,0%	1,35	1,71	2,76	171,8	50,4
75,0% quartile	1,21	1,37	2,64	166,8	48
50,0% median	1,09	1,23	2,5	161,8	44,9
25,0% quartile	1,02	1,0725	2,31	155,3	42,6
10,0%	0,98	0,98	2,221	144,35	40,9
2,5%	0,78075	0,83025	1,701	0	0
0,5%	0,33	0,33	0,7	0	0
0,0% minimum	0,08	0,09	0,19	0	0
Moments					
Mean	1,1447885	1,3138846	2,5342019	154,81962	44,094423
Std Dev	0,3726754	0,5785694	0,8364638	31,843933	8,9956394
Std Err Mean	0,0115562	0,0179407	0,0259376	0,9874384	0,2789429
Upper 95% Mean	1,1674646	1,3490887	2,5850981	156,75722	44,641779
Lower 95% Mean	1,1221124	1,2786805	2,4833058	152,88201	43,547067
N	1040	1040	1040	1040	1040

Quantiles	Flujo Organico	Flujo PLS Sulf	Flujo PLS Óxido	Flujo Electrolito	Refino Sulfuros
100,0% maximum	1245	1064	1095	550	9,27
99,5%	1240,8	1056	1080	513,565	1,05795
97,5%	1221	1050	1080	479,95	0,91
90,0%	1191	1050	1050	468	0,729
75,0% quartile	1163	1050	1026,5	453	0,56
50,0% median	1077	1000	906,5	450	0,41
25,0% quartile	1034	950	794	443	0,29
10,0%	990,1	818,4	625	366	0,18
2,5%	665,875	650,175	465,55	327,075	0,15
0,5%	314,205	273,87	231,305	126,205	0,13
0,0% minimum	88	146	107	83	0,11
Moments					
Mean	1075,0365	968,54135	873,48942	435,65385	0,4471058
Std Dev	135,84854	123,68206	174,08746	49,178892	0,342103
Std Err Mean	4,2124845	3,8352178	5,3982229	1,5249727	0,0106082
Upper 95% Mean	1083,3025	976,067	884,08208	438,64622	0,4679216
Lower 95% Mean	1066,7706	961,01569	862,89676	432,66147	0,4262899
N	1040	1040	1040	1040	1040

Quantiles	Refino Oxidos	Rec Sulfuros	Rec oxidos	Rec Global	Producción
100,0% maximum	2,12	0,9348	0,9939	0,981	406421
99,5%	1,5959	0,92815	0,99328	0,97874	387404
97,5%	1,33	0,9211	0,9911	0,9742	354121
90,0%	0,91	0,90529	0,9859	0,95956	314002
75,0% quartile	0,5	0,8701	0,96938	0,93298	248627
50,0% median	0,25	0,83855	0,9281	0,89415	200100
25,0% quartile	0,13	0,78113	0,89118	0,8531	166528
10,0%	0,09	0,72761	0,85426	0,8135	132995
2,5%	0,05	0,67016	0,82371	0,77821	99533,7
0,5%	0,04	0,55434	0,79321	0,73583	52890,4
0,0% minimum	0,04	-2,4188	0,7067	-0,7828	-153351
Moments					
Mean	0,3803365	0,8202135	0,9253455	0,8884744	210185,84
Std Dev	0,345455	0,1212683	0,0496136	0,075046	67618,66
Std Err Mean	0,0107121	0,0037604	0,0015385	0,0023271	2096,7656
Upper 95% Mean	0,4013564	0,8275922	0,9283643	0,8930407	214300,22
Lower 95% Mean	0,3593167	0,8128347	0,9223267	0,8839081	206071,47
N	1040	1040	1040	1040	1040

Where(:Tren == "B")

Distributions



Quantiles	% Exct	Cu PLS Sulfuros	pH PLS Sulfuro	Cu PLS Oxido	pH PLS Oxido
100,0% maximum	25,7	3,89	3,02	9,79	2,82
99,5%	25,68	3,786	1,97	8,948	1,658
97,5%	25,4	3,61	1,88	8,56	1,6
90,0%	24,9	3,18	1,81	7,58	1,55
75,0% quartile	24,2	2,79	1,75	6,6	1,49
50,0% median	23,1	2,48	1,68	5,05	1,41
25,0% quartile	22,2	1,99	1,64	3,46	1,35
10,0%	21,4	1,69	1,59	2,66	1,3
2,5%	19,5	1,4	1,55	1,96	1,25
0,5%	19	1,214	1,49	1,614	1,182
0,0% minimum	18,9	1,18	1,42	1,5	1,17
Moments					
Mean	23,083157	2,4447546	1,6925217	5,0616843	1,4225024
Std Dev	1,4176751	0,5648361	0,0993408	1,8558899	0,1122072
Std Err Mean	0,0439814	0,0175233	0,0030819	0,0575764	0,0034811
Upper 95% Mean	23,169459	2,4791396	1,6985691	5,1746637	1,4293331
Lower 95% Mean	22,996854	2,4103695	1,6864742	4,9487049	1,4156717
N	1039	1039	1039	1039	1039

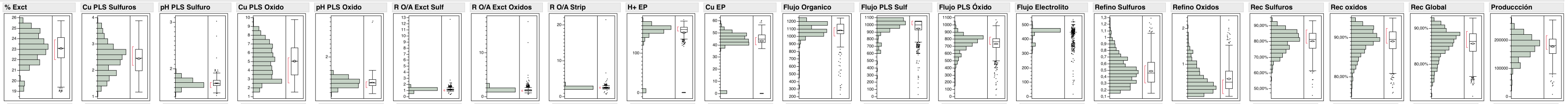
Quantiles	R O/A Exct Sulf	R O/A Exct Oxidos	R O/A Strip	H+ EP	Cu EP
100,0% maximum	17,26	32,37	28,81	246,8	58,9
99,5%	3,552	6,098	7,378	180	56,22
97,5%	1,77	2,77	3,24	177	53,3
90,0%	1,45	1,99	2,78	171,8	50,4
75,0% quartile	1,23	1,66	2,63	166,8	48,4
50,0% median	1,09	1,42	2,47	161,8	45,1
25,0% quartile	1,01	1,27	2,33	155	42,5
10,0%	0,97	1,17	2,26	144	41,1
2,5%	0,83	1,04	1,72	0	0
0,5%	0,334	0,456	0,7	0	0
0,0% minimum	0,08	0,1	0,19	0	0
Moments					
Mean	1,1728008	1,5602117	2,5488258	155,2744	44,242156
Std Dev	0,6153799	1,1089398	1,0632833	30,785797	9,0009619
Std Err Mean	0,0190913	0,0344033	0,0329869	0,9550863	0,2792423
Upper 95% Mean	1,2102627	1,6277197	2,6135544	157,14852	44,7901
Lower 95% Mean	1,1353388	1,4927038	2,4840972	153,40028	43,694212
N	1039	1039	1039	1039	1039

Quantiles	Flujo Organico	Flujo PLS Sulf	Flujo PLS Óxido	Flujo Electrolito	Refino Sulfuros
100,0% maximum	1245	1079	1000	525	8,99
99,5%	1240,8	1075,8	997	516	1,21
97,5%	1221	1062	975	480	0,97
90,0%	1191	1050	880	460	0,79
75,0% quartile	1163	1050	816	450	0,63
50,0% median	1077	1020	750	450	0,46
25,0% quartile	1034	949	694	450	0,33
10,0%	991	720	557	360	0,23
2,5%	665	600	402	320	0,19
0,5%	314,2	232	170	95,2	0,162
0,0% minimum	88	61	32	36	0,15
Moments					
Mean	1075,3157	960,9461	739,14629	434,92685	0,5012897
Std Dev	135,696	143,21826	134,97071	50,248194	0,3375114
Std Err Mean	4,2097786	4,4431465	4,1872776	1,55888	0,0104708
Upper 95% Mean	1083,5763	969,66468	747,36279	437,98577	0,5218361
Lower 95% Mean	1067,055	952,22753	730,9298	431,86794	0,4807433
N	1039	1039	1039	1039	1039

Quantiles	Refino Oxidos	Rec Sulfuros	Rec oxidos	Rec Global	Producción
100,0% maximum	12,59	0,9245	0,9876	0,9639	294588
99,5%	2,046	0,9173	0,98438	0,95868	284381
97,5%	1,54	0,9076	0,9492	0,9232	243545
90,0%	1,11	0,8826	0,9315	0,9064	223713
75,0% quartile	0,76	0,8488	0,9129	0,8848	204185
50,0% median	0,5	0,8135	0,894	0,8618	183277
25,0% quartile	0,32	0,7572	0,8699	0,8343	154692
10,0%	0,19	0,7108	0,8451	0,8005	121817
2,5%	0,13	0,6193	0,8006	0,7439	100115
0,5%	0,11	0,5613	0,76132	0,71202	30037,9
0,0% minimum	0,09	-2,956	-1,3258	-1,2069	-185177
Moments					
Mean	0,6005582	0,7960495	0,8880037	0,8533712	177900,48
Std Dev	0,5278749	0,1358463	0,0778958	0,0915251	41740,225
Std Err Mean	0,0163766	0,0042144	0,0024166	0,0028394	1295,5558
Upper 95% Mean	0,6326932	0,8043193	0,8927457	0,8589429	180442,69
Lower 95% Mean	0,5684233	0,7877797	0,8832617	0,8477995	175358,27
N	1039	1039	1039	1039	1038

Where(:Tren == "C")

Distributions



Quantiles	% Exct	Cu PLS Sulfuros	pH PLS Sulfuro	Cu PLS Oxido	pH PLS Oxido
100,0% maximum	25,7	3,89	3,02	9,79	2,82
99,5%	25,6845	3,7869	1,97	8,94845	1,65845
97,5%	25,4	3,61225	1,88	8,56	1,6
90,0%	24,9	3,189	1,81	7,57	1,55
75,0% quartile	24,125	2,79	1,75	6,5725	1,49
50,0% median	23,1	2,47	1,68	5,025	1,41
25,0% quartile	22,2	1,98	1,64	3,46	1,35
10,0%	21,4	1,681	1,59	2,651	1,3
2,5%	19,5	1,39775	1,55	1,96	1,25
0,5%	19	1,2131	1,49	1,6131	1,18155
0,0% minimum	18,9	1,18	1,42	1,5	1,17
Moments					
Mean	23,073786	2,4423301	1,6929223	5,0459417	1,4221262
Std Dev	1,4193554	0,5663646	0,0996773	1,8508869	0,1125473
Std Err Mean	0,0442255	0,0176473	0,0031058	0,0576715	0,0035068
Upper 95% Mean	23,160569	2,4769588	1,6990168	5,1591089	1,4290076
Lower 95% Mean	22,987004	2,4077014	1,6868278	4,9327746	1,4152448
N	1030	1030	1030	1030	1030

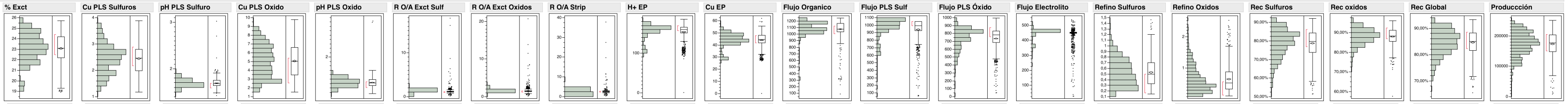
Quantiles	R O/A Exct Sulf	R O/A Exct Oxidos	R O/A Strip	H+ EP	Cu EP
100,0% maximum	12,7	17,07	21,39	184,3	60
99,5%	2,18675	3,70055	4,09405	179,754	56,5845
97,5%	1,7045	2,5645	3,14	176,568	53,6
90,0%	1,429	1,94	2,76	171,3	50,6
75,0% quartile	1,23	1,6	2,64	165,5	48,3
50,0% median	1,12	1,44	2,48	160,3	45
25,0% quartile	1,04	1,3	2,34	153,5	42
10,0%	0,98	1,22	2,27	141,03	40,3
2,5%	0,93	1,12775	2,19	0	0
0,5%	0,5417	0,87015	1,11495	0	0
0,0% minimum	0,34	0,54	0,7	0	0
Moments					
Mean	1,1736796	1,5446311	2,5261845	151,84136	43,376602
Std Dev	0,4125874	0,6930376	0,6597939	35,778751	10,506145
Std Err Mean	0,0128557	0,0215943	0,0205584	1,1148247	0,3273594
Upper 95% Mean	1,1989061	1,5870049	2,5665257	154,02895	44,01897
Lower 95% Mean	1,1484531	1,5022573	2,4858433	149,65377	42,734234
N	1030	1030	1030	1030	1030

Quantiles	Flujo Organico	Flujo PLS Sulf	Flujo PLS Óxido	Flujo Electrolito	Refino Sulfuros
100,0% maximum	1245	1051	1068	536	1,29
99,5%	1240,85	1050	996,14	520	1,13845
97,5%	1221	1050	925	480	0,95
90,0%	1191	1050	850	460	0,77
75,0% quartile	1163	1048	808	450	0,62
50,0% median	1078	1000	767	450	0,46
25,0% quartile	1035	932	683,75	450	0,32
10,0%	995	720	566,1	360	0,231
2,5%	850,475	600	438,525	320	0,18775
0,5%	341,465	267,31	175,255	113	0,16
0,0% minimum	228	27	20	16	0,15
Moments					
Mean	1082,1699	949,80971	735,62913	434,91456	0,4879903
Std Dev	114,45758	135,81213	125,60102	48,812671	0,2071021
Std Err Mean	3,5663663	4,2317496	3,9135832	1,5209466	0,0064531
Upper 95% Mean	1089,1681	958,11355	743,30864	437,89907	0,500653
Lower 95% Mean	1075,1717	941,50586	727,94961	431,93005	0,4753276
N	1030	1030	1030	1030	1030

Quantiles	Refino Oxidos	Rec Sulfuros	Rec oxidos	Rec Global	Producción
100,0% maximum	2,23	0,9305	0,9495	0,9289	271558
99,5%	1,8769	0,92647	0,94464	0,92446	252579
97,5%	1,46	0,90661	0,93932	0,9168	240225
90,0%	1,109	0,88019	0,92699	0,90259	223547
75,0% quartile	0,81	0,852	0,91398	0,8854	204101
50,0% median	0,5	0,81345	0,8947	0,8644	180997
25,0% quartile	0,32	0,75598	0,8714	0,83695	153436
10,0%	0,21	0,70804	0,8442	0,7999	122738
2,5%	0,14775	0,66001	0,81201	0,76321	100763
0,5%	0,12	0,5634	0,77961	0,74667	48977,5
0,0% minimum	0,11	0,4567	0,7587	0,7106	7548,07
Moments					
Mean	0,5950777	0,8011214	0,8899428	0,8576702	177241,08
Std Dev	0,3661198	0,06821	0,032991	0,0386856	37944,388
Std Err Mean	0,0114079	0,0021253	0,001028	0,0012054	1182,3034
Upper 95% Mean	0,617463	0,8052919	0,89196	0,8600355	179561,08
Lower 95% Mean	0,5726923	0,7969509	0,8879257	0,8553049	174921,08
N	1030	1030	1030	1030	1030

Where(:Tren == "D")

Distributions



Quantiles	% Exct	Cu PLS Sulfuros	pH PLS Sulfuro	Cu PLS Oxido	pH PLS Oxido
100,0% maximum	25,7	3,89	3,02	9,79	2,82
99,5%	25,684	3,7868	1,97	8,9484	1,6584
97,5%	25,4	3,612	1,88	8,56	1,6
90,0%	24,9	3,178	1,81	7,57	1,55
75,0% quartile	24,2	2,79	1,75	6,59	1,49
50,0% median	23,1	2,47	1,68	5,04	1,41
25,0% quartile	22,2	1,99	1,64	3,46	1,35
10,0%	21,4	1,692	1,59	2,652	1,3
2,5%	19,5	1,4	1,55	1,96	1,25
0,5%	19	1,2616	1,4916	1,6132	1,1816
0,0% minimum	18,9	1,18	1,42	1,5	1,17
Moments					
Mean	23,08128	2,4430456	1,6928516	5,0506984	1,4214743
Std Dev	1,4220144	0,5611056	0,09928	1,8535125	0,1117876
Std Err Mean	0,0442868	0,0174749	0,003092	0,0577253	0,0034815
Upper 95% Mean	23,168183	2,4773361	1,6989188	5,163971	1,4283059
Lower 95% Mean	22,994378	2,4087551	1,6867844	4,9374257	1,4146427
N	1031	1031	1031	1031	1031

Quantiles	R O/A Exct Sulf	R O/A Exct Oxidos	R O/A Strip	H+ EP	Cu EP
100,0% maximum	17,84	20,66	37,71	186	61,8
99,5%	5,5972	8,3432	11,084	179,868	55,6
97,5%	1,85	2,882	3,374	176,64	52,72
90,0%	1,49	2,08	2,798	171,68	50,28
75,0% quartile	1,24	1,59	2,64	165,9	48
50,0% median	1,12	1,4	2,48	160,5	44,6
25,0% quartile	1,04	1,28	2,33	151,3	41,8
10,0%	0,97	1,21	2,26	112,52	32,92
2,5%	0,83	1,12	1,952	101,46	27,88
0,5%	0,33	0,4464	0,7	92,96	27,3
0,0% minimum	0,08	0,1	0,19	0	0
Moments					
Mean	1,2249952	1,5863046	2,6193598	153,97585	43,907274
Std Dev	0,8348205	0,9877634	1,6102258	20,49922	6,277636
Std Err Mean	0,0259994	0,0307626	0,0501484	0,6384222	0,195509
Upper 95% Mean	1,276013	1,6466692	2,7177646	155,22861	44,290916
Lower 95% Mean	1,1739773	1,52594	2,5209551	152,72309	43,523633
N	1031	1031	1031	1031	1031

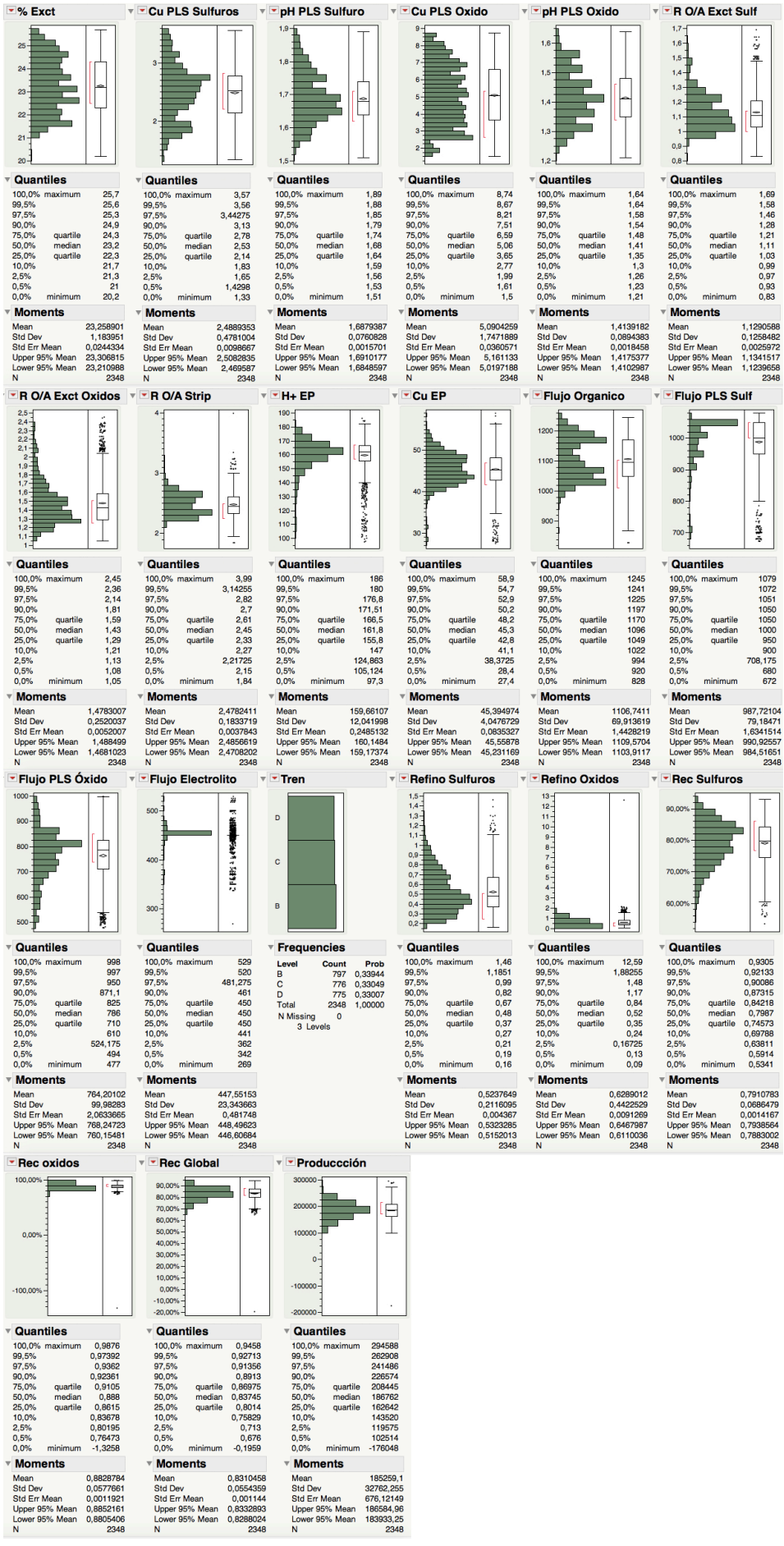
Quantiles	Flujo Organico	Flujo PLS Sulf	Flujo PLS Óxido	Flujo Electrolito	Refino Sulfuros
100,0% maximum	1245	1051	996	536	1,46
99,5%	1240,84	1050	967,92	521,68	1,3252
97,5%	1221	1050	913,8	484,8	1,05
90,0%	1191	1050	864	460	0,87
75,0% quartile	1163	1050	830	450	0,7
50,0% median	1077	995	785	450	0,5
25,0% quartile	1034	925	688	448	0,33
10,0%	991,2	700	528	357,2	0,23
2,5%	732,8	578,8	400	296	0,19
0,5%	314,16	189,8	129,76	91,64	0,16
0,0% minimum	88	56	46	27	0,15
Moments					
Mean	1076,4258	941,31911	736,34142	432,69253	0,5297866
Std Dev	133,04476	150,24485	142,38023	56,049887	0,2434628
Std Err Mean	4,1435106	4,6791855	4,4342519	1,7456027	0,0075823
Upper 95% Mean	1084,5565	950,50093	745,04261	436,11788	0,5446652
Lower 95% Mean	1068,2951	932,13728	727,64022	429,26719	0,514908
N	1031	1031	1031	1031	1031

Quantiles	Refino Oxidos	Rec Sulfuros	Rec oxidos	Rec Global	Producción
100,0% maximum	2,51	0,9214	0,9587	0,9321	251576
99,5%	2,22	0,91867	0,95622	0,92506	245267
97,5%	1,682	0,90166	0,94352	0,9183	236037
90,0%	1,27	0,87908	0,92798	0,90548	224931
75,0% quartile	0,89	0,8429	0,911	0,8815	203538
50,0% median	0,54	0,7976	0,8829	0,8499	177577
25,0% quartile	0,34	0,7372	0,8552	0,8155	147806
10,0%	0,212	0,68172	0,82734	0,77936	118037
2,5%	0,15	0,6159	0,78794	0,73818	95545,3
0,5%	0,13	0,55777	0,73724	0,70396	28439,9
0,0% minimum	0,12	0,5134	0,5761	0,6541	8012,85
Moments					
Mean	0,6554122	0,7875193	0,8790403	0,8452952	173762,33
Std Dev	0,4213301	0,075864	0,0418485	0,0479749	39990,103
Std Err Mean	0,0131218	0,0023627	0,0013033	0,0014941	1245,4411
Upper 95% Mean	0,6811607	0,7921555	0,8815978	0,848227	176206,23
Lower 95% Mean	0,6296637	0,7828831	0,8764829	0,8423633	171318,44
N	1031	1031	1031	1031	1031

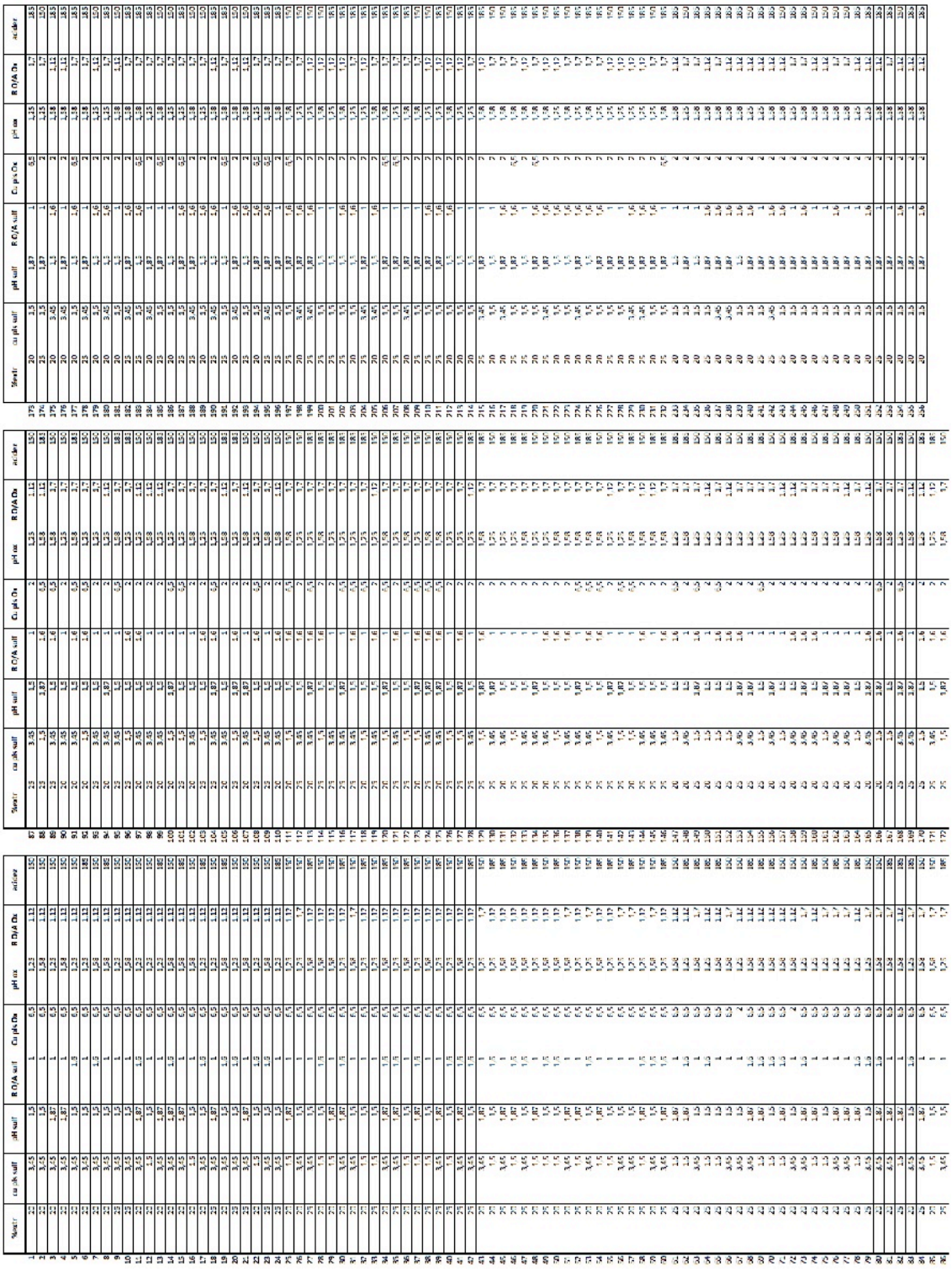
Anexo 6.2.B.: Código JMP sas – Estado de los factores luego de la limpieza.

```
Distribution(
        Continuous Distribution( Column( :Name( "% Exct" ) ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Cu PLS Sulfuros ) ),
        Continuous Distribution( Column( :pH PLS Sulfuro ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Cu PLS Oxido ) ),
        Continuous Distribution( Column( :pH PLS Oxido ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Name( "R O/A Exct Sulf" ) ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Name( "R O/A Exct Oxidos" ) ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Name( "R O/A Strip" ) ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Name( "H+ EP" ) ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Cu EP ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Flujo Organico ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Flujo PLS Sulf ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Flujo PLS Óxido ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Flujo Electrolito ) ),
        Nominal Distribution( Column( :Tren ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Refino Sulfuros ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Refino Oxidos ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Rec Sulfuros ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Rec oxidos ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Rec Global ) ),
        Continuous Distribution( Column( :Produccción ) )
);
```

% Exct	Cu PLS Sulfuros	pH PLS Sulfuro	Cu PLS Oxido	pH PLS Oxido	R O/A Exct Sulf	R O/A exct Oxidos	R O/A strip	H+ EP	Cu EP	Flujo Organico	Flujo PLS Sulf	Flujo PLS Óxido	Flujo Electrolito	Fecha	Tren	Refino Sulfuros	Refino Oxidos	Rec Sulfuros	Rec oxidos	Rec Global	Produccción
23,0	2,81	1,68	2,91	3,35	1,08	1,76	3,99	108,2	33,0	1276	991	612	269	11-07-12	C	0,34	0,44	85,18%	84,98%	83,09%	331.783,65
24,0	2,14	1,66	2,79	3,30	1,06	1,55	3,71	152,0	49,5	1287	991	720	342	05-07-12	B	0,31	0,43	86,15%	84,67%	83,09%	377.553,91
23,0	2,14	1,65	2,79	3,30	1,05	1,58	3,23	100,8	32,7	1287	991	690	337	04-07-12	C	0,31	0,33	84,92%	88,10%	86,21%	322.193,39
21,0	2,14	1,65	2,79	3,30	1,05	1,67	3,71	152,1	49,5	1287	991	637	337	03-07-12	C	0,32	0,37	84,59%	86,20%	85,22%	311.114,16
23,0	2,99	1,66	3,29	3,91	1,03	1,29	3,11	106,3	31,1	1255	1.029	820	339	01-07-12	C	0,46	0,43	81,02%	86,72%	83,58%	352.194,32
21,0	2,64	1,65	3,29	3,91	1,07	1,57	3,11	162,5	44,5	1255	1.031	677	339	30-06-12	C	0,38	0,31	84,74%	90,56%	86,82%	344.144,17
23,1	3,80	1,65	3,52	3,84	0,99	1,27	2,93	145,0	38,7	1200	1.005	790	341	01-06-12	C	0,38	0,40	78,22%	88,33%	79,89%	342.133,34
21,0	2,85	1,63	3,21	3,36	1,06	2,39	3,34	163,3	48,6	1139	674	478	341	30-05-12	D	0,61	0,57	77,76%	89,10%	83,55%	337.512,76
21,1	1,82	1,79	3,78	3,45	1,31	1,44	3,19	160,3	42,3	1289	983	757	342	31-05-12	B	0,37	0,32	86,59%	88,34%	84,70%	350.109,52
22,6	2,45	1,59	3,28	3,79	1,08	1,67	3,13	155,0	31,9	1277	991	670	342	29-05-12	C	0,34	0,37	85,14%	88,09%	86,71%	338.921,90
22,6	2,85	1,59	3,28	3,29	1,08	1,54	3,13	162,8	33,0	1277	991	720	342	28-05-12	B	0,48	0,46	81,79%	85,46%	83,77%	326.104,98
22,6	2,85	1,59	3,28	3,79	1,08	1,54	3,13	161,3	32,1	1277	991	720	342	27-05-12	C	0,36	0,29	84,97%	87,77%	85,80%	338.913,75
21,0	1,96	1,66	2,83	3,48	0,93	1,34	2,80	166,5	44,6	980	1.050	730	350	01-05-12	B	0,28	0,15	85,12%	94,33%	88,85%	312.477,75
21,0	1,96	1,66	2,83	3,48	0,93	1,34	2,80	158,3	29,8	980	1.050	730	350	30-04-12	D	0,22	0,15	85,58%	94,33%	89,15%	312.521,38
22,8	2,84	1,66	3,16	3,67	1,08	1,60	3,07	150,8	38,1	1276	993	670	350	29-04-12	C	0,36	0,37	85,58%	88,10%	87,45%	342.561,14
21,0	1,89	1,70	2,88	3,45	1,46	1,36	2,84	160,3	42,5	983	680	730	350	28-04-12	B	0,20	0,15	89,13%	94,39%	91,90%	300.568,17
22,1	1,90	1,74	2,88	3,45	1,43	1,35	2,81	158,8	42,0	986	685	730	350	27-04-12	B	0,20	0,18	89,74%	92,58%	91,20%	300.580,17
22,4	1,90	1,76	2,88	3,44	1,43	1,35	2,81	166,9	28,0	984	680	730	350	26-04-12	C	0,21	0,19	89,39%	91,45%	91,35%	300.583,31
22,6	1,94	1,71	2,87	3,46	1,46	1,36	2,84	161,2	28,1	994	686	730	350	25-04-12	L	0,20	0,16	89,62%	94,47%	91,20%	300.117,20
21,1	1,92	1,75	2,82	3,50	0,93	1,34	2,79	158,0	29,5	977	1.050	730	350	05-04-12	D	0,28	0,15	85,18%	94,27%	88,91%	312.395,39
20,2	1,88	1,80	2,80	3,51	0,93	1,34	2,80	159,8	28,9	980	1.050	730	350	29-03-12	L	0,29	0,17	84,12%	93,47%	87,60%	304.124,06
21,0	1,92	1,72	2,84	3,48	1,43	1,35	2,82	162,3	28,6	986	680	730	350	03-04-12	D	0,21	0,15	89,12%	94,19%	91,81%	300.580,38
21,0	1,77	1,66	2,53	3,45	1,44	1,35	2,80	164,1	29,1	985	680	730	350	02-04-12	L	0,22	0,16	87,72%	94,12%	91,10%	300.552,39
21,1	1,86	1,70	2,66	3,45	1,44	1,36	2,83	169,8	27,5	980	680	730	350	31-03-12	C	0,19	0,16	89,55%	93,85%	91,75%	300.574,40
21,0	1,95	1,64	2,76	3,45	1,44	1,35	2,81	169,8	43,1	984	861	730	350	30-03-12	B	0,23	0,14	88,49%	94,49%	91,60%	307.103,91
21,0	1,82	1,72	2,54	3,48	1,43	1,35	2,82	167,8	42,7	986	680	730	350	04-04-12	B	0,21	0,14	89,12%	94,33%	92,01%	300.580,17
20,9	1,98	1,59	2,60	3,51	0,93	1,34	2,80	142,3	42,9	980	1.050	730	350	28-03-12	B	0,22	0,15	84,12%	94,19%	89,01%	305.157,17
23,3	2,47	1,62	3,14	3,37	1,03	1,34	3,11	112,7	31,6	1299	1.050	820	350	01-03-12	D	0,45	0,41	81,84%	87,03%	83,99%	356.614,04
21,0	1,84	1,71	2,57	3,45	1,46	1,36	2,84	167,3	43,3	984	680	730	350	15-03-12	B	0,19	0,15	89,42%	94,39%	91,91%	300.580,17
23,3	2,47	1,62	3,14	3,37	1,03	1,61	3,11	173,8	44,5	1299	1.050	681	350	01-03-12	C	0,38	0,26	86,78%	91,73%	88,71%	347.051,40
22,1	2,34	1,65	3,46	3,37	1,03	1,53	3,07	167,7	48,6	1274	991	720	350	14-03-12	C	0,37	0,43	84,72%	86,47%	84,90%	341.593,91
21,8	1,86	1,70	2,56	3,45	1,46	1,36	2,83	162,0	41,5	990	680	730	350	12-03-12	B	0,18	0,13	90,18%	94,39%	92,33%	300.580,40
20,7	1,98	1,59	2,60	3,51	0,93	1,34	2,80	146,0	43,6	980	1.050	730	350	23-02-12	C	0,25	0,17	87,34%	93,55%	89,46%	304.167,50
21,0	1,77	1,66	2,53	3,45	1,43	1,35	2,82	170,5	43,9	985	680	730	350	01-03-12	B	0,21	0,15	88,28%	94,39%	91,47%	300.552,38
21,0	1,95	1,62	2,76	3,45	1,34	1,35	2,81	173,3	30,1	984	861	730	350	02-03-12	C	0,25	0,16	85,98%	94,07%	89,65%	305.111,36
21,1	1,92	1,75	2,82	3,50	0,93	1,34	2,79	169,0	44,5	977	1.050	730	350	05-03-12	B	0,28	0,15	84,92%	94,33%	88,81%	312.477,61
21,0	1,99	1,79	2,98	3,48	1,46	1,36	2,84	170,8	28,6	993	680	730	350	13-03-12	C	0,21	0,15	89,38%	94,27%	91,66%	300.553,45
22,3	2,34	1,66	3,46	3,37	1,08	1,53	3,07	152,8	47,6	1274	991	720	350	11-03-12	B	0,42	0,48	81,95%	85,98%	83,61%	333.113,69
20,4	1,95	1,69	2,23	3,53	0,93	1,34	2,79	152,4	30,2	976	1.050	730	350	03-03-12	C	0,22	0,13	85,56%	94,26%	89,17%	300.553,42
20,1	1,95	1,69	2,23	3,56	0,93	1,34	2,78	168,8	45,6	976	1.050	730	351	04-03-12	B	0,22	0,18	85,56%	91,72%	89,01%	312.200,36
23,0	2,28	1,68	2,67	3,30	1,08	1,58	3,07	153,8	44,3	1286	1.009	682	354	08-02-12	C	0,31	0,33	86,18%	88,06%	87,19%	332.352,36
23,0	2,28	1,68	2,67	3,30	1,09	1,55	3,07	154,3	47,5	1286	1.011	720	354	07-02-12	B	0,36	0,42	85,76%	85,20%	85,53%	333.117,31
23,0	2,28	1,68	2,67	3,30	1,09	1,58	3,06	102,7	30,5	1286	999	689	354	06-02-12	D	0,36	0,34	85,59%	88,06%	86,61%	333.211,06
23,0	2,67	1,62	3,02	3,33	1,04	1,48	3,07	162,6	48,0	1305	827	745	350	14-02-12	L	0,42	0,47	83,31%	87,10%	84,92%	341.567,35
23,3	2,29	1,65	3,56	3,37	1,08	1,53	2,98	114,3	31,4	1273	991	720	360	13-02-12	C	0,37	0,42	83,84%	87,75%	85,45%	341.511,80
22,7	2,14	1,66	3,29	3,40	1,07	1,51	2,94	90,0	31,7	1260	991	720	360	10-02-12	L	0,45	0,36	79,26%	89,58%	83,17%	332.173,31
23,3	2,18	1,68	3,44	3,48	1,07	1,48	2,96	166,0	49,4	1267	991	720	360	14-01-12	B	0,36	0,38	83,53%	88,43%	85,81%	342.561,71
22,7	2,19	1,67	3,03	3,41	1,03	1,44	2,88	150,3	48,0	1235	991	720	360	11-01-12	C	0,40	0,40	81,40%	88,58%	85,17%	338.178,89
23,3	2,18	1,68	3,44	3,48	1,07	1,53	2,96	113,8	32,1	1267	991	720	360	14-01-12	C	0,31	0,32	85,99%	90,77%	87,95%	341.594,90
22,1	2,29	1,65	3,46	3,42	1,03	1,57	2,98	87,15	48,5	1273	991	717	360	15-01-12	B	0,36	0,44	84,14%	85,49%	84,90%	347.567,47
22,3	2,24	1,69	3,39	3,40	1,08	1,49	2,97	171,5	48,8	1270	991	720	360	14-01-12	B	0,35	0,37	84,18%	88,58%	86,25%	341.594,11
22,1	2,24	1,69	3,39	3,40	1,08	1,53	2,97	87,15	31,2	1270	991	720	360	15-01-12	L	0,31	0,33	84,72%	88,06%	86,45%	347.572,90
22,7	2,19	1,67	3,03	3,41	1,03	1,48	2,88	150,8	49,6	1235	991	720	360	11-01-12	D	0,48	0,40	80,32%	88,58%	83,02%	338.188,40
22,7	2,19	1,67	3,03	3,41	1,04	1,56	2,88	155,0	30,2	1235	991	691	360	11-01-12	C	0,40	0,37	80,47%	87,21%	83,62%	333.143,39
22,7	2,14	1,66	3,29	3,40	1,07	1,47	2,91	146,7	48,4	1260	991	720	360	21-12-11	B	0,42	0,40	80,48%	87,79%	83,55%	338.164,39
22,6	2,15	1,65	3,60	3,41	1,07	1,52	2,96	162,7	31,4	1264	991	720	360	19-12-11	C	0,36	0,34	85,10%	89,09%	86,73%	337.647,40
22,6	2,15	1,66	3,40	3,41	1,07	1,48	2,96	150,8	47,5	1264	991	720	360	21-12-11	B	0,38	0,42	82,14%	87,36%	84,22%	338.188,16
22,3	2,37	1,65	3,52	3,36	1,08	1,60	2,96	155,0	38,2	1275	991	674	362	15-12-11	C	0,35	0,40	84,87%	88,47%	86,41%	341.553,96
22,3	2,32	1,65	3,52	3,36	1,08	1,53	2,96	168,8	47,0	1275	991	720	362	21-12-11	B	0,41	0,47	82,31%	86,73%	84,18%	344.104,91
22,3	2,37	1,65	3,52	3,36	1,08	1,53	2,96	166,3	30,5	1275	991	720	362	15-12-11	D	0,40	0,38	82,62%	87,72%	83,98%	347.561,16
23,0	2,45	1,70	3,08	3,32	1,08	1,58	3,00	107,3	32,9	1289	1.010	690	363	09-12-11	B	0,38	0,34	86,18%	88,97%	87,45%	344.108,68
23,0	2,45	1,70	3,08	3,32	1,08	1,56	3,00	158,8	30,5	1289	1.040	720	363	03-12-11	B	0,32	0,39	86,92%	87,16%	87,05%	345.613,91


% Exct
Quantiles
100,0% maximum 25,7
99,5% 25,6
97,5% 25,3
90,0% 24,9
75,0% quartile 24,3
50,0% median 23,2
25,0% quartile 22,3
10,0% 21,7
2,5% 21,3
0,5% 21
0,0% minimum 20,2
Moments
Mean 23,258901
Std Dev 1,183951
Std Err Mean 0,0244334
Upper 95% Mean 23,306815
Lower 95% Mean 23,210988
N 2348
Cu PLS Sulfuros
Quantiles
100,0% maximum 3,57
99,5% 3,56
97,5% 3,44275
90,0% 3,13
75,0% quartile 2,78
50,0% median 2,53
25,0% quartile 2,14
10,0% 1,83
2,5% 1,65
0,5% 1,4298
0,0% minimum 1,33
Moments
Mean 2,4899353
Std Dev 0,4781004
Std Err Mean 0,0098667
Upper 95% Mean 2,5082835
Lower 95% Mean 2,469587
N 2348
pH PLS Sulfuro
Quantiles
100,0% maximum 1,89
99,5% 1,88
97,5% 1,85
90,0% 1,79
75,0% quartile 1,74
50,0% median 1,68
25,0% quartile 1,64
10,0% 1,59
2,5% 1,56
0,5% 1,53
0,0% minimum 1,51
Moments
Mean 1,6879387
Std Dev 0,0760828
Std Err Mean 0,0015701
Upper 95% Mean 1,6910177
Lower 95% Mean 1,6848597
N 2348
Cu PLS Oxido
Quantiles
100,0% maximum 8,74
99,5% 8,67
97,5% 8,21
90,0% 7,51
75,0% quartile 6,59
50,0% median 5,06
25,0% quartile 3,65
10,0% 2,77
2,5% 1,99
0,5% 1,61
0,0% minimum 1,5
Moments
Mean 5,0904259
Std Dev 1,7471889
Std Err Mean 0,0360571
Upper 95% Mean 5,161133
Lower 95% Mean 5,0197188
N 2348
pH PLS Oxido
Quantiles
100,0% maximum 1,64
99,5% 1,64
97,5% 1,58
90,0% 1,54
75,0% quartile 1,48
50,0% median 1,41
25,0% quartile 1,35
10,0% 1,3
2,5% 1,26
0,5% 1,23
0,0% minimum 1,21
Moments
Mean 1,4139182
Std Dev 0,0894383
Std Err Mean 0,0018458
Upper 95% Mean 1,4175377
Lower 95% Mean 1,4102987
N 2348
R O/A Exct Sulf
Quantiles
100,0% maximum 1,69
99,5% 1,58
97,5% 1,46
90,0% 1,28
75,0% quartile 1,21
50,0% median 1,11
25,0% quartile 1,03
10,0% 0,99
2,5% 0,97
0,5% 0,93
0,0% minimum 0,83
Moments
Mean 1,1290588
Std Dev 0,1258482
Std Err Mean 0,0025972
Upper 95% Mean 1,1341517
Lower 95% Mean 1,1239658
N 2348
R O/A Exct Oxidos
Quantiles
100,0% maximum 2,45
99,5% 2,36
97,5% 2,14
90,0% 1,81
75,0% quartile 1,59
50,0% median 1,43
25,0% quartile 1,29
10,0% 1,21
2,5% 1,13
0,5% 1,08
0,0% minimum 1,05
Moments
Mean 1,4783007
Std Dev 0,2520037
Std Err Mean 0,0052007
Upper 95% Mean 1,488499
Lower 95% Mean 1,4681023
N 2348
R O/A Strip
Quantiles
100,0% maximum 3,99
99,5% 3,14255
97,5% 2,82
90,0% 2,7
75,0% quartile 2,61
50,0% median 2,45
25,0% quartile 2,33
10,0% 2,27
2,5% 2,21725
0,5% 2,15
0,0% minimum 1,84
Moments
Mean 2,4782411
Std Dev 0,1833719
Std Err Mean 0,0037843
Upper 95% Mean 2,4856619
Lower 95% Mean 2,4708202
N 2348
H+ EP
Quantiles
100,0% maximum 186
99,5% 180
97,5% 176,8
90,0% 171,51
75,0% quartile 166,5
50,0% median 161,8
25,0% quartile 155,8
10,0% 147
2,5% 124,863
0,5% 105,124
0,0% minimum 97,3
Moments
Mean 159,66107
Std Dev 12,041998
Std Err Mean 0,2485132
Upper 95% Mean 160,1484
Lower 95% Mean 159,17374
N 2348
Cu EP
Quantiles
100,0% maximum 58,9
99,5% 54,7
97,5% 52,9
90,0% 50,2
75,0% quartile 48,2
50,0% median 45,3
25,0% quartile 42,8
10,0% 41,1
2,5% 38,3725
0,5% 28,4
0,0% minimum 27,4
Moments
Mean 45,394974
Std Dev 4,0476729
Std Err Mean 0,0835327
Upper 95% Mean 45,55878
Lower 95% Mean 45,231169
N 2348
Flujo Organico
Quantiles
100,0% maximum 1245
99,5% 1241
97,5% 1225
90,0% 1197
75,0% quartile 1170
50,0% median 1096
25,0% quartile 1049
10,0% 1022
2,5% 994
0,5% 920
0,0% minimum 828
Moments
Mean 1106,7411
Std Dev 69,913619
Std Err Mean 1,4428219
Upper 95% Mean 1109,5704
Lower 95% Mean 1103,9117
N 2348
Flujo PLS Sulf
Quantiles
100,0% maximum 1079
99,5% 1072
97,5% 1051
90,0% 1050
75,0% quartile 1050
50,0% median 1000
25,0% quartile 950
10,0% 900
2,5% 708,175
0,5% 680
0,0% minimum 672
Moments
Mean 987,72104
Std Dev 79,18471
Std Err Mean 1,6341514
Upper 95% Mean 990,92557
Lower 95% Mean 984,51651
N 2348
Flujo PLS Óxido
Quantiles
100,0% maximum 998
99,5% 997
97,5% 950
90,0% 871,1
75,0% quartile 825
50,0% median 786
25,0% quartile 710
10,0% 610
2,5% 524,175
0,5% 494
0,0% minimum 477
Moments
Mean 764,20102
Std Dev 99,98283
Std Err Mean 2,0633665
Upper 95% Mean 768,24723
Lower 95% Mean 760,15481
N 2348
Flujo Electrolito
Quantiles
100,0% maximum 529
99,5% 520
97,5% 481,275
90,0% 461
75,0% quartile 450
50,0% median 450
25,0% quartile 450
10,0% 441
2,5% 362
0,5% 342
0,0% minimum 269
Moments
Mean 447,55153
Std Dev 23,343663
Std Err Mean 0,481748
Upper 95% Mean 448,49623
Lower 95% Mean 446,60684
N 2348
Tren
D
C
B
Frequencies
Level Count Prob
B 797 0,33944
C 776 0,33049
D 775 0,33007
Total 2348 1,00000
N Missing 0
3 Levels
Refino Sulfuros
Quantiles
100,0% maximum 1,46
99,5% 1,1851
97,5% 0,99
90,0% 0,82
75,0% quartile 0,67
50,0% median 0,48
25,0% quartile 0,37
10,0% 0,27
2,5% 0,21
0,5% 0,19
0,0% minimum 0,16
Moments
Mean 0,5237649
Std Dev 0,2116095
Std Err Mean 0,004367
Upper 95% Mean 0,5323285
Lower 95% Mean 0,5152013
N 2348
Refino Oxidos
Quantiles
100,0% maximum 12,59
99,5% 1,88255
97,5% 1,48
90,0% 1,17
75,0% quartile 0,84
50,0% median 0,52
25,0% quartile 0,35
10,0% 0,24
2,5% 0,16725
0,5% 0,13
0,0% minimum 0,09
Moments
Mean 0,6289012
Std Dev 0,4422529
Std Err Mean 0,0091269
Upper 95% Mean 0,6467987
Lower 95% Mean 0,6110036
N 2348
Rec Sulfuros
Quantiles
100,0% maximum 0,9305
99,5% 0,92133
97,5% 0,90086
90,0% 0,87315
75,0% quartile 0,84218
50,0% median 0,7987
25,0% quartile 0,74573
10,0% 0,69788
2,5% 0,63811
0,5% 0,5914
0,0% minimum 0,5341
Moments
Mean 0,7910783
Std Dev 0,0686479
Std Err Mean 0,0014167
Upper 95% Mean 0,7938564
Lower 95% Mean 0,7883002
N 2348
Rec oxidos
Quantiles
100,0% maximum 0,9876
99,5% 0,97392
97,5% 0,9362
90,0% 0,92361
75,0% quartile 0,9105
50,0% median 0,888
25,0% quartile 0,8615
10,0% 0,83678
2,5% 0,80195
0,5% 0,76473
0,0% minimum -1,3258
Moments
Mean 0,8828784
Std Dev 0,0577661
Std Err Mean 0,0011921
Upper 95% Mean 0,8852161
Lower 95% Mean 0,8805406
N 2348
Rec Global
Quantiles
100,0% maximum 0,9458
99,5% 0,92713
97,5% 0,91356
90,0% 0,8913
75,0% quartile 0,86975
50,0% median 0,83745
25,0% quartile 0,8014
10,0% 0,75829
2,5% 0,713
0,5% 0,676
0,0% minimum -0,1959
Moments
Mean 0,8310458
Std Dev 0,0554359
Std Err Mean 0,001144
Upper 95% Mean 0,8332893
Lower 95% Mean 0,8288024
N 2348
Produccción
Quantiles
100,0% maximum 294588
99,5% 262908
97,5% 241486
90,0% 226574
75,0% quartile 208445
50,0% median 186762
25,0% quartile 162642
10,0% 143520
2,5% 119575
0,5% 102514
0,0% minimum -176048
Moments
Mean 185259,1
Std Dev 32762,255
Std Err Mean 676,12149
Upper 95% Mean 186584,96
Lower 95% Mean 183933,25
N 2348

Anexo 6.4.: Diseño de Experimento



Anexo 6.5.: Código JMP sas

```
Fit Model(
	Y( :rec G LIX84I, :rec G M5910 ),
	Effects(
		:Name( "%extr" ),
		:cu pls sulf,
		:pH sulf,
		:Name( "R O/A sulf" ),
		:Cu pls Ox,
		:pH ox,
		:Name( "R O/A Ox" ),
		:acidez,
		:Name( "%extr" ) * :cu pls sulf,
		:Name( "%extr" ) * :pH sulf,
		:Name( "%extr" ) * :Name( "R O/A sulf" ),
		:Name( "%extr" ) * :Cu pls Ox,
		:Name( "%extr" ) * :pH ox,
		:Name( "%extr" ) * :Name( "R O/A Ox" ),
		:Name( "%extr" ) * :acidez,
		:cu pls sulf * :pH sulf,
		:cu pls sulf * :Name( "R O/A sulf" ),
		:cu pls sulf * :Cu pls Ox,
		:cu pls sulf * :pH ox,
		:cu pls sulf * :Name( "R O/A Ox" ),
		:cu pls sulf * :acidez,
		:pH sulf * :Name( "R O/A sulf" ),
		:pH sulf * :Cu pls Ox,
		:pH sulf * :pH ox,
		:pH sulf * :Name( "R O/A Ox" ),
		:pH sulf * :acidez,
		:Name( "R O/A sulf" ) * :Cu pls Ox,
		:Name( "R O/A sulf" ) * :pH ox,
		:Name( "R O/A sulf" ) * :Name( "R O/A Ox" ),
		:Name( "R O/A sulf" ) * :acidez,
		:Cu pls Ox * :pH ox,
		:Cu pls Ox * :Name( "R O/A Ox" ),
		:Cu pls Ox * :acidez,
		:pH ox * :Name( "R O/A Ox" ),
		:pH ox * :acidez,
		:Name( "R O/A Ox" ) * :acidez
	),
	Personality( Standard Least Squares ),
	Emphasis( Minimal Report ),
	Run(
		Profiler(
			1,
			Confidence Intervals( 1 ),
			Term Value(
				Name( "%extr" )(22.5),
				cu pls sulf( 2.475 ),
				pH sulf( 1.685 ),
				Name( "R O/A sulf" )(1.3),
				Cu pls Ox( 4.25 ),
				pH ox( 1.415 ),
				Name( "R O/A Ox" )(1.41),
				acidez( 167.5 )
			)
		),
		Contour Profiler(
			1,
			Term Value(
				Name( "%extr" )(22.5),
				cu pls sulf( 2.475 ),
				pH sulf( 1.685 ),
				Name( "R O/A sulf" )(1.3),
				Cu pls Ox( 4.25 ),
				pH ox( 1.415 ),
				Name( "R O/A Ox" )(1.41),
				acidez( 167.5 )
			),
			Contour Value(
				rec G LIX84I( 0.8375, Min( 0.7 ), Max( 0.975 ) ),
				rec G M5910( 0.8125, Min( 0.6 ), Max( 1.025 ) )
			),
```

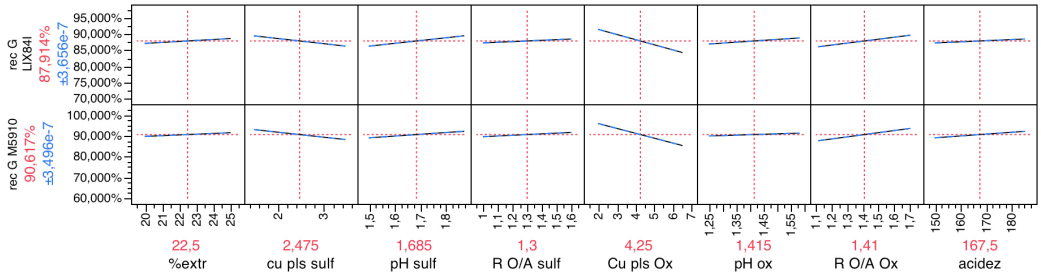
```
                        Horizontal Factor( Name( "%extr" ) ),
                        Vertical Factor( cu pls sulf )
                ),
                Surface Profiler(
                        1,
                        0 << {Lock Z Scale( 1 ), Surface Color Theme( "Green to Black to
Red" ),
                        Surface Color Theme2( "Green to White to Red" ),
                        Surface Color Theme3( "White to Black" ),
                        Surface Color Theme4( "Blue to Gray to Red" ),
                        Response Column Color Theme( "Blue to Green to Red" ),
                        Response Column Color Theme2( "Spectral" ),
                        Response Column Color Theme3( "Jet" ),
                        Response Column Color Theme4( "White to Blue" ),
                        Surface Color Method( "Solid", "Solid", "Solid", "Solid" ),
                        SetVariableAxis(
                                Name( "%extr" ),
                                Current Value( 22.5 ),
                                Axis Data(
                                        {Format( "Best", 8 ), Min( 20 ), Max( 25 ), Inc( 1
),
                                        Minor Ticks( 1 )}
                                )
                        ), SetVariableAxis(
                                cu pls sulf,
                                Current Value( 2.475 ),
                                Axis Data(
                                        {Format( "Best", 8 ), Min( 1.4 ), Max( 3.6 ), Inc(
1 ),
                                        Minor Ticks( 4 )}
                                )
                        ), SetVariableAxis(
                                pH sulf,
                                Current Value( 1.685 ),
                                Axis Data(
                                        {Format( "Best", 8 ), Min( 1.5 ), Max( 1.875 ),
Inc( 0.05 ),
                                        Minor Ticks( 1 )}
                                )
                        ), SetVariableAxis( Name( "R O/A sulf" ), Current Value( 1.3 ) ),
                        SetVariableAxis( Cu pls Ox, Current Value( 4.25 ) ),
                        SetVariableAxis( pH ox, Current Value( 1.415 ) ),
                        SetVariableAxis( Name( "R O/A Ox" ), Current Value( 1.41 ) ),
                        SetVariableAxis( acidez, Current Value( 167.5 ) ),
                        SetZAxis(
                                rec G LIX84I,
                                Current Value( 0.8775 ),
                                Axis Data(
                                        {Format( "Best", 8 ), Min( 0.845 ), Max( 0.91 ),
Inc( 0.01 ),
                                        Minor Ticks( 1 )}
                                )
                        ), SetXVariable( cu pls sulf ), SetYVariable( pH sulf ),
                        Iso Value( 0, 0.89061 ), Frame3D(
                                Set Hide Lights Border( 1 ),
                                Set Rotation( -60.4338076755249, 2.55692110996067,
43.955769635984 )
                        ), Term Value(
                                Name( "%extr" )(22.5, Min( 20 ), Max( 25 )),
                                cu pls sulf( 2.475, Min( 1.4 ), Max( 3.6 ) ),
                                pH sulf( 1.685, Min( 1.5 ), Max( 1.875 ) ),
                                Name( "R O/A sulf" )(1.3, Min( 1 ), Max( 1.6 )),
                                Cu pls Ox( 4.25, Min( 2 ), Max( 6.5 ) ),
                                pH ox( 1.415, Min( 1.25 ), Max( 1.6 ) ),
                                Name( "R O/A Ox" )(1.41, Min( 1.1 ), Max( 1.7 )),
                                acidez( 167.5, Min( 150 ), Max( 185 ) )
                        )},
                        1 << {Lock Z Scale( 1 ), Surface Color Theme( "Green to Black to
Red" ),
                        Surface Color Theme2( "Green to White to Red" ),
                        Surface Color Theme3( "White to Black" ),
                        Surface Color Theme4( "Blue to Gray to Red" ),
                        Response Column Color Theme( "Blue to Green to Red" ),
                        Response Column Color Theme2( "Spectral" ),
                        Response Column Color Theme3( "Jet" ),
                        Response Column Color Theme4( "White to Blue" ),
                        Surface Color Method( "Solid", "Solid", "Solid", "Solid" ),
```

```
                        SetVariableAxis(
                                Name( "%extr" ),
                                Current Value( 22.5 ),
                                Axis Data(
                                        {Format( "Best", 8 ), Min( 20 ), Max( 25 ), Inc( 1
),
                                        Minor Ticks( 1 )}
                                )
                        ), SetVariableAxis(
                                cu pls sulf,
                                Current Value( 2.475 ),
                                Axis Data(
                                        {Format( "Best", 8 ), Min( 1.4 ), Max( 3.6 ), Inc(
1 ),
                                        Minor Ticks( 4 )}
                                )
                        ), SetVariableAxis(
                                pH sulf,
                                Current Value( 1.685 ),
                                Axis Data(
                                        {Format( "Best", 8 ), Min( 1.5 ), Max( 1.875 ),
Inc( 0.05 ),
                                        Minor Ticks( 1 )}
                                )
                        ), SetVariableAxis( Name( "R O/A sulf" ), Current Value( 1.30667 )
),
                        SetVariableAxis( Cu pls Ox, Current Value( 4.25 ) ),
                        SetVariableAxis( pH ox, Current Value( 1.415 ) ),
                        SetVariableAxis( Name( "R O/A Ox" ), Current Value( 1.41 ) ),
                        SetVariableAxis( acidez, Current Value( 167.5 ) ),
                        SetZAxis(
                                rec G M5910,
                                Current Value( 0.895 ),
                                Axis Data(
                                        {Format( "Best", 8 ), Min( 0.85 ), Max( 0.94 ),
Inc( 0.01 ),
                                        Minor Ticks( 0 )}
                                )
                        ), SetXVariable( cu pls sulf ), SetYVariable( pH sulf ),
                        Iso Value( 0, 0.93475 ), Frame3D(
                                Set Hide Lights Border( 1 ),
                                Set Rotation( -54, 0, 38 )
                        ), Term Value(
                                Name( "%extr" )(22.5, Min( 20 ), Max( 25 )),
                                cu pls sulf( 2.475, Min( 1.4 ), Max( 3.6 ) ),
                                pH sulf( 1.685, Min( 1.5 ), Max( 1.875 ) ),
                                Name( "R O/A sulf" )(1.30667, Min( 1 ), Max( 1.6 )),
                                Cu pls Ox( 4.25, Min( 2 ), Max( 6.5 ) ),
                                pH ox( 1.415, Min( 1.25 ), Max( 1.6 ) ),
                                Name( "R O/A Ox" )(1.41, Min( 1.1 ), Max( 1.7 )),
                                acidez( 167.5, Min( 150 ), Max( 185 ) )
                        )}
                ),
                Cube Plots( 1 ),
                :rec G LIX84I << {Lack of Fit( 0 ), Plot Actual by Predicted( 0 ),
                Plot Regression( 0 ), Plot Residual by Predicted( 0 ),
                Plot Effect Leverage( 0 )},
                :rec G M5910 << {Lack of Fit( 0 ), Plot Actual by Predicted( 0 ),
                Plot Regression( 0 ), Plot Residual by Predicted( 0 ),
                Plot Effect Leverage( 0 )}
        ),
        SendToReport(
                Dispatch( {}, "Response rec G LIX84I", OutlineBox, {Close( 1 )} ),
                Dispatch( {}, "Response rec G M5910", OutlineBox, {Close( 1 )} ),
                Dispatch(
                        {"Contour Profiler"},
                        "Contour Profiler",
                        FrameBox,
                        {DispatchSeg(
                                ContourSeg( 1 ),
                                {Line Color( "None" ), Fill Color( {208, 64, 86} )}
                        ), DispatchSeg(
                                ContourSeg( 2 ),
                                {Line Color( "None" ), Fill Color( {64, 110, 211} )}
                        ), DispatchSeg(
                                ContourSeg( 3 ),
                                {Line Color( "None" ), Fill Color( {208, 64, 86} )}
```

```
                        ), DispatchSeg(
                                ContourSeg( 4 ),
                                {Line Color( "None" ), Fill Color( {64, 110, 211} )}
                        ), DispatchSeg(
                                ContourSeg( 5 ),
                                {Line Color( "None" ), Fill Color( {208, 64, 86} )}
                        ), DispatchSeg(
                                ContourSeg( 6 ),
                                {Line Color( "None" ), Fill Color( {64, 110, 211} )}
                        )}
                )
        )
);
```

Least Squares Fit

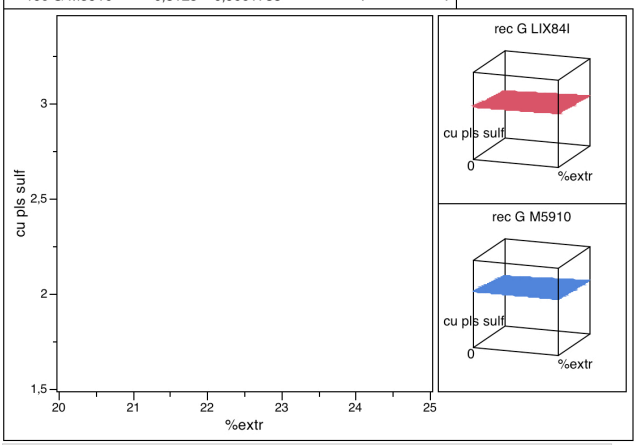
Prediction Profiler



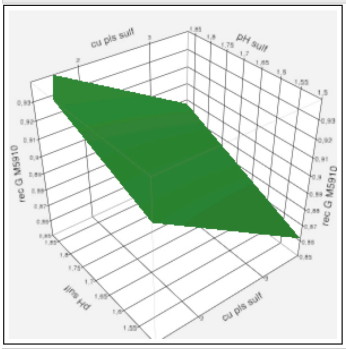
Contour Profiler

Horiz	Vert	Factor	Current X
●	○	%extr	22,5
○	●	cu pls sulf	2,475
○	○	pH sulf	1,685
○	○	R O/A sulf	1,3
○	○	Cu pls Ox	4,25
○	○	pH ox	1,415
○	○	R O/A Ox	1,41
○	○	acidez	167,5

Response	Contour	Current Y	Lo Limit	Hi Limit
rec G LIX84I	0,8375	0,8791361	.	.
rec G M5910	0,8125	0,9061738	.	.



rec G LIX84I



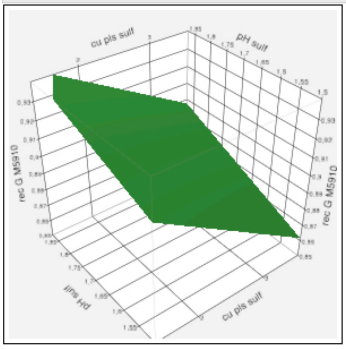
Response Grid Slider

0,8775 ☐

Independent Variables

X	Y		Value	Grid
○	○	%extr	22,5	
●	○	cu pls sulf	2,475	☐
○	●	pH sulf	1,685	☐
○	○	R O/A sulf	1,3	
○	○	Cu pls Ox	4,25	
○	○	pH ox	1,415	
○	○	R O/A Ox	1,41	
○	○	acidez	167,5	

rec G M5910



Response Grid Slider

0,895 ☐

Independent Variables

X	Y		Value	Grid
○	○	%extr	22,5	
●	○	cu pls sulf	2,475	☐
○	●	pH sulf	1,685	☐
○	○	R O/A sulf	1,30667	
○	○	Cu pls Ox	4,25	
○	○	pH ox	1,415	
○	○	R O/A Ox	1,41	
○	○	acidez	167,5	