



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**PROPUESTA DE OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE HIERRO  
A PARTIR DE UN PROCESO DE EXTRACCIÓN  
HIDROMETALÚRGICA DE COBRE.**

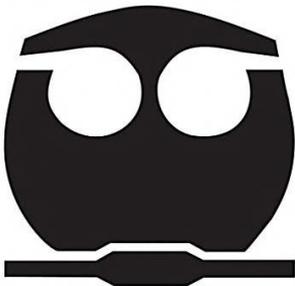
**TESINA**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**P R E S E N T A:**

**LANDY ALPÍZAR VILLASANA**

**CIUDAD DE MÉXICO 2022**





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

**Presidente:** Prof. BARRERA GODINEZ JOSE ANTONIO

**Vocal:** Prof. HUERTA CERDAN ANTONIO

**Secretario:** Prof. JUAREZ SANCHEZ FAUSTINO

**1er Suplente:** Prof. VELA AVITUA ANDRES

**2do Suplente:** Prof. RIVERA SANTILLAN ROSA ELVA

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Facultad de Química, U.N.A.M., Edificio D

Asesor del tema:

---

Dr. José Antonio Barrera Godínez

Sustentante:

---

Landy Alpízar Villasana

## Índice

1. Resumen .....	7
2. Introducción .....	8
2.1 Importancia del cobre.....	8
2.2 Minería del cobre en México .....	9
2.3 Impacto Ambiental del proceso hidrometalúrgico del cobre .....	12
2.4 Impacto ambiental de los procesos de eliminación del hierro .....	13
2.5 Importancia del hierro .....	14
2.6 Disminución de la eficiencia de la corriente catódica .....	15
2.7 Eliminación del Hierro .....	16
2.8 Despojo Galvánico .....	16
3. Problemática a resolver .....	17
4. Objetivos Generales y particulares .....	18
4.1 Objetivos generales .....	18
4.2 Objetivos Particulares .....	18
5. Marco Teórico.....	19
5.1 Extracción del cobre.....	19
5.1.1 Extracción de cobre a partir de menas sulfuradas.....	19
5.1.2 Extracción de cobre a partir de menas de óxido: hidrometalurgia. ...	21
5.2 Lixiviación .....	22
5.2.1 Lixiviación de minerales de cobre.....	23
5.3 Extracción por solventes .....	26
5.4 Extracción y Despojo .....	27
5.4.1 Tipos de Extractantes .....	28
5.4.2 Porcentaje de extracción: .....	28
5.4.3 Porcentaje de despojo: .....	28
5.4.4 Relación de fases A/O .....	29
5.5 Cinética de la extracción .....	29
5.6 Isotermas de extracción .....	29
5.7 Despojo Galvánico Simultáneo .....	30
5.8 Despojo Galvánico Separado .....	30
5.9 Despojo Galvánico con Piroconversión.....	31
6. Metodología .....	32
7. Resultados y Discusión.....	33

7.1 Extracción por solventes y despojo del cobre .....	34
7.1.2 Efecto del pH inicial .....	34
7.1.3 Efecto del porcentaje de extractante.....	35
7.1.4 Mecanismo de extracción del cobre.....	37
7.1.5 Electro Obtención del cobre.....	37
7.2 Extracción por solventes del hierro .....	37
7.2.1 D2EHPA .....	38
7.2.2 Efecto del pH inicial .....	39
7.2.3 Efecto del porcentaje de extractante.....	39
7.2.4 Despojo del ion férrico a partir del D2EHPA .....	42
7.3 Despojo Galvánico .....	44
7.3.1 Reducción del ion férrico .....	45
7.3.2 Reacción parásita .....	45
7.3.3 Despojo químico del hierro .....	45
7.4 Cristalización.....	46
7.5 Piroconversión .....	47
7.6 Selectividad de la propuesta del proceso.....	48
8. Conclusiones .....	51
9. Referencias.....	52

## Índice de Figuras

Figura 2.1.1 Uso final del cobre. Fuente: The World Copper Factbook 2019, ICSG.

Figura 2.1.2 Producción minera mundial del cobre (principales países productores). Fuente: CRU Group, Copper Market Outlook.

Figura 2.2.1 Participación de la Producción minera de cobre En México por Estado en 2019. Fuente: INEGI.

Figura 2.2.2 Volumen de la Producción de Cobre por Entidad Federativa, 2015-2019 (toneladas). Fuente: INEGI.

Figura 2.2.3 Balanza comercial de cobre refinado (miles de toneladas). Fuente: Secretaría de Economía.

Figura 2.2.4 Producción de cobre refinado en México (miles de toneladas). Fuente: Wood Mackenzie, Base Metals Tools.

Figura 2.3.1. Impactos ambientales de la producción del cobre. FUENTE: U.S. Congress, Office of Technology Assesment., 1988.

Figura 2.5.1 Estadística Mensual de la Industria Minerometalúrgica (febrero, 2021). Fuente: INEGI.

Figura 5.1.1.1 Procesos principales para la extracción de cobre a partir de menas sulfuradas. Las líneas paralelas indican los procesos optativos. Fuente: Biswas, 1993.

Figura 5.1.2.1 Procesos principales para la extracción de cobre a partir de menas de óxidos. Fuente: Biswas, 1993.

Figura 5.2.1. Sistema de Lixiviación. Fuente: SEMARNAT, 2018.

Figura 7.1 Ruta de extracción de cobre y hierro con los extractantes LIX984 y D2EHPA.

Figura 7.2.1.1 Molécula del extractante D2EHPA.

Figura 7.2.2.1 Ejemplo del efecto del pH inicial en el %extracción en un sistema de extracción de Fe con D2EHPA. FUENTE: Hu, G., et al., 2020.

Figura 7.2.3.1 Ejemplo del efecto del contenido de extractante en el %extracción en un sistema de extracción de Fe con D2EHPA. FUENTE: Hu, G., et al., 2020.

Figura 7.2.3.2 Influencia del contenido de D2EHPA en la extracción de hierro. FUENTE: Zhuo-yue, LAN., et al., 2005.

Figura 7.2.3.3 Influencia del tiempo de equilibrio en la extracción de hierro. FUENTE: Zhuo-yue, LAN., et al., 2005.

Figura 7.2.3.4 Influencia de la relación de fases en la extracción de hierro. FUENTE: Zhuo-yue, LAN., et al., 2005.

Figura 7.3.2.5 Influencia del pH en la extracción de hierro. FUENTE: Zhuo-yue, LAN., et al., 2005.

Figura 7.2.4.1 Influencia de la concentración de HCl en el despojo de hierro. FUENTE: Zhuo-yue, LAN., et al.,

Figura 7.3.1 Serie electromotriz.

Figura 7.6.1 Extracciones de Cu de una solución sintética que contiene Cu y Ni con D2EHPA en un rango de pH: 2-6 a distintas concentraciones de extractante (28 °C; 500 r/min; 3 min; O/A=1:1). FUENTE: Soeezi, A., et al., 2020.

Figura 7.6.2. Extracciones de Cu de una solución sintética que contiene Cu y Ni con LIX984 a distintas condiciones de pH y concentración de extractante. (28 °C, 500 r/min, 3 min, O/A =1:1). FUENTE: Soeezi, A., et al., 2020.

Figura 7.6.3 Extracciones de Cu de una solución sintética que contiene Cu y Ni con LIX984 a distintos tiempos de mezclado y concentración de extractante. (28 °C, 500 r/min, pH=5, O/A =1:1). ). FUENTE: Soeezi, A., et al., 2020.

## Índice de tablas

Tabla 7.1.2.1 Efecto del pH en el arrastre de fase orgánica en la acuosa.

Tabla 7.1.3.1 Efecto del porcentaje de extractante en el arrastre de fase orgánica en la acuosa.

Tabla 7.6.1. %Extracción y coeficiente de distribución de iones de cobre de soluciones usando LIX984 (10%, 28°C, 500r/min, 3min).

## 1. Resumen

El cobre tiene un gran número de aplicaciones, sobre todo en la industria de equipos electrónicos. México es un gran productor de este metal, ocupando el octavo lugar de producción mundial. Además, esta actividad representa una importante aportación económica para el país: actualmente, el proceso hidrometalúrgico para la obtención del cobre representa el 46% de la producción nacional, ganando un gran auge en los últimos años.

En el proceso hidrometalúrgico de obtención de cobre, el hierro se encuentra como impureza tanto en las menas como los concentrados; la presencia del hierro en el electrolito de cobre resulta en una baja eficiencia de corriente y una disminución en la producción de cobre, por lo tanto, deben buscarse medios para eliminarlo, pero no por completo, ya que una cierta concentración es necesaria para una operación óptima de la electrólisis del cobre. Durante la lixiviación del cobre, el riesgo ambiental está presente debido a la disolución del hierro, ya que éste produce soluciones demasiado ácidas que, en caso de derramarse pueden causar serios problemas de contaminación de agua potable, de aquí proviene una de las razones por las cuales es necesario eliminar al hierro de manera sustentable de los procesos hidrometalúrgicos de obtención de cobre.

En el presente trabajo, se estudia la extracción de cobre y la eliminación de hierro mediante el extractante: D2EHPA y el despojo galvánico con piroconversión (DGPC), el cual es un proceso innovador que permite remover al hierro de forma ambientalmente sustentable y como óxido, proponiendo así condiciones factibles para separar al hierro del cobre.

A partir de este proceso, el óxido de hierro se utilizaría para la obtención de acero en la industria siderúrgica, aprovechando así la cercanía de las plantas de obtención de cobre con las plantas siderúrgicas. Debido al uso de la extracción por solventes para remover el hierro, se espera que el óxido de hierro carezca de las impurezas típicas del óxido natural (Si, P y S); por lo que, este acero probablemente alcance propiedades metalúrgicas superiores a los aceros convencionales.

## 2. Introducción

### 2.1 Importancia del cobre

Este metal tiene una gran cantidad de aplicaciones y el uso que se le dé dependerá de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas. Además, este metal tiene la propiedad de ser reciclado sin perder sus propiedades inherentes, lo que propicia su uso para un desarrollo sustentable y sostenible.

Algunas de sus propiedades mecánicas más destacadas del cobre son: buena conductividad eléctrica y térmica, fácil de unir mediante soldadura, remachados, atornillados, etc., es resistente a la corrosión, presenta buena maleabilidad y ductilidad, forma fácilmente aleaciones con metales como estaño, zinc, níquel, plata, aluminio, etc., es antimicrobiano, entre otras propiedades.

“El principal uso del cobre sigue siendo su utilización como material en el armado de equipos electrónicos, seguido de la construcción y posteriormente infraestructura. A lo largo de los últimos años se ha incrementado el interés de utilizar este mineral para diversas aplicaciones y beneficios, este impulso lo encabeza la fabricación de vehículos eléctricos (EV) para disminuir las emisiones de carbono; no obstante, se están desarrollando diversas aplicaciones dentro del sector alimenticio y de salud pública” (CAMIMEX, 2020).

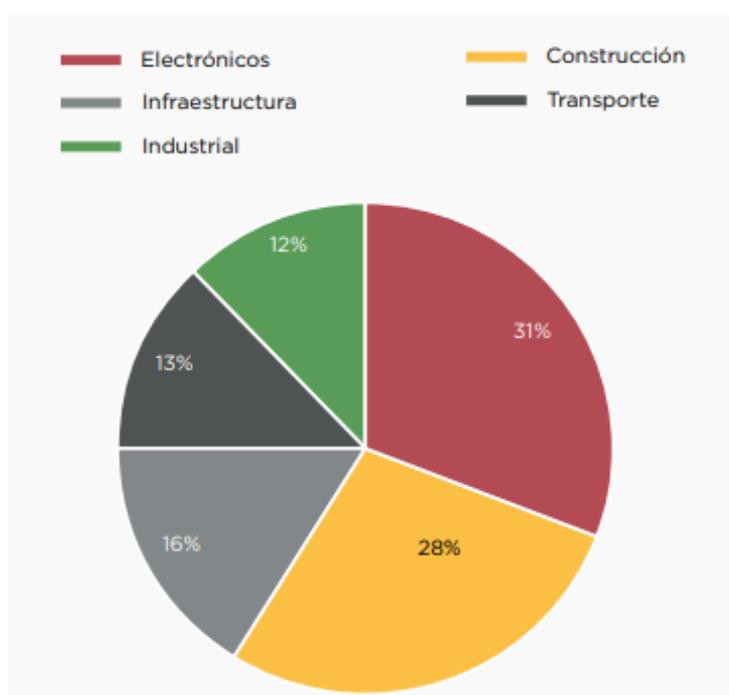


Figura 2.1.1 Uso final del cobre. Fuente: The World Copper Factbook 2019, ICSG.

En el panorama de producción de cobre, según el Informe Anual del 2020 de la Cámara Minera de México, Chile continúa siendo la potencia número uno en la producción de cobre, con el 28% de la producción mundial, seguido por Perú con el 12% y China con el 9%. México se encuentra en la octava posición con el 3.7% de la producción mundial.

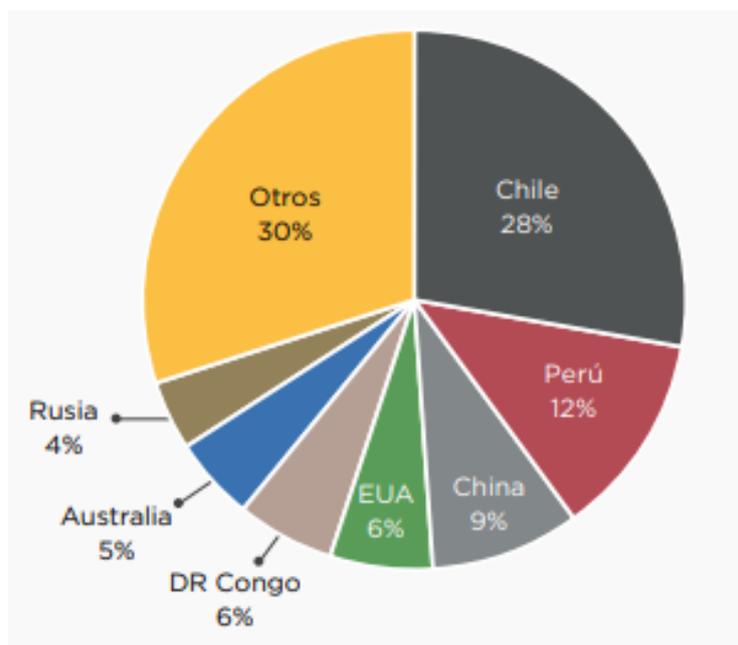


Figura 2.1.2 Producción minera mundial del cobre (principales países productores). Fuente: CRU Group, Copper Market Outlook.

## 2.2 Minería del cobre en México

“Actualmente, México ocupa las primeras 10 posiciones a nivel mundial en la producción de 17 minerales. La importancia de esta actividad se refleja en la generación de empleos, utilidades para los trabajadores, inversiones, crecimiento en infraestructura, bienestar regional y en la aportación al desarrollo social. El PIB minero-metalúrgico representó el 8.1% del PIB Industrial y 2.3% del Nacional en 2019” (CAMIMEX, 2020).

En México, la producción minera nacional anualizada de cobre fue de 768 mil 542 toneladas, aumentando 2.3% respecto al 2018. El mayor estado productor de cobre en México es Sonora con el 83% de la producción total, seguido de Zacatecas con un 6% y San Luis Potosí con un 4%. (Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2019).

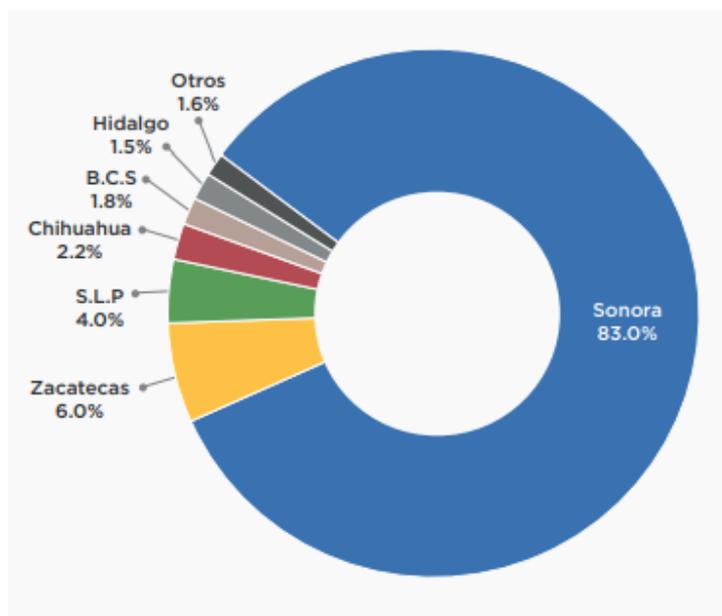


Figura 2.2.1 Participación de la Producción minera de cobre En México por Estado en 2019. Fuente: INEGI.

Estados/Años	2015	2016	2017	2018	2019 p/
<b>Total:</b>	<b>594,451.00</b>	<b>793,981.56</b>	<b>742,246.00</b>	<b>696,580.11</b>	<b>713,704.08</b>
Aguascalientes	1,245.00	1,096.00	1,112.00	1,147.25	1,865.94
Baja California Sur	467.00	9,387.00	17,391.00	19,438.40	23,324.10
Chihuahua	18,537.00	17,030.00	10,075.00	17,212.66	20,917.71
Durango	7,425.00	5,049.00	5,225.00	1,989.32	6,442.81
Guanajuato	-	0.88	-	0.90	-
Guerrero	70.00	-	-	2,163.39	997.95
Hidalgo	1,932.00	2,391.00	4,002.00	5,317.33	4,720.53
Jalisco	-	4.52	-	11,751.04	3,108.13
México	2,264.00	2,343.00	1,120.00	1,204.40	1,286.20
Michoacán	598.00	1,958.29	2,677.00	1,308.84	4,859.39
Nayarit	-	1.54	-	1.62	-
Oaxaca	4,634.00	1,223.00	1,396.00	2,056.50	2,353.75
Querétaro	287.00	2,049.00	1,052.00	3,789.25	-
San Luis Potosí	30,041.00	29,581.00	30,849.00	4,588.89	4,771.76
Sinaloa	1,060.00	1,271.02	1,365.00	890.84	-
Sonora	483,510.00	682,936.31	624,265.00	576,537.14	595,200.88
Zacatecas	42,381.00	37,660.00	41,717.00	47,182.35	43,854.93

Figura 2.2.2 Volumen de la Producción de Cobre por Entidad Federativa, 2015-2019 (toneladas). Fuente: INEGI.

Además, el mercado del cobre representa un importante flujo económico en el país, ya que, en el 2019, de acuerdo a la Secretaría de Economía, las exportaciones totales de este han sumado alrededor de 129,500 toneladas, mientras que las importaciones totales han sumado alrededor de 58,000 toneladas.



Figura 2.2.3 Balanza comercial de cobre refinado (miles de toneladas). Fuente: Secretaría de Economía.

“El proceso de lixiviación, extracción por solventes y deposición electrolítica (Sx-Ew) se ha mantenido como un importante proceso de producción de cobre catódico en las minas, representando actualmente 46% de la producción total nacional” (CAMIMEX, 2020).

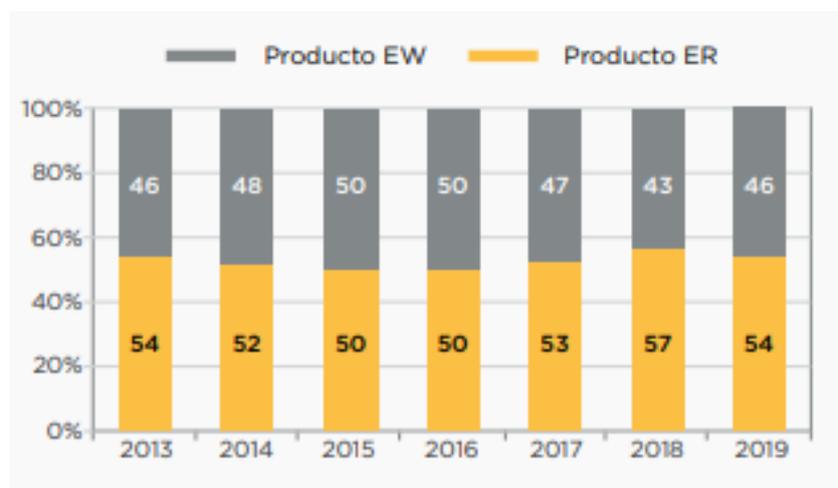


Figura 2.2.4 Producción de cobre refinado en México (miles de toneladas). Fuente: Wood Mackenzie, Base Metals Tools.

Con base en lo anterior, se puede afirmar que el proceso de obtención del cobre es una actividad de gran importancia para México, en particular para el estado de Sonora, que es el mayor productor de este metal. La extracción del cobre es un proceso que puede mejorarse porque por él circulan miles de toneladas de ion férrico que se desechan como residuos en el mineral mismo.

### 2.3 Impacto Ambiental del proceso hidrometalúrgico del cobre

La producción de cobre no es una actividad que no implique daños ambientales, las distintas operaciones para su obtención pueden traer impactos negativos en la calidad del aire, en los suelos y en la calidad del agua. Actualmente, la producción de cobre es objeto de una extensa regulación ambiental relacionada a la calidad del aire, agua y manejo de materiales y desechos.

En la figura 2.3.1 se esquematizan los agravios causados por esta actividad:

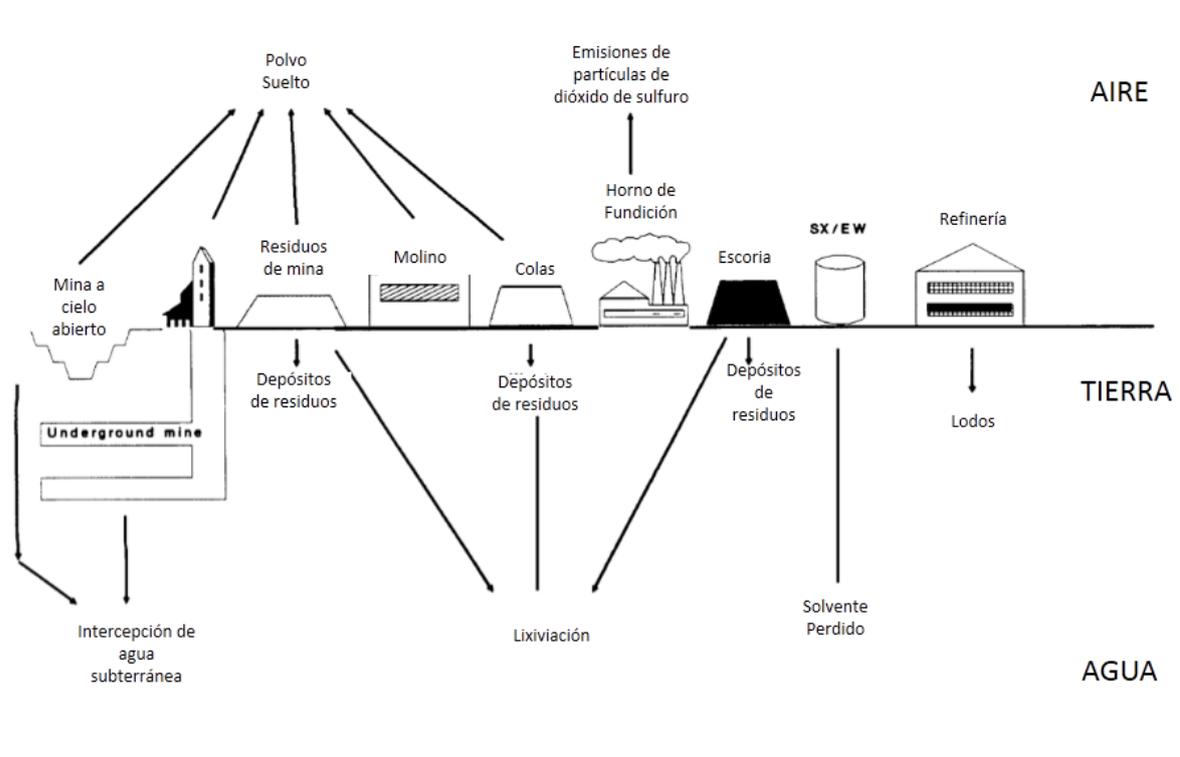


Figura 2.3.1. Impactos ambientales de la producción del cobre. FUENTE: U.S. Congress, Office of Technology Assesment., 1988.

“Los aspectos de control ambiental a considerar en la operación de un sistema de lixiviación, se asocian con el potencial de generación de drenaje ácido y la movilidad de metales del mineral lixiviado, así como con la pérdida de estabilidad de la pila” (SEMARNAT, 2012).

Las operaciones hidrometalúrgicas de cobre presentan el riesgo de contaminación del agua, por lo que ésta no puede ser recirculada sin un previo tratamiento, así que debe someterse a un postratamiento que consiste en una neutralización o precipitación de iones específicos, principalmente de aquellos que llevan cationes de metales pesados (Habashi, 1997).

La filtración y fuga de ácido sulfúrico puede contaminar tanto el agua superficial como la subterránea, sin embargo, esto no es común ya que es de interés minero recolectar la mayor cantidad posible de lixiviados que contienen cobre, mediante extracciones hidráulicas que explotan las pendientes naturales del área para controlar la contaminación. Inclusive las operaciones de lixiviación utilizan membranas impermeables para confinar las soluciones de lixiviación y canalizarlas a un estanque de recolección.

#### 2.4 Impacto ambiental de los procesos de eliminación del hierro

Durante los procesos de retroextracción del hierro se presentan desventajas ambientales ya que se produce una solución demasiado ácida y diluida en hierro, que es ambientalmente más nociva que el mismo desecho que la jarosita, además de que la regeneración del extractante siempre presenta un problema difícil de resolver (Barrera, 2012).

Una vez que se suspende el proceso de lixiviación, los vertederos se convierten en residuos de lixiviación, que pueden liberar efluentes ácidos, metales tóxicos y sólidos disueltos en el área circundante, uno de ellos son las grandes cantidades de hierro presentes en la solución cargada: PLS (por sus siglas en inglés: “Pregnant Leach Solution”) en forma de ion férrico o ferroso. Si la pila de lixiviación se encuentra en un área de recarga el agua subterránea podría contaminarse. Los revestimientos utilizados en los vertederos permiten la protección de estas aguas subterráneas, por lo que los vertederos sin revestimiento podrían degradar el agua si no se toman medidas para contener o prevenir la filtración.

En este punto, las plantas de lixiviación ya han realizado el gran esfuerzo de llevar el hierro a la solución acuosa, consumiendo energía durante la operación, se debería considerar la posibilidad de aprovechar o recuperar este hierro y no simplemente devolverlo como residuo a la naturaleza, con las consabidas consecuencias.

## 2.5 Importancia del hierro

El hierro es el metal más extenso y abundante de la superficie de la Tierra. Debido a su alta reactividad con el oxígeno, suele encontrarse en forma de minerales, donde los más usados para su extracción son: hematita, limonita, magnetita y siderita. Entre sus aplicaciones, su principal uso es en la producción de acero (industria siderúrgica), en la industria farmacéutica, en la elaboración de medicamentos, cosméticos, etc., en la elaboración de pigmentos, colorantes y tintas, en tratamiento de aguas residuales, revestimientos, en la fabricación de componentes eléctricos y electrónicos, en el transporte, entre muchos otros usos.

En México el principal productor de hierro es el estado de Michoacán, que de acuerdo a datos del INEGI produjo 213,795 toneladas tan solo en febrero del 2021, seguida de Colima con una producción de 211,208 toneladas.

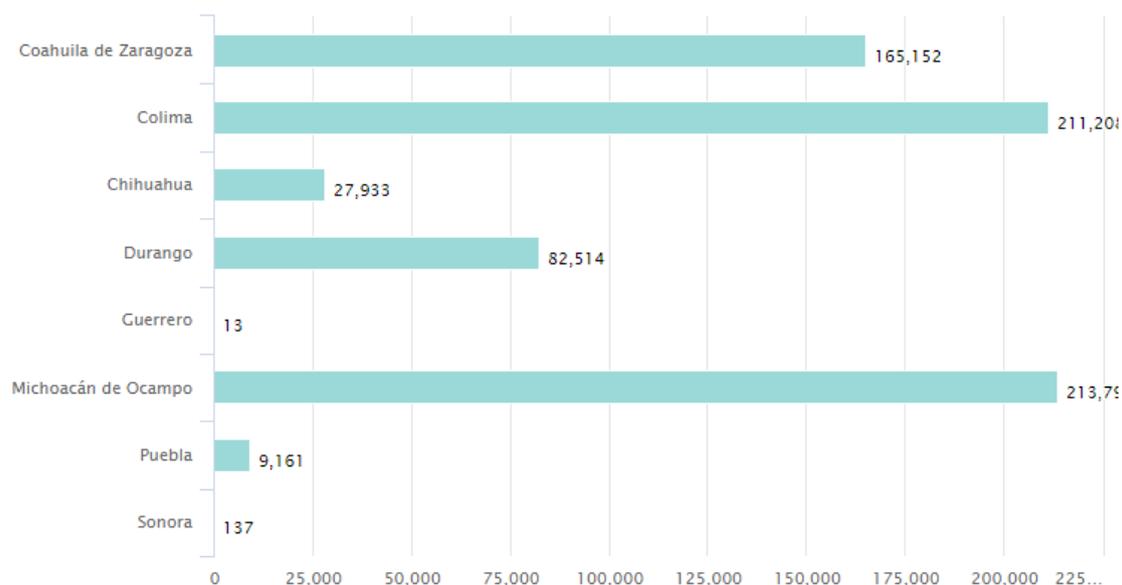


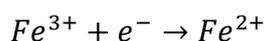
Figura 2.5.1 Estadística Mensual de la Industria Minerometalúrgica (febrero, 2021). Fuente: INEGI.

Siendo Michoacán el principal productor de mineral de hierro y dado que ya existen plantas siderúrgicas en Coahuila, muy cerca de Sonora, es posible plantear la idea de que en empresas como Altos Hornos de México se podrían procesar miles o millones de toneladas de óxido de hierro adicionales, las cuales podrían provenir de las plantas hidrometalúrgicas de cobre.

## 2.6 Disminución de la eficiencia de la corriente catódica

La eficiencia de corriente en el cátodo en las plantas de electrolisis varía del 76 a 90%, lo que indica un alto consumo de energía y baja producción. (Biswas, 1993).

Las bajas eficiencias de corriente son, por lo general, resultado de las altas concentraciones de ion férrico en el electrolito, el cual consume parte de la corriente eléctrica mediante la reacción:

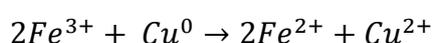


Además, los iones  $Fe^{2+}$  resultantes pueden ser reoxidados por el oxígeno disuelto que proviene del aire o del oxígeno desprendido en el ánodo, de manera que los iones  $Fe^{3+}$  pueden ser regenerados. Los resultados son que las reacciones de reducción/ oxidación del hierro se vuelven cíclicas y que, como consecuencia, se consumen cantidades significativas de corriente catódica. Un procedimiento importante para disminuir el costo de energía y elevar la producción es, por consiguiente, eliminar el hierro del electrolito.

Parte del hierro presente en el electrolito en la etapa de despojo electrolítico proviene de la etapa pasada: extracción por solventes. La reducción del ion  $Fe^{3+}$  en el cátodo compite con la reacción de despojo del cobre.

La presencia de hierro en el electrolito disminuye la eficiencia de corriente del sistema durante la deposición del cobre, aproximadamente 2.5% por cada 1 g/L Fe (Schelesinger, et. al., 2011).

Un problema adicional causado por los iones férricos es que tienden a causar corrosión en las orejas de los cátodos en la línea de solución según la reacción:



Esto restringe el tiempo que un cátodo puede estar en la celda (Biswas, 1993).

## 2.7 Eliminación del Hierro

“El hierro siempre está presente en los minerales que entran a la planta de lixiviación y se disuelve en cierto grado en el electrolito. Por consiguiente, debe eliminarse para evitar su aumento paulatino durante el uso cíclico del electrolito como agente de lixiviación” (Biswas, 1993).

Algunos de los métodos para evitar la acumulación de estas impurezas son: sangrado del electrolito, que como su nombre lo dice consiste en ir sangrando una pequeña porción del electrolito del tanque, lo que por consiguiente aumenta los costos operativos, otro de los métodos consiste en oxidar la solución con  $\text{MnO}_2$  y neutralizarla con cal quemada hasta un pH 2 ó 2.5 para causar la precipitación de los hidróxidos de hierro o jarositas que se asientan con floculantes orgánicos. “De igual modo la extracción de hierro (III) con hidroximas ha sido estudiada e informada en la literatura, sin embargo aún no se cuenta con la suficiente investigación, en especial para cantidades grandes. ” (Vasilyev et al., 2017).

## 2.8 Despojo Galvánico

El despojo galvánico es un proceso electroquímico espontáneo que puede ofrecer una tecnología alternativa viable para eliminar los cationes de los disolventes orgánicos convencionales. El uso de metal sólido como reductor directamente en el disolvente orgánico es el único aspecto del proceso de despojo galvánico.

La otra característica del proceso es que las posibles velocidades de reacción son relativamente rápidas incluso aunque los extractantes orgánicos sean conductores electrolíticos muy deficientes (Sun et al., 2002).

Las condiciones que favorecen el uso del despojo galvánico son aquellas en las que los iones metálicos son difíciles de eliminar usando sólo un cambio en la fuerza química impulsora. El objetivo del despojo galvánico es incorporar una fuerza impulsora electroquímica para complementar la proporcionada por la fuerza impulsora química habitual. Por ejemplo, mientras que el  $\text{Fe}^{3+}$  es difícil de eliminar con D2EHPA, incluso utilizando ácidos fuertes, su eliminación se vuelve relativamente fácil cuando este se encuentra en forma reducida como  $\text{Fe}^{2+}$  (Sun et al., 2002).

### 3. Problemática a resolver

Generalmente, la lixiviación en montones se realiza goteando soluciones acuosas recirculadas de  $H_2SO_4$  sobre montones de mineral triturado y permitiendo así que el ácido gotee a través de sistemas de recolección. La solución cargada de cobre se limpia y alimenta a la planta de extracción por solventes para posteriormente pasar a la planta de despojo electrolítico, donde se obtiene el cobre metálico. Durante este proceso se disuelve cierta cantidad de hierro en el electrolito y debe evitarse su acumulación paulatina. Un método de control de impurezas frecuentemente usado es el sangrado del electrolito, pero esta técnica genera un sinnúmero de problemas ambientales debido a que este sangrado debe ser neutralizado y el residuo de esta precipitación, contiene diversos metales tóxicos y valiosos en forma de hidróxidos, que se almacenan o se disponen al ambiente como jarositas de Na-Fe o  $NH_3$ -Fe. Se han hecho diversos intentos y se han desarrollado muchas técnicas para eliminar este hierro, pero todas dan por resultado un precipitado o solución rica en hierro, los cuales deben procesarse o almacenarse creándose problemas ambientales. De cualquier modo, debido al advenimiento de leyes ambientales más rigurosas sobre la disposición de residuos, la industria del cobre está obligada a desarrollar nuevos métodos de eliminación del hierro que eviten la formación de residuos contaminantes y que al mismo tiempo sean ambiental y económicamente sustentables.

## 4. Objetivos Generales y particulares

### 4.1 Objetivos generales

- Conocer mediante la revisión de la literatura el proceso hidrometalúrgico de extracción de cobre convencional.
- Demostrar, por medio de revisión bibliográfica, que es posible implantar el DGPC en la obtención hidrometalúrgica del cobre y recuperar el hierro para lograr su aprovechamiento de un modo ambientalmente sustentable.

### 4.2 Objetivos Particulares

- Perfeccionar y profundizar el conocimiento de la extracción por solventes, en su modalidad de despojo galvánico.
- Conocer las distintas técnicas de eliminación del hierro en el proceso hidrometalúrgico del cobre, indicado por su revisión de la literatura.
- Profundizar en la hidrometalurgia del cobre, manejando literatura específica a la purificación de las soluciones del proceso hidrometalúrgico del cobre, particularmente la extracción por solventes.
- Aplicar teóricamente el DGPC, particularmente en la separación hierro cobre para determinar las condiciones de separación de estos metales.

## 5. Marco Teórico

### 5.1 Extracción del cobre

#### 5.1.1 Extracción de cobre a partir de menas sulfuradas

El cobre que proviene de minerales de sulfuro no es tratado fácilmente con métodos hidrometalúrgicos, por lo que la mayor parte de ellos es tratada mediante procesos pirometalúrgicos que consiste en cuatro etapas:

- a) Concentración por flotación de espuma.
- b) Tostación (etapa optativa).
- c) Fundición de matas (en altos hornos, hornos eléctricos, de fundición, etc.).
- d) Conversión de cobre blíster.

Donde el producto final es el cobre blíster impuro, el cual debe ser sometido a altas temperaturas y electrorrefinación antes de que se pueda utilizar.

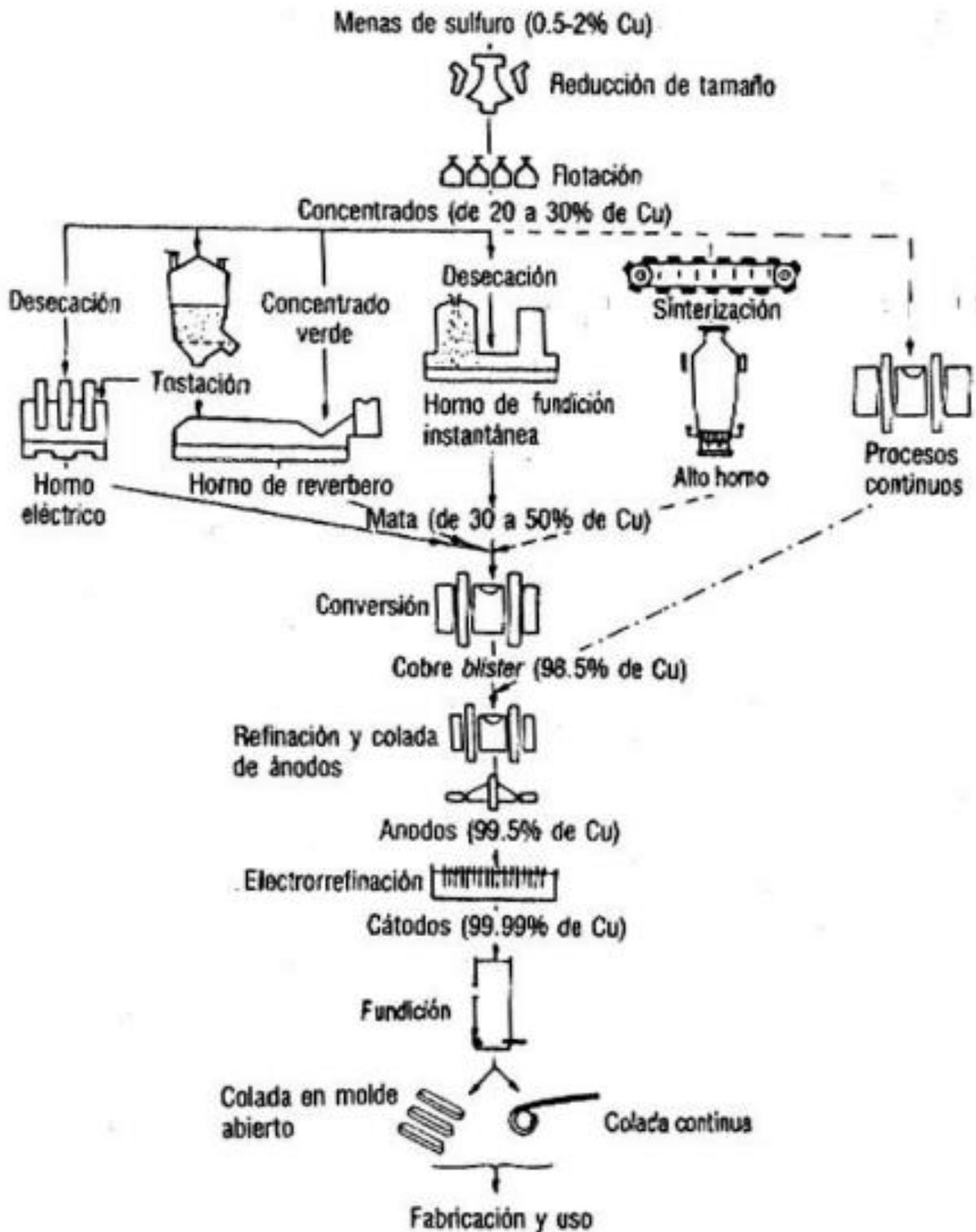


Figura 5.1.1.1 Procesos principales para la extracción de cobre a partir de menas sulfuradas. Las líneas paralelas indican los procesos optativos. Fuente: Biswas, 1993.

### 5.1.2 Extracción de cobre a partir de menas de óxido: hidrometalurgia.

En la actualidad, alrededor del 20% de cobre de un mineral es obtenido por vía hidrometalúrgica (Schelesinger, et. al., 2011). Los minerales más comúnmente tratados por esta vía son: a) minerales de óxidos de cobre, incluyendo carbonatos, hidroxil-silicatos, sulfatos y b) Calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ).

Cuando se encuentran en cantidad suficiente en la mena (0.5-2% Cu), los minerales oxidados pueden ser reducidos pirometalúrgicamente a cobre impuro en el alto horno, sin embargo, las menas de óxido actualmente tienen una concentración muy baja de cobre, por lo que esto no es posible de realizar y se tratan con mayor efectividad mediante procesos hidrometalúrgicos.

De manera general, el proceso hidrometalúrgico se lleva a cabo por las siguientes etapas:

1. Lixiviación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : de minerales triturados de cobre, para producir una solución acuosa impura de cobre.
2. Extracción por solventes: Transferencia de la solución impura a un electrolito (puro) con alto contenido de cobre.
3. Depósito: de un cátodo de cobre puro a partir de un electrolito puro.

Las soluciones resultantes de la lixiviación son tratadas para recuperar el cobre ya sea por precipitación, con hierro desechado (cementación) o, en caso de soluciones de lixiviación concentradas ( $40 \text{ kg/m}^3 \text{ Cu}^{2+}$ ) por electrolisis. El cobre obtenido por cementación generalmente está contaminado por hierro (Biswas, 1993).

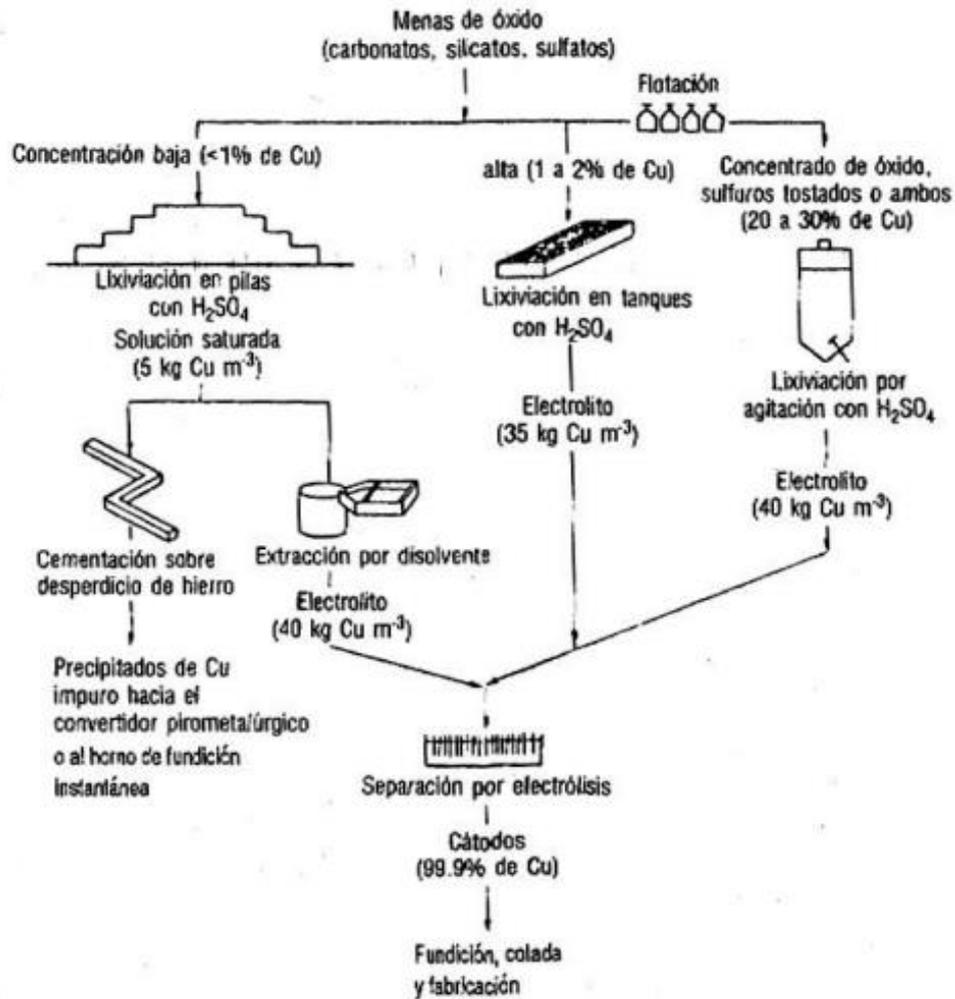


Figura 5.1.2.1 Procesos principales para la extracción de cobre a partir de menas de óxidos. Fuente: Biswas, 1993.

## 5.2 Lixiviación

Consiste en la aplicación de un agente oxidante acuoso a un mineral con el propósito de extraer un compuesto metálico. Un sistema de lixiviación de cobre está compuesto de un conjunto de obras y servicios que integran el proceso de lixiviación en pilas de minerales de cobre. Un sistema está constituido comúnmente por: [i] una pila o varias pilas construidas sobre una plataforma, con o sin recubrimiento, donde la base es impermeable para impedir la infiltración de la solución lixivante; [ii] una pileta para la recolección de la solución preñada; [iii] una pileta de emergencia o de sobreflujo; [iv] una pileta para la recolección de la solución gastada; y [v] la planta metalúrgica para la extracción del cobre de la solución preñada (SEMARNAT, 2018).

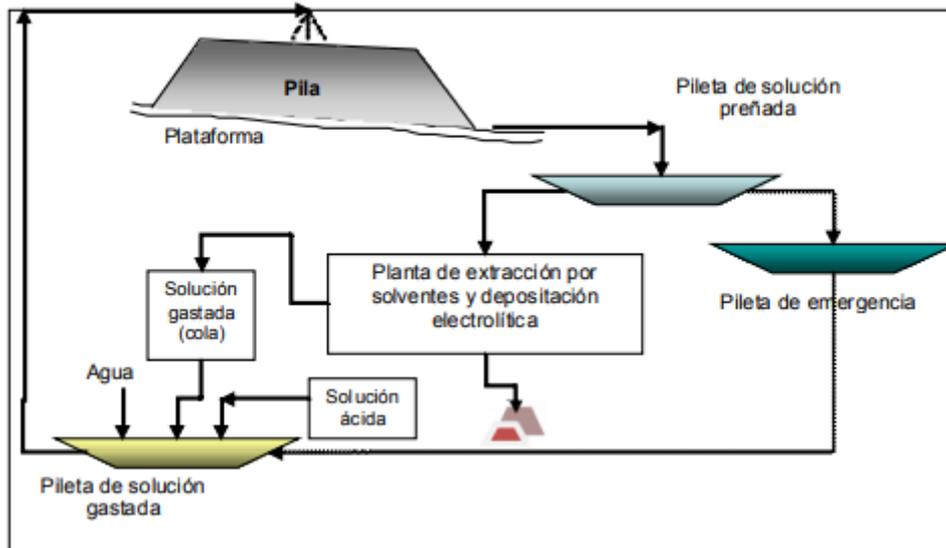
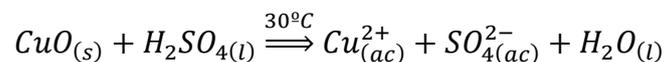


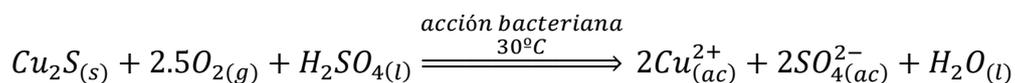
Figura 5.2.1. Sistema de Lixiviación. Fuente: SEMARNAT, 2018.

### 5.2.1 Lixiviación de minerales de cobre

Para minerales de cobre, se suele utilizar al  $H_2SO_4$  como medio de lixiviación. En el caso de minerales de óxido de cobre, en condiciones ligeramente ácidas ( $ph < 5$ ), es posible disolver al cobre en  $Cu^{2+}$ , un ejemplo es la lixiviación de la tenorita, de acuerdo a la siguiente reacción:



Mientras que, para los minerales sulfurados de cobre, además se requiere un agente oxidante. Todos los sulfuros de cobre requieren la presencia de  $Fe^{3+}$  y  $O_2$  para que la lixiviación ocurra (Schelesinger, et. al., 2011). El sulfuro de cobre es oxidado a  $Fe^{3+}$  y el  $Fe^{2+}$  resultante se reoxida a  $Fe^{3+}$  por la presencia de  $O_2$ . Un ejemplo es la lixiviación de calcocita, de acuerdo a la siguiente reacción:



Se puede apreciar que, de acuerdo a esta reacción, el equilibrio se desplaza hacia la derecha a mayor concentración de ácido, aumentando la concentración de cobre en la PLS. Una mayor concentración de ácido favorece la disolución del cobre.

En las figuras 5.2.1.1 y 5.2.1.2 se muestran los diagramas de Pourbaix de los sistemas Cu-S-O-H<sub>2</sub>O y Cu-Fe-O-S:

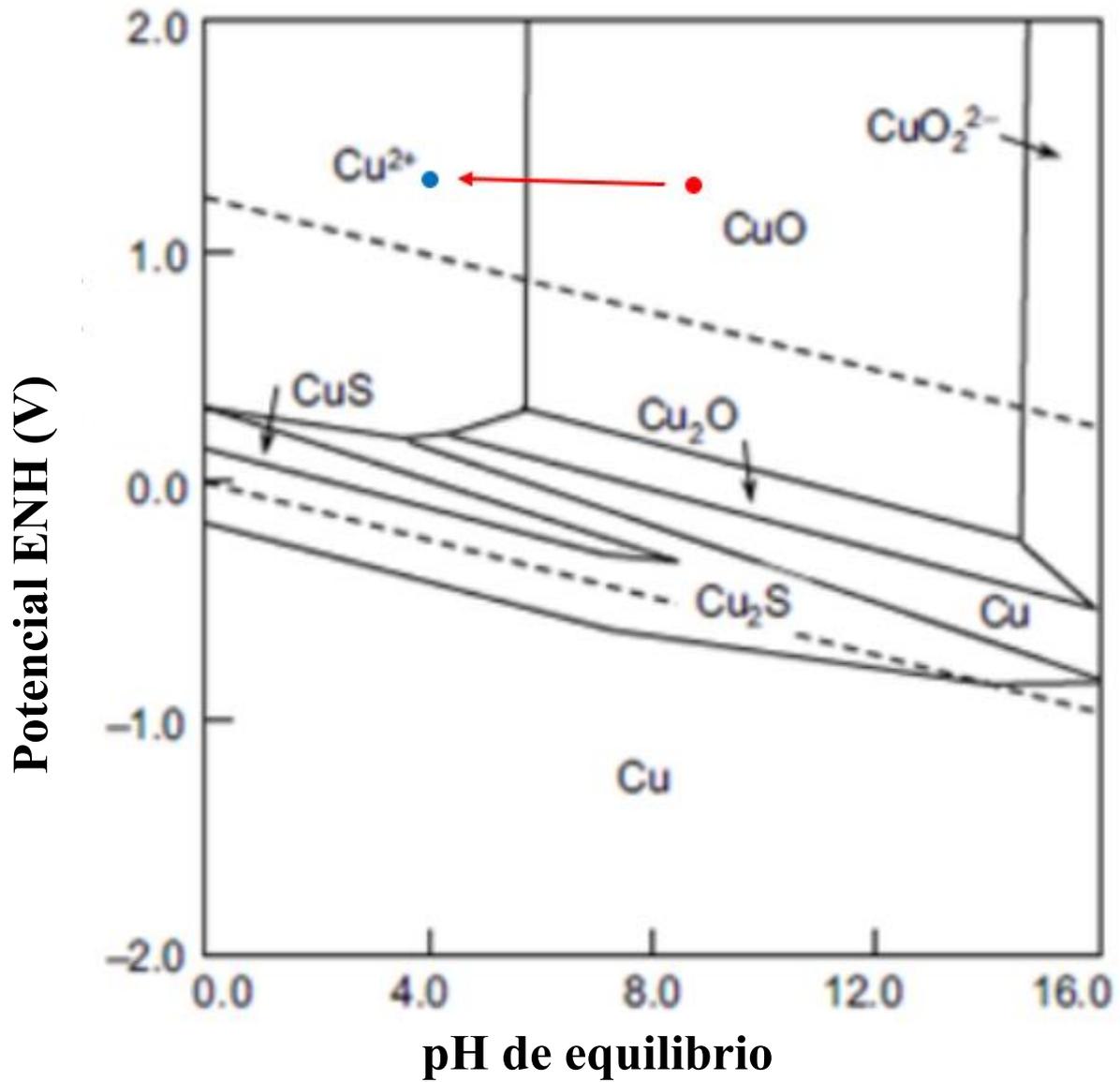


Figura 5.2.1.1 Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu-S-O-H<sub>2</sub>O a 25°C. [Cu]=[S]=10<sup>-4</sup> M (House,1987).

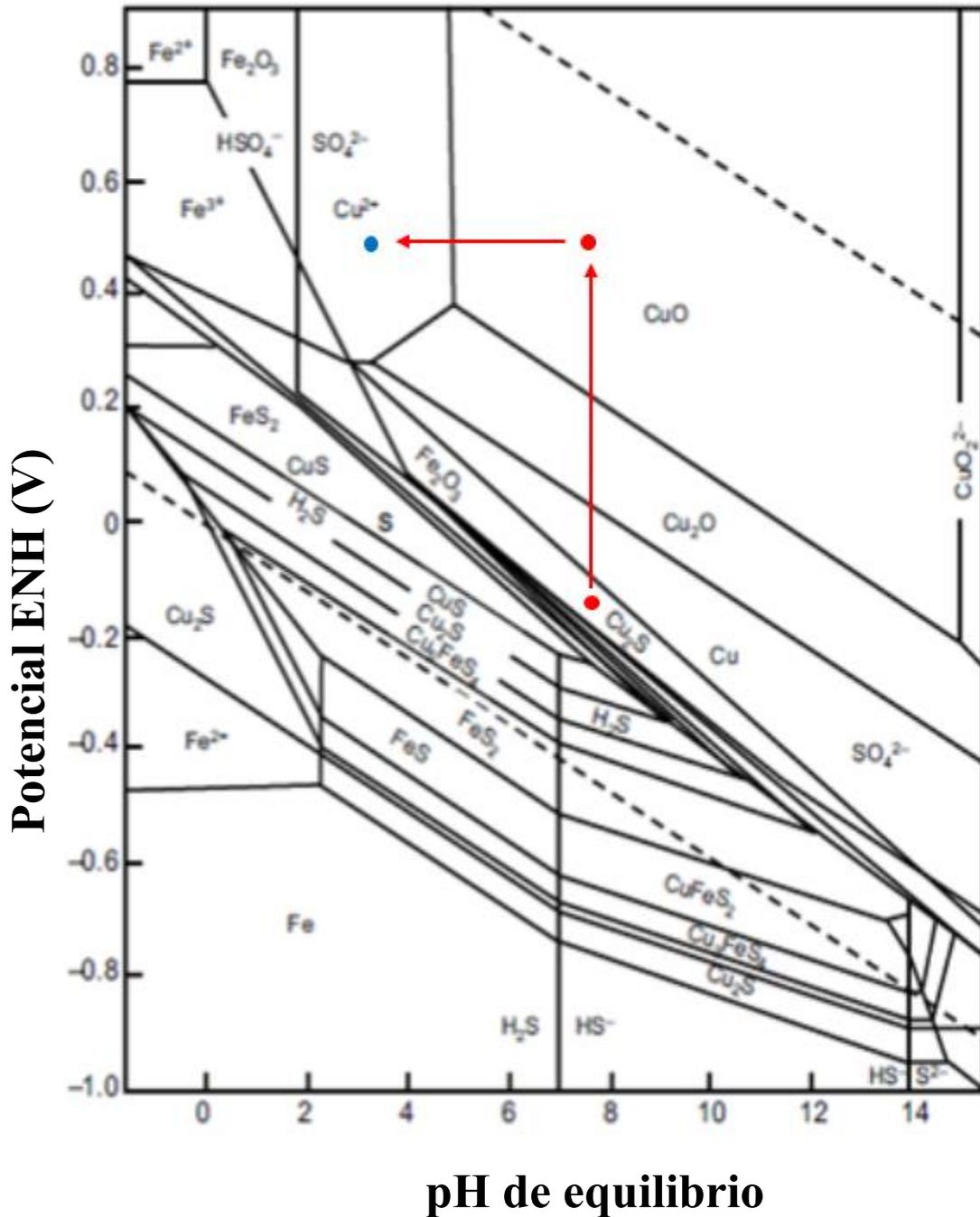


Figura 5.2.1.2 Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu-Fe-S-O-H<sub>2</sub>O a 25°C. [Cu]=0.01 M; [Fe]=[S]=0.1 M (Peters,1976).

De acuerdo a esta información, se muestra que los minerales de óxidos pueden ser lixiviados disminuyendo el pH, como se muestra en la figura 5.2.1.1 donde Cu se oxida, mientras que los sulfurados y el cobre nativo requieren un agente oxidante y ácido para oxidarse.

### 5.3 Extracción por solventes

La extracción por solventes o extracción líquido-líquido es un proceso que consiste en utilizar un extractante orgánico que se disolverá en una fase orgánica. Se deja que la fase orgánica entre en contacto con una fase acuosa que contiene el metal disuelto o el complejo de iones metálicos. En esta etapa el metal de la fase acuosa es transferido a la fase orgánica. Después del asentamiento de las fases, la fase acuosa pasa a otra etapa para la recuperación de metales o es desechada, mientras que el orgánico es transferido a otro contenedor donde el metal es despojado, produciendo una solución concentrada de este y pasa a un tratamiento de purificación. El orgánico despojado es reciclado a la etapa de extracción (Montes, 1998).

El *extractante* es aquel que forma la parte activa del proceso de extracción, es un compuesto que contiene un grupo funcional capaz de reaccionar con una determinada especie contenida en la fase acuosa.

Los extractantes modernos de cobre se basan en la funcionalidad del grupo oxima, estas moléculas con el ion  $\text{Cu}^{2+}$  reaccionan mediante un proceso conocido como quelación, de hecho, la naturaleza de esta reacción permite que este tipo de extractantes reaccionen de manera muy selectiva con el cobre.

El *diluyente* es aquel que se aplica al líquido orgánico en el cual está disuelto el extractante y el modificador para formar el solvente. El diluyente diluye al extractante. Comúnmente consiste en parafinas, naftenos y alquilos aromáticos. Los diluyentes son necesarios para facilitar el bombeo, el procesamiento y sedimentación del extractante, que a menudo es viscoso y difícil de manejar, también ayuda a distribuir al extractante de manera más eficaz en gotitas de fase orgánica; es decir, extiende de manera efectiva la presencia del extractante en la interfaz de la gota, por lo que el diluyente también es llamado *extendedor*.

La selección del diluyente dependerá de la disponibilidad local, la concentración de extractante empleado y consideraciones de seguridad, salud y medio ambiente: "SHE" (Schelesinger, et. al., 2011). Estos varían en aromaticidad, desde alifáticos (cadenas hidrocarbурadas completamente saturadas) hasta aromáticos (estructuras de anillo insaturadas). Comúnmente es preferible un

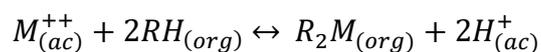
diluyente aromático sobre un alifático (este debe presentar una aromaticidad baja: 0-20% de contenido aromático) ya que de este modo presenta mejores propiedades sobre los compuestos alifáticos y consideraciones de SHE aceptables.

Los *reactivos modificadores* generalmente se emplean como inhibidores de una tercera fase. Su acción consiste en incrementar la solubilidad de la especie extraída en la fase orgánica. También pueden ayudar a inhibir la formación de emulsiones. A diferencia de los diluyentes, los modificadores pueden influir las características de extracción y despojo del orgánico. Entre los modificadores más comunes están el tridecanol, isodecanol y tributilfosfato (Free, 2013).

#### 5.4 Extracción y Despojo

En la *etapa de extracción*, el metal, es transferido desde la fase acuosa a la fase orgánica en forma de complejo. Mientras que, en la *etapa de despojo*, sucede lo contrario, donde el metal es transferido desde la fase orgánica a una especie acuosa especificada. De este modo se dan las condiciones para recircular a este orgánico a la extracción.

La extracción y el despojo son dos reacciones en equilibrio controladas principalmente por el pH del medio de acuerdo con la siguiente relación:



donde:

$M_{(ac)}^{++}$ : ion metálico en la solución

$2RH$ : extractante disuelto dentro de la fase orgánica.

$R_2M_{(org)}$ : complejo orgánico metálico cargado dentro de la fase orgánica

$2H_{(ac)}^+$ : acidez del refinado

Además, el equilibrio es tal que todo el metal será extraído o despojado en un solo contacto, por lo que se requieren circuitos de extracción y despojo de múltiples etapas para alcanzar la recuperación deseada (Kitobo et al., 2010).

#### 5.4.1 Tipos de Extractantes

En la extracción por solventes, se utilizan tres tipos básicos de extractantes: intercambio iónico, solvatación, y extractantes de coordinación, donde solo se hará énfasis en el primero, ya que es el que se utiliza para este trabajo.

Los *extractantes de intercambio iónico* incluyen compuestos básicos y ácidos; los extractantes básicos a menudo tienen un exceso de iones de hidrógeno. Estos iones son atraídos por hidroxilos u otros aniones en solución. Algunos de estos extractantes se utilizan en el rango de pH básico o alcalino. Los extractantes ácidos tienen un exceso de carga negativa que atrae cationes, se utilizan generalmente en el rango de pH ácido. En ácido, iones de hidrógeno ocupan sitios activos hasta que se intercambian con un catión metálico. Algunos extractantes ácidos comunes son carboxilatos, sulfonatos y fosfatos. Los extractantes básicos son casi siempre aminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias.

**Índice de separación:** Describe que tan favorablemente puede llevarse a cabo la reacción del metal de interés con respecto a las otras impurezas. Es la relación de coeficientes de extracción para dos diferentes elementos:

$$S_B^A = \frac{E^A}{E^B}$$

**5.4.2 Porcentaje de extracción:** Es la fracción de un elemento presente en una solución de lixiviación que ha sido extraído en contacto con la fase orgánica (Montes, 1998).

**5.4.3 Porcentaje de despojo:** Es la fracción de metal extraído desde la fase orgánica a la acuosa.

#### 5.4.4 Relación de fases A/O

Es la relación de los volúmenes de las fases acuosa (A) y orgánica (O). Esta relación influenciará en la cantidad de metal extraído, ya que a una concentración de extractante dada, (HR), la cantidad de extractante disponible para los requerimientos de extracción es dado por su concentración (mL. de extractante orgánico/mL. del diluyente orgánico) multiplicado por el volumen de la fase orgánica, (v), formada por el volumen del extractante y el diluyente, por lo que la cantidad total del extractante estará dada por la relación:  $HRT=(HR)(v)$  (Montes, 1998).

#### 5.5 Cinética de la extracción

La cinética de la extracción por solventes es una función tanto de la cinética de las diversas reacciones químicas que ocurren en el sistema como de las velocidades de difusión de las diversas especies que controlan la química del proceso de extracción.

Siempre que al menos uno de los pasos químicos del mecanismo de reacción general sea lo suficientemente lento, en comparación con la velocidad de difusión, la cinética de extracción dependerá de la velocidad de las reacciones químicas lentas.

La cinética de extracción por difusión se considera en la interfase y dependerá de la velocidad de agitación de las dos fases, de la geometría del equipo de extracción por solventes y de los agitadores utilizados, así como de la viscosidad y densidad de los dos líquidos (Rydberg et al., 1992).

#### 5.6 Isotermas de extracción

Los resultados obtenidos de un estudio de extracción por solventes pueden ser presentados en forma de gráficos. Se le conoce como isoterma de extracción al método que consiste en graficar en el eje de las ordenadas las variaciones de la concentración del metal en la fase orgánica y en las abscisas la concentración del metal en la fase acuosa.

Las técnicas para construir una isoterma de extracción son:

- a) Variación de la concentración del elemento en la solución de lixiviación (acuoso).
- b) Variación de la relación de fases utilizando una composición fija de la solución de lixiviación.
- c) Poner en contacto la solución de lixiviación con el orgánico y una vez separadas las fases, la misma solución de lixiviación se pone en contacto con el orgánico nuevo, y así sucesivamente hasta alcanzar una capacidad de carga máxima.

Para el cobre, se analizan las concentraciones de este en cada fase. Con su isoterma, es posible determinar la carga máxima del cobre en esa fase orgánica en particular, de igual modo las isotermas de despojo se pueden construir utilizando de manera similar el electrolito orgánico cargado y gastado como corrientes de entrada.

### 5.7 Despojo Galvánico Simultáneo

Consiste en mezclar en ciertas proporciones la fase orgánica cargada, la solución de despojo acuosa y la deseada cantidad de reductor en el mismo reactor. La reducción y reacciones de despojo ocurrirán al mismo tiempo. Las fases se separan por medios convencionales.

### 5.8 Despojo Galvánico Separado

Consiste en una etapa de reducción en la que solo se pone en contacto la fase orgánica y reacciona con el metal. Después de un tiempo adecuado para la reducción, la fase orgánica pasa a una etapa de despojo acuoso que entra en contacto con el orgánico que contiene al metal reducido y fases acuosas. Las reacciones de despojo y reducción ocurrirán por separado.

## 5.9 Despojo Galvánico con Piroconversión

En los últimos años, se ha desarrollado el proceso denominado DGPC (despojo galvánico con piroconversión) para la eliminación de hierro en electrolitos de cobre impuros tanto sintéticos como industriales de diversas fuentes. Inclusive, a escala laboratorio, se ha demostrado que es posible eliminar el hierro en forma de óxido férrico de alta pureza.

El despojo galvánico es una variante de la extracción por solventes, ya que consiste en una etapa de cargado y otra de despojo, pero con la diferencia que existe una reacción electroquímica que controla el proceso (Vázquez, 2005).

## 6. Metodología

Para proponer una ruta de separación del cobre y hierro a través del DGPC, se estudiaron conceptos básicos cómo: ¿qué es la extracción por solventes y despojo galvánico?, tipos de extractantes, definiciones de %de extracción, %despojo, relación de fases, etc. Además de la búsqueda de isothermas y curvas de extracción y despojo para identificar algún patrón al modificar un parámetro del proceso. Esta información ha sido obtenida de libros, tesis y artículos encontrados en bases de datos como la dirección general de bibliotecas de la UNAM, Elsevier y la red.

En la siguiente etapa se propuso una ruta de separación del cobre y el hierro. Se evaluaron las distintas etapas del proceso, por separado o juntas para así determinar las condiciones más favorables para cada una de ellas, donde se use una menor cantidad de reactivos, se lleve a cabo el proceso en menor tiempo, con menos energía, etc. y sobre todo que tenga el menor impacto ambiental posible. Se comenzó buscando un extractante altamente selectivo para Cu y Fe, respectivamente. En el caso del cobre se realizó una investigación extensa con la comparación de varias fuentes, ya que ha sido ampliamente documentado, por lo que se sugerían varios tipos de extractantes y sus variantes, acompañados o no de reactivos sinérgicos, modificadores y/o diluyentes.

Para la extracción del hierro, la búsqueda consistió en comparar parámetros de distintos trabajos, donde se utilizó el extractante D2EHPA y la respuesta del proceso al variar cada uno de ellos. De este modo se determinaron las condiciones más convenientes, relacionadas al mayor porcentaje de extracción del hierro.

En la etapa de despojo del hierro, se requirió de una investigación más exhaustiva, ya que, a comparación de las etapas anteriores, hay escasa o limitada bibliografía del uso del despojo galvánico con piroconversión (DGCP). Para determinar las condiciones de cristalización y piroconversión, este trabajo se basó en trabajos previos del mismo tema.

## 7. Resultados y Discusión

En este capítulo, mediante la conjunción de datos de distintas fuentes, se ha propuesto una ruta de extracción para separar al cobre del hierro. La ruta de extracción propuesta se resume en un diagrama de flujo (Figura 7.1), donde se puede observar que es ambientalmente viable, ya que la mayoría de las corrientes se reciclan, se consume chatarra de cobre o hierro, o de sus aleaciones, y se recupera al hierro como hematita.

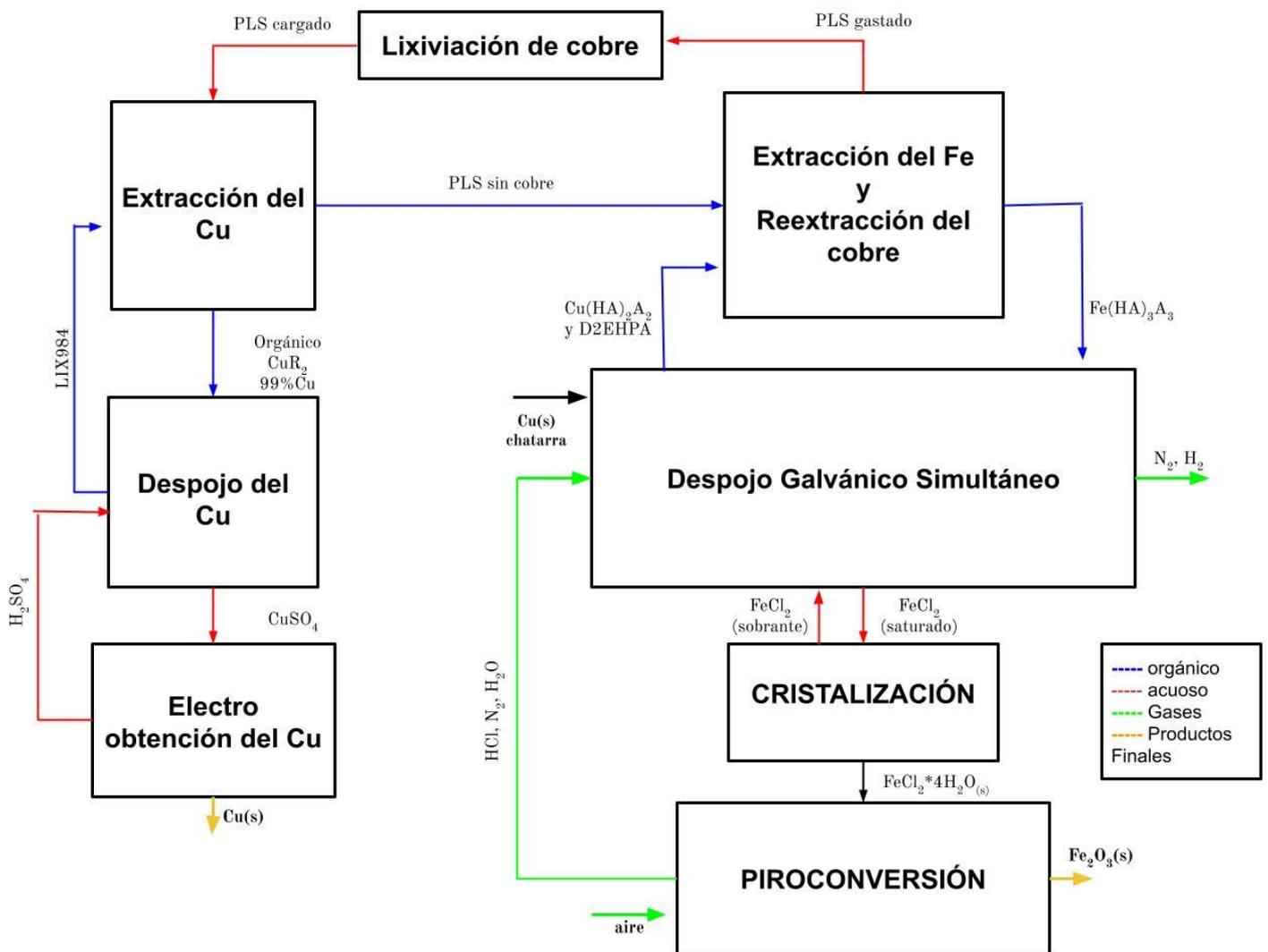
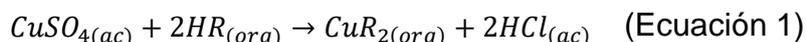


Figura 7.1 Ruta de extracción de cobre y hierro con los extractantes LIX984 y D2EHPA.

## 7.1 Extracción por solventes y despojo del cobre

En la etapa de *extracción de cobre*, el  $\text{CuSO}_4$  proveniente de la lixiviación, reacciona con el extractante: LIX984 a una concentración del 3%, A/O=1, pH= ya sea 2 o 3 durante 3 min, dando como producto un complejo de cobre que pasa a la fase orgánica y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mediante la siguiente reacción:



El orgánico entra a la *etapa de despojo* del cobre, donde el complejo de cobre reacciona con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (180-260 g/L) y es convertido a  $\text{CuSO}_4$ . Mediante esta reacción el extractante es restaurado y recirculado a la etapa de *extracción del cobre*.



### 7.1.2 Efecto del pH inicial

Al aumentar el pH se presenta un aumento de arrastre de la fase orgánica en la acuosa (Navarro et al., 2020). La explicación de este comportamiento se debe al desplazamiento del equilibrio químico que provoca un aumento de la velocidad del frente de sedimentación provocando una mayor cantidad de gotas orgánicas evitando que queden atrapadas en la fase acuosa por no alcanzar la velocidad suficiente para alcanzar el frente de sedimentación. Este comportamiento sugiere que al aumentar el pH del medio es posible obtener una mayor recuperación de cobre.

En la tabla 7.1.2.1 se muestra este comportamiento, donde al aumentar el pH de 2 a 3, el arrastre de fase orgánica aumenta de 164.99 ppm a 174.62 ppm.

Tabla 7.1.2.1 Efecto del pH en el arrastre de fase orgánica en la acuosa

pH	Arrastre de fase, ppm
2	164.99
3	174.62
4	211.14

### 7.1.3 Efecto del porcentaje de extractante

A medida que aumenta la concentración de extractante (LIX984) en la fase orgánica, también lo hacen los arrastres de fase directamente (Navarro et al., 2020). Se piensa que este efecto se debe a la influencia del extractante en las propiedades físicas, ya que a medida que aumenta la concentración de este, también lo hace la viscosidad y la densidad de la fase orgánica, lo que implica que las gotas dispersas se mueven más lentamente, y unirse a su fase correspondiente se vuelve más difícil. En la tabla 7.1.3.1, se muestra este comportamiento.

Tabla 7.1.3.1 Efecto del porcentaje de extractante en el arrastre de fase orgánica en la acuosa

%extractante	Arrastre de fase, ppm
10 %	152.53
20 %	172.91
30 %	263.22

Se ha propuesto como primera etapa la extracción de cobre con el extractante LIX984. En una investigación, se realizó una extracción por solventes de cobre y zinc de soluciones de biolixiviación de minerales de sulfuro de bajo grado, donde se demostró que el extractante LIX984 tiene una alta selectividad para el cobre, con una tasa de extracción superior al 97%, estudiando la influencia de la cantidad de extractante y el tiempo de equilibrio (Zhuo-yue et al., 2005). Los componentes activos de este extractante son: 2-hidroxi-5nonil-acetonfenoneoxima y 2-hidroxi-5-dodecilsalicilaldoxima.

La *influencia del contenido de extractante* ha sido estudiada a una concentración de extractante entre 1-5% v/v, con una A/O=1 y un tiempo de equilibrio de 5 min. En la figura 7.1.3.1 se muestra que con una concentración del 1% de extractante se consiguió una extracción de cobre del 96.94%. Cuando se aumentó al 2%, la extracción del cobre fue de 98.68%, mientras que la extracción del zinc y hierro fue pequeña, de 1.60% y 1.41%, respectivamente. El coeficiente de distribución del Cu en Fe fue de 5200.

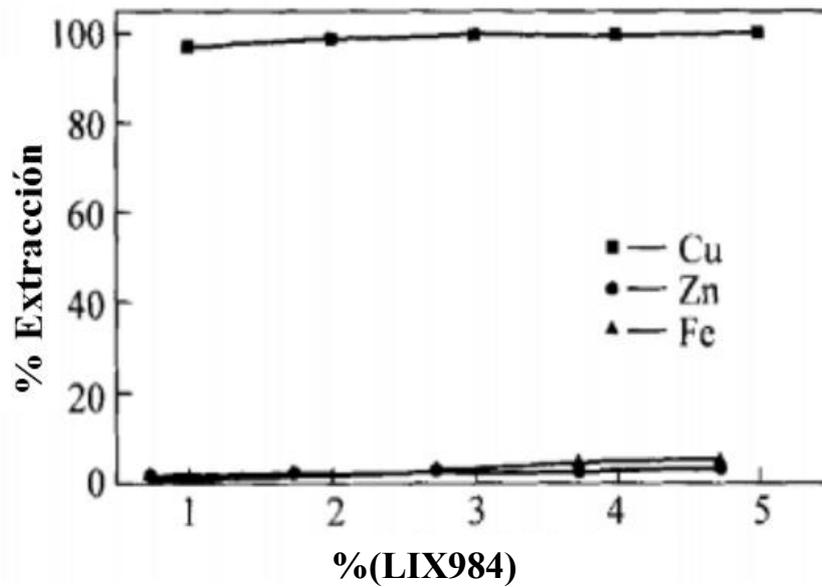


Figura 7.1.3.1 Influencia del contenido de LIX984 en la extracción de cobre. FUENTE: Zhuo-yue, LAN., et al., 2005.

También se estudió la influencia del tiempo de equilibrio a una concentración del 2% de extractante y A/O=1. Se observó que, al incrementar el tiempo de 1 a 2 min, el % de extracción aumentó del 69.62% a 96.26%. Obsérvese la figura 7.1.3.2 en donde se ve esta conducta.

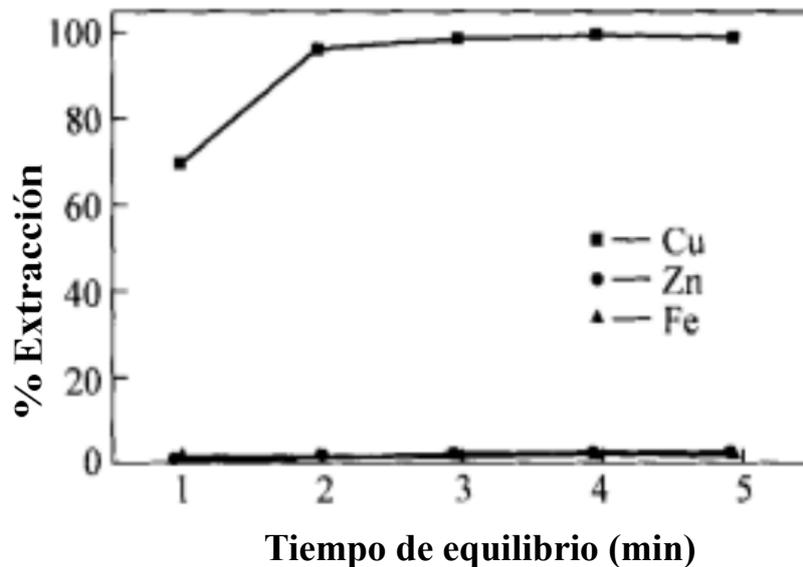


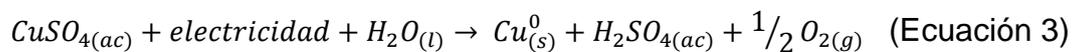
Figura 7.1.3.2 Influencia del tiempo de equilibrio en la extracción de cobre. FUENTE: Zhuo-yue, LAN., et al., 2005.

#### 7.1.4 Mecanismo de extracción del cobre

Durante la extracción del cobre, el grupo oxima (-NOH) y  $\text{Cu}^{2+}$  forman un compuesto de extracción integrado en el anillo que se puede disolver en queroseno. Cuando la fase orgánica cargada de cobre está en contacto con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (180-260 g/L), el  $\text{Cu}^{2+}$  en LIX984 se reemplaza por  $\text{H}^+$  en la solución acuosa, y el  $\text{H}^+$  se transfiere de la fase acuosa a la fase orgánica, el  $\text{Cu}^{2+}$  en la fase orgánica vuelve a la fase acuosa para la regeneración del LIX984 (Rydberg et al., 1992).

#### 7.1.5 Electro Obtención del cobre

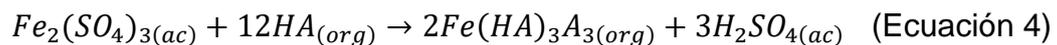
En esta etapa se obtiene cobre metálico.



El  $\text{CuSO}_4$  de la etapa pasada se hace reaccionar con electricidad y agua y se obtiene como subproducto ácido sulfúrico, que se reenvía a la etapa de despojo.

#### 7.2 Extracción por solventes del hierro

Una vez que se ha recuperado el cobre, la operación no termina aquí, ya que PLS proveniente de la lixiviación entra a la *etapa de extracción del hierro, donde, este compuesto se hace reaccionar con una concentración de 30% del extractante: D2EHPA, a condiciones de A/O=1, pH= 3 durante 5 min, produciendo un complejo de Fe(III) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.*



### 7.2.1 D2EHPA

El ácido di (2-etilhexil) fosfórico (DEHPA) es un compuesto organofosforado con la fórmula  $(C_{16}H_{34}O_2)_2P_2O_7$ .

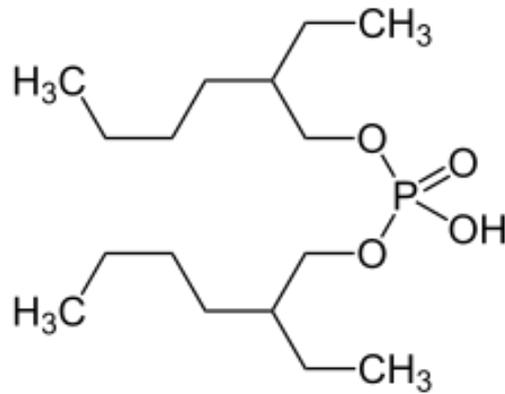


Figura 7.2.1.1 Molécula del extractante D2EHPA.

También se utiliza como aditivo lubricante, inhibidor de corrosión y extractor de metales. Participa en la extracción con solventes de sales de uranio y metales de tierras raras, donde los iones de hierro (II) se extraen después de la reducción de los iones de hierro (III). Además, se utiliza como plastificante y como disolvente en la síntesis de plástico.

### 7.2.2 Efecto del pH inicial

El pH es un factor importante en la extracción por solventes de hierro cuando se usa el extractante: D2EHPA, ya que, de acuerdo a los resultados, un pH bajo sugiere una concentración más baja de H<sup>+</sup>, lo que no impide la extracción de Fe<sup>3+</sup> (Hu et al., 2020). Esta tendencia puede observarse en la figura 7.2.2.1

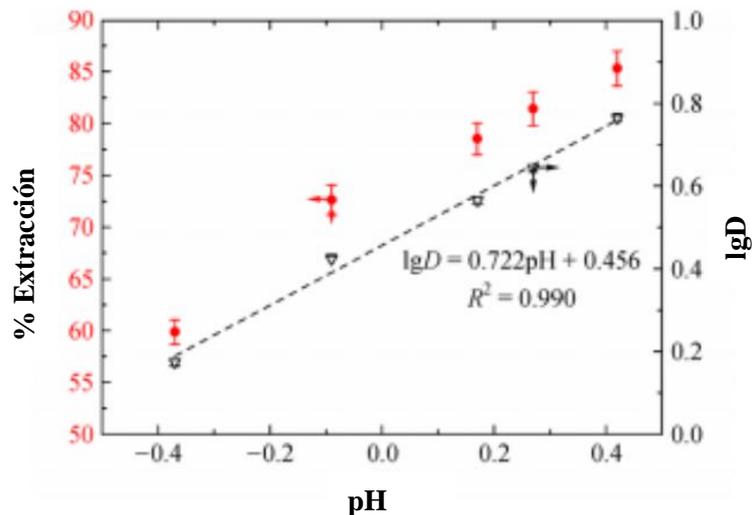


Figura 7.2.2.1 Ejemplo del efecto del pH inicial en el %extracción en un sistema de extracción de Fe con D2EHPA. FUENTE: Hu, G., et al., 2020.

### 7.2.3 Efecto del porcentaje de extractante

En el caso del hierro, la extracción de Fe aumenta linealmente con la concentración de D2EHPA, tal como se muestra en la figura 7.2.3.1

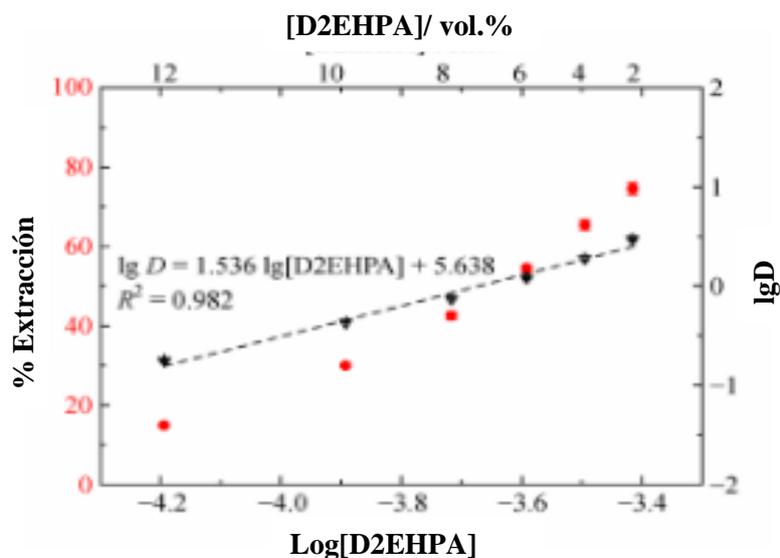


Figura 7.2.3.1 Ejemplo del efecto del contenido de extractante en el %extracción en un sistema de extracción de Fe con D2EHPA. FUENTE: Hu, G., et al., 2020.

De acuerdo a los ejemplos anteriores, una alta concentración de extractante conduce a una alta extracción y cinética. Esto puede beneficiar el proceso al disminuir la cantidad total de consumo de extractantes y pérdida de disolvente por disolución. Sin embargo, una alta concentración de extractante generalmente significa alta viscosidad (Hu et al., 2020).

Se realizó una extracción de zinc y hierro con D2EHPA a una concentración de 30% v/v de extractante, A/O=1 y un tiempo de equilibrio de 5 min. Se estudió la influencia del contenido de extractante, donde a una concentración de éste al 30% se consiguió una extracción del 61.38% de Fe, ya que el Fe (III) es fuertemente extraído con D2EHPA antes que el zinc y calcio, el primero es un aleante frecuente en la chatarra de aleaciones de cobre, las cuales podrían usarse como reductor, mientras que el calcio es una impureza común en estos sistemas.

Este comportamiento se describe en la figura 7.2.3.2 La influencia de equilibrio del tiempo, mostró que al incrementar el tiempo de 1 a 7 min la extracción del hierro aumentó del 40.46% al 70.92% (Figura 7.2.3.3). El cambio en la relación O/A no influye considerablemente en la extracción del Fe, este alcanza el equilibrio desde relaciones bajas (Figura 7.2.3.4).

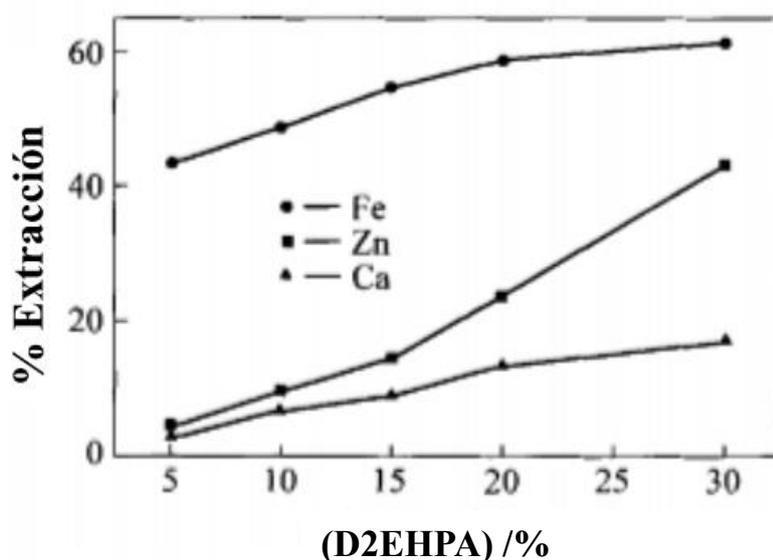


Figura 7.2.3.2 Influencia del contenido de D2EHPA en la extracción de hierro. FUENTE: Zhuo-yue, LAN., et al., 2005.

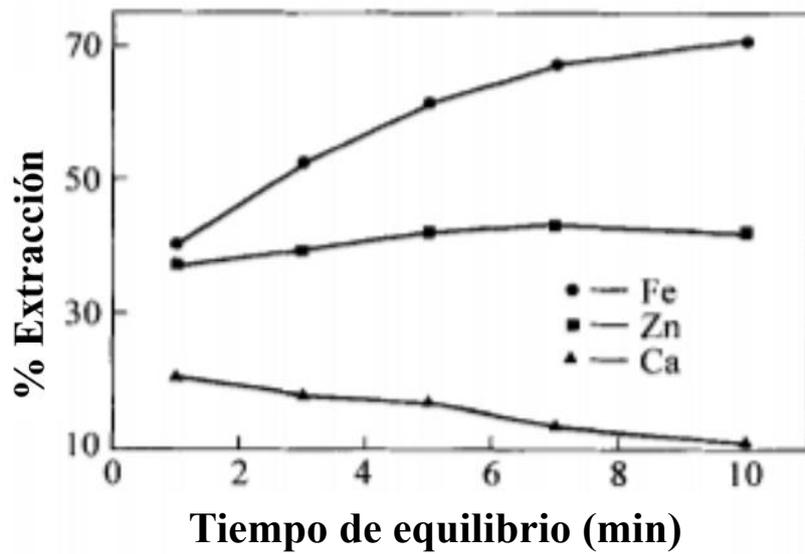


Figura 7.2.3.3 Influencia del tiempo de equilibrio en la extracción de hierro. FUENTE: Zhuo-yue, LAN., et al., 2005.

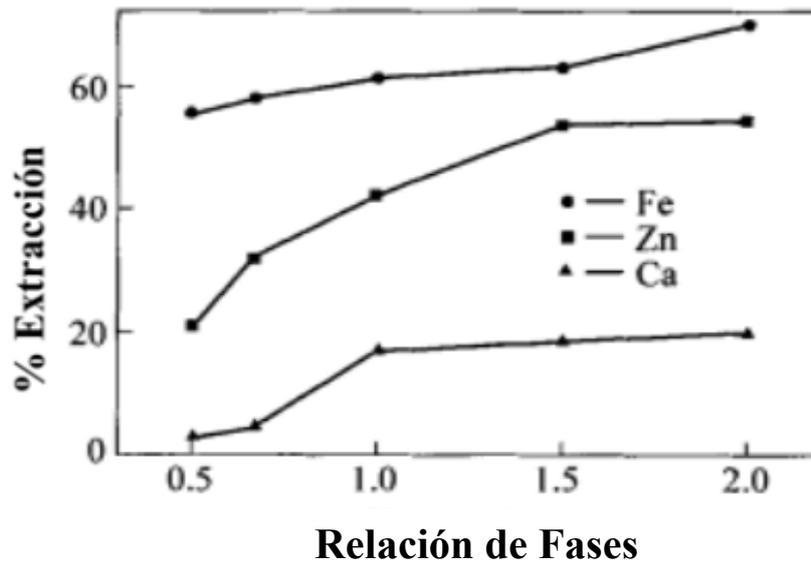


Figura 7.2.3.4 Influencia de la relación de fases en la extracción de hierro. FUENTE: Zhuo-yue, LAN., et al., 2005.

En el efecto de la influencia del pH, la extracción aumenta al aumentar el valor del pH en el acuoso, ya que desplaza el equilibrio de la reacción hacia la derecha, acelerando la extracción del metal. Esta relación se explica en la ecuación 4.

Para observar este comportamiento más claramente, en la figura 7.3.2.5 al aumentar el pH de 1.5 a 3, la extracción del hierro es de 53.67% y 83.26%, respectivamente.

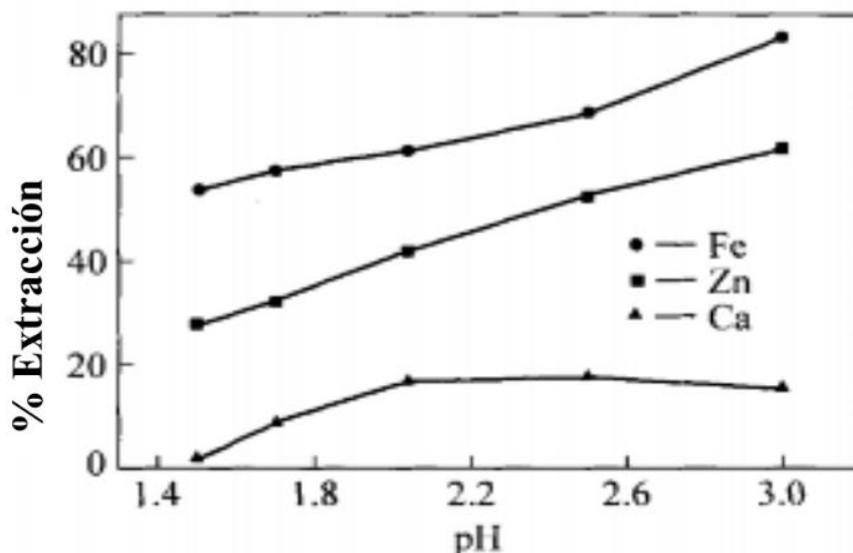


Figura 7.3.2.5 Influencia del pH en la extracción de hierro. FUENTE: Zhuo-yue, LAN., et al., 2005.

#### 7.2.4 Despojo del ion férrico a partir del D2EHPA

Se ha considerado realizar un despojo selectivo del hierro (III) variando la concentración de ácido sulfúrico y el tiempo de equilibrio, donde la fase orgánica cargada vino de la extracción pasada y tiene una composición de 3.58 g/L de zinc, 3.01 g/L de hierro y 0.10 g/L de calcio.

Se encontró que el despojo del hierro (III) con el  $H_2SO_4$  es muy difícil, incluso a altas concentraciones de éste. Se logró el despojo con HCl, cuando se realizaron los experimentos a una A/O=1 y un tiempo de equilibrio de 5 min, de acuerdo a la figura 7.2.4.1 se observó que a una concentración 6M de HCl, el despojo de hierro (III) fue de aproximadamente el 90%. Sin embargo, esta alternativa se desechó al considerar al despojo galvánico.

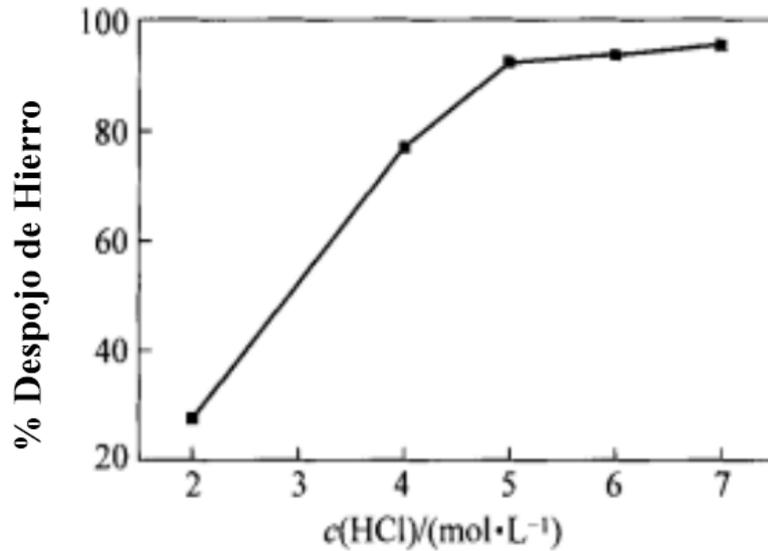


Figura 7.2.4.1 Influencia de la concentración de HCl en el despojo de hierro. FUENTE: Zhuo-yue, LAN., et al.,

Durante el despojo galvánico, el ion que es despojado es el ferroso y para obtenerlo es necesario imponer condiciones reductoras:



Pero la gran ventaja es que esta reacción ocurre a pH tan altos como 1.5-2.0, por lo cual el agente despojante del hierro que se propone es el HCl diluido, el cual se obtiene por condensación de los gases efluentes de la piroconversión.

### 7.3 Despojo Galvánico

El complejo de Fe(III) proveniente de la extracción por solventes de hierro (Ecuación 4) entra a la etapa de despojo galvánico simultáneo, llamada así porque se llevan a cabo dos reacciones simultáneas: reducción y despojo químico del hierro.

En la reducción del hierro, se hace reaccionar el complejo con chatarra de cobre metálico reduciendo al Fe(III) a Fe(II): es necesario utilizar un reductor, ya sea de Cu o Fe. De acuerdo a la serie electromotriz, el reductor más conveniente para el Fe<sup>3+</sup> es el Cu<sup>0</sup> ya que su fuerza reductora es mayor a la del Fe<sup>0</sup> (Figura 7.3.1).

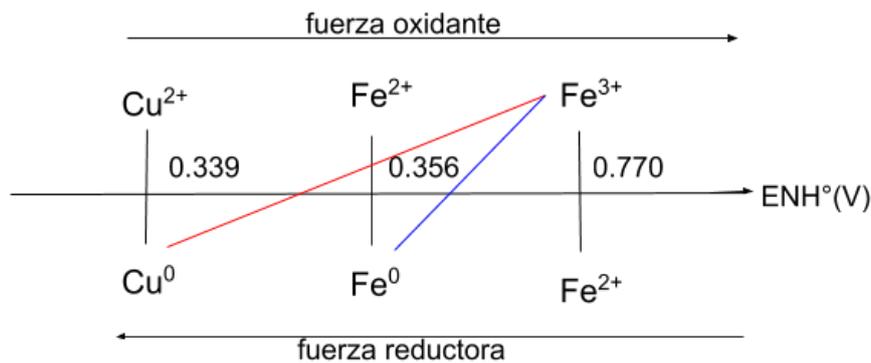
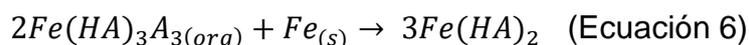


Figura 7.3.1 Serie electromotriz

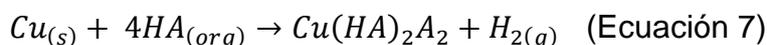
De acuerdo con las reacciones, el cobre se recupera durante la extracción del hierro; por lo cual, no habría una pérdida o consumo neto de cobre. Más bien, ocurre un enriquecimiento de cobre en la planta porque su concentración aumenta durante la lixiviación y pasos subsiguientes.

Si se adopta el uso de chatarra de cobre, lo que adicionalmente se logra es la refinación del cobre contenido en la misma. Si se consume una chatarra interna, subproducto del proceso, entonces se tiene sólo un consumo neto de electrones para producir óxido férrico. Si se consume chatarra de cobre externa a la planta, adicionalmente a la venta del óxido de hierro, se gana al refinar el cobre contenido en la chatarra sin recurrir a una fusión y refinación pirometalúrgica.

### 7.3.1 Reducción del ion férrico

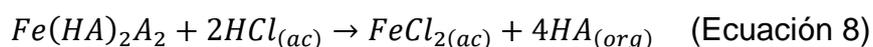


### 7.3.2 Reacción parásita

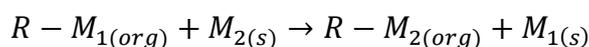


Las reacciones electroquímicas que ocurren durante el despojo galvánico comienzan con la disolución parcial del agente reductor en la solución orgánica. Este funciona de forma similar al proceso de cementación en soluciones acuosas, reduciendo aquellas especies con menor potencial de oxidación. Es importante señalar que las reacciones electroquímicas están controladas por la disponibilidad de agentes reductores en el sistema y la concentración de las especies a reducir en la fase orgánica, así como el recubrimiento continuo por la superficie del agente reductor con las especies reducidas desorbidas de la solución orgánica disminuye la superficie disponible para las reacciones electroquímicas. En teoría, si la superficie del agente reductor está completamente cubierta, la reacción de despojo galvánico cesa por completo (Lacerda et al., 2001).

### 7.3.3 Despojo químico del hierro



La técnica de despojo galvánico utiliza un sistema heterogéneo compuesto por una solución orgánica que contiene al metal de interés, en contacto con un metal sólido utilizado como reductor donde pueden ocurrir reacciones electroquímicas en la interfaz entre el agente reductor y la solución orgánica. La reacción de despojo galvánico se puede escribir como una reacción de desplazamiento orgánico:



donde  $M_1$  representa el ión metálico que se va a eliminar,  $M_2$  es el metal reductor y R-Mn es la fase orgánica que contiene el ión  $M_n$ .

Se debe utilizar suficiente solución orgánica en el despojo galvánico para formar un complejo tanto con  $M_1$  como con  $M_2$  (Lacerda et al., 2001).

Al usarse el cobre metálico como reductor, se forma un complejo de Cu(II), el cual debe entrar a una etapa simultánea con la extracción del hierro, llamada reextracción del cobre donde se hace reaccionar al complejo de Cu (II) con  $H_2SO_4$ , produciendo  $CuSO_4$  que es recirculado a la etapa de lixiviación.



El complejo de Fe(II) reacciona con el HCl formado por la condensación de los gases provenientes de la piroconversión, el resultado de esta reacción da como productos  $FeCl_2$  y la regeneración del extractante D2EHPA que se recircula a la etapa de extracción del hierro. Durante el despojo galvánico simultáneo, debido al uso de cobre metálico, se produce una reacción parásita, donde parte del cobre reacciona con D2EHPA produciendo un complejo de Cu(II) que es posible reextraerlo, y gases de  $H_2$ . Esta reacción disminuye por ende la eficiencia del despojo galvánico.

#### 7.4 Cristalización

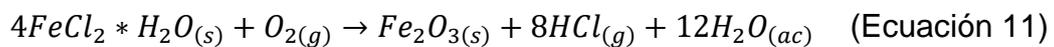
Después de la etapa de despojo, se obtiene una solución saturada de cloruro ferroso, la cual se cristaliza con agua, formando cristales de cloruro ferroso tetrahidratado.



## 7.5 Piroconversión

Es un proceso mediante el cual una sal reacciona con oxígeno (aire generalmente), se transforma y/o convierte en un óxido u otro compuesto a altas temperaturas eliminando compuestos o elementos que acompañen a la sal.

Los cristales obtenidos de la etapa de cristalización, “se llevan a un horno a 400°C, para oxidarlos con presencia de oxígeno, obteniéndose hematita, cloruro de hidrógeno y agua en forma de vapor como productos de esta oxidación” (Flores, 2010), a este proceso se le llama *piroconversión*:



El  $FeCl_2$  obtenido del despojo galvánico se cristaliza, obteniéndose cristales de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  que deben entrar a la etapa de *piroconversión*. En esta etapa, los cristales son introducidos a un horno a 400°C para oxidarlos con presencia de oxígeno proveniente de una inyección de aire estequiométrico, obteniéndose hematita, cloruro de hidrógeno, nitrógeno y agua en forma de vapor como productos de esta oxidación. Estos gases van a recircularse al despojo galvánico y ahí se van a condensar, excepto el nitrógeno, este saldrá del sistema junto al  $H_2$  proveniente de la reacción parásita.

## 7.6 Selectividad de la propuesta del proceso

Para ayudar a definir los parámetros ideales del proceso, se estudió la extracción de cobre con LIX984 y D2EHPA variando los parámetros como el tiempo de mezcla, la concentración de extractante, el pH y la temperatura. Dónde la composición de la solución sintética fue de 3200 mg/L Ni, 770 mg/L de Cu, 800 mg/L de Fe, 200 mg/L de Zn, 22 mg/L de Co, 60 mg/L de Mg, 90 mg/L de Cd, 65 mg/L Na y el resto de Mn, Pb, Mo y V. Se han encontrado los siguientes resultados descritos en la figura 7.6.1 (Soezi et al., 2020):

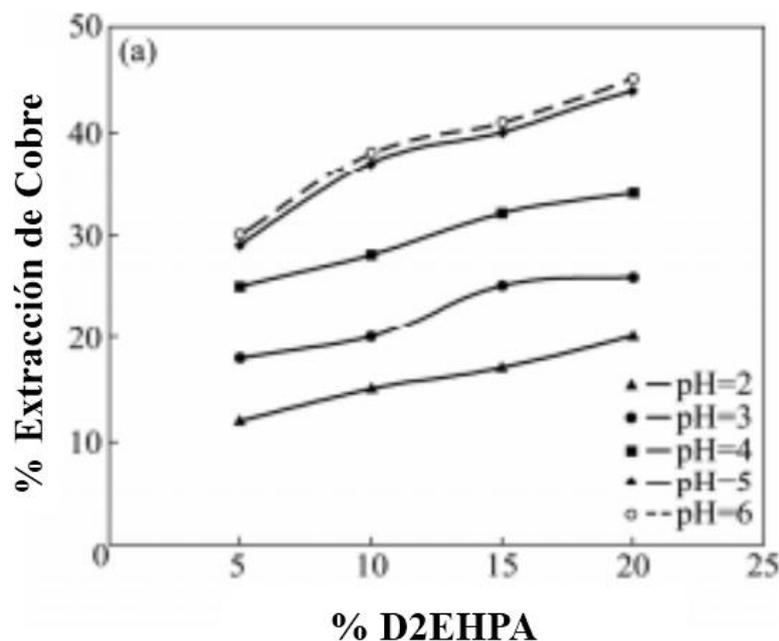


Figura 7.6.1 Extracciones de Cu de una solución sintética que contiene Cu y Ni con D2EHPA en un rango de pH: 2-6 a distintas concentraciones de extractante (28 °C; 500 r/min; 3 min; O/A=1:1). FUENTE: Soezi, A., et al., 2020.

De acuerdo a la figura 7.6.1, la concentración de D2EHPA no tiene un efecto significativo en la extracción del cobre y solo se consigue a valores de pH altamente básicos o altamente ácidos. A un pH 3, una concentración 11% de LIX984 y bajo condiciones óptimas (Figura 7.6.2) es posible extraer el 100% de Cu. A un tiempo de mezclado de 7 min y un 11% de LIX984 se alcanza una extracción del 99.99% de Cu, y es posible observar que pasando los 15 min, la extracción comienza a disminuir (Figura 7.6.3).

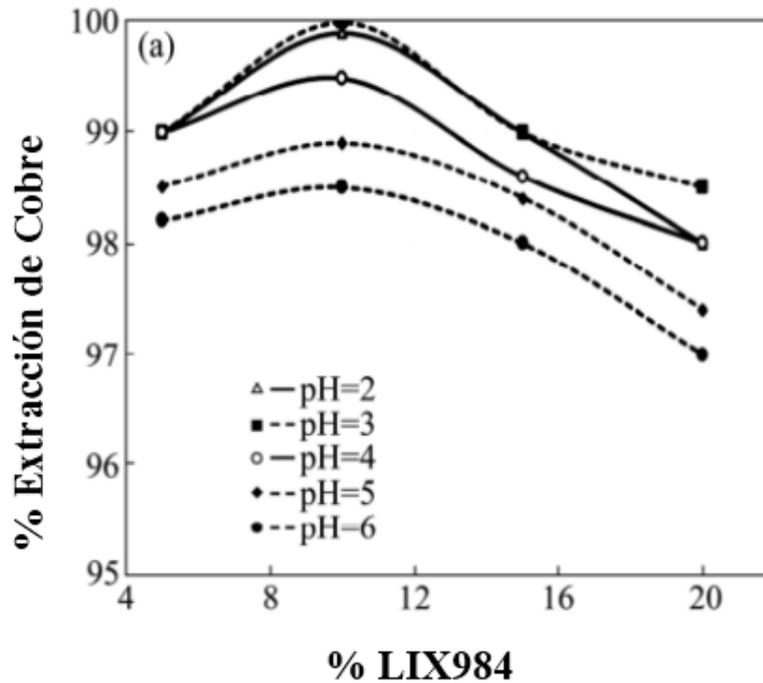


Figura 7.6.2. Extracciones de Cu de una solución sintética que contiene Cu y Ni con LIX984 a distintas condiciones de pH y concentración de extractante. (28 °C, 500 r/min, 3 min, O/A =1:1). FUENTE: Soeezi, A., et al., 2020.

Por estas razones, se ha propuesto extraer primero al cobre y luego al hierro. El extraer al hierro en segundo lugar hace que la solución se acidifique un poco más. Esto previene la extracción del cobre cuando se hace la extracción del hierro; inclusive favorece el despojo del cobre que está en el orgánico. Mientras que la acidificación ayuda a la lixiviación del cobre y del hierro, la presencia del cobre en la solución de lixiviación de retorno probablemente no acelera la lixiviación del cobre, pero el resultado final será que la concentración de cobre en el circuito de lixiviación sea mayor que cuando se opera convencionalmente.

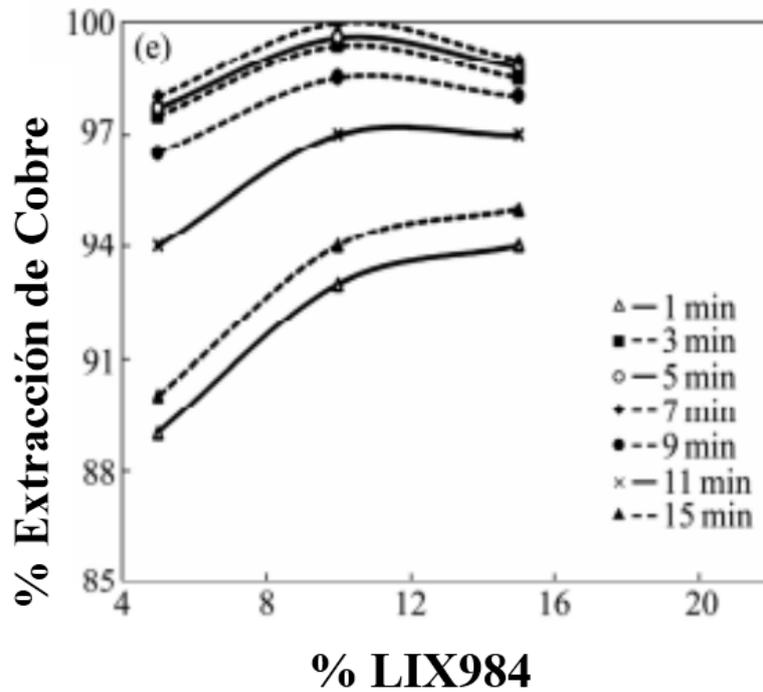


Figura 7.6.3 Extracciones de Cu de una solución sintética que contiene Cu y Ni con LIX984 a distintos tiempos de mezclado y concentración de extractante. (28 °C, 500 r/min, pH=5, O/A =1:1). FUENTE: Soeezi, A., et al., 2020.

En la tabla 7.6.1, se muestran las variaciones de % de extracción y coeficiente de distribución del cobre a distintas condiciones de pH.

Tabla 7.6.1. %Extracción y coeficiente de distribución de iones de cobre de soluciones usando LIX984 (10%, 28°C, 500r/min, 3min).

pH	% Extracción	Coficiente de distribución
2	99.90	999.00
3	99.99	9999.00
4	99.55	221.20
5	98.90	89.91
6	98.40	61.50

## 8. Conclusiones

Con la revisión de la literatura, por medio de diversas fuentes, se ha podido conocer a fondo el proceso hidrometalúrgico del cobre y en específico, la eliminación del hierro de este y proponer una mejora, así como profundizar en el conocimiento acerca de la separación mediante la técnica de extracción por solventes, tanto del cobre como del hierro, donde este último no solo se limitó a su extracción con D2EHPA, sino que durante la investigación también se encontraron otros extractantes posibles de utilizar.

Para el estudio de la extracción por solventes, la investigación se fundamentó específicamente en el método de despojo galvánico.

Con ayuda de los resultados presentados, se puede concluir que, es posible implementar el despojo galvánico con piroconversión en el proceso de obtención hidrometalúrgica del cobre, recuperando al hierro y logrando su aprovechamiento obteniéndolo en forma de hematita, un compuesto ambientalmente sustentable.

Con la ruta propuesta y las distintas evaluaciones de comportamientos del sistema ante algún parámetro específico, fue posible proponer las condiciones óptimas para utilizar una cantidad relativamente baja de extractante y obtener porcentajes de extracción considerables, también, se pueden recircular a estos extractantes, haciendo realizable el bajo consumo de estos, trayendo consigo beneficios económicos y sobre todo, ambientales. Por lo que, mediante este trabajo, se logró elaborar una propuesta de un proceso para la separación de hierro de un sistema de cobre quizá ambientalmente sustentable.

## 9. Referencias

- [1] Barrera, J. (2012). Proceso para obtención de óxido férrico a partir de soluciones acuosas ferríferas. Patente No. 356442. 9º Piso de la Torre de Rectoría S/N, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, 04510, Distrito Federal, MÉXICO.
- [2] BARRERA, J., T. J. O'KEEFE (1999) A Continuous Flow Evaluation of the Galvanic Stripping Process, *Separation Science and Technology*, 34:12, 2395-2405, DOI: 10.1081/SS-100100780
- [3] Bazin, C., Hodouin, D., & Zouadi, M. (2005, agosto). Data reconciliation and equilibrium constant estimation: Application to copper solvent extraction (80). <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.06.014>
- [4] Cámara Minera de México. (2020). Informe anual 2020. Recuperado de: [https://camimex.org.mx/application/files/5816/0204/8730/info\\_2020.pdf](https://camimex.org.mx/application/files/5816/0204/8730/info_2020.pdf) (21/05/2021)
- [5] Comisión Chilena del Cobre (2017). Tendencias de usos y demanda de productos de cobre. Recuperado de: <https://www.cochilco.cl/Mercado%20de%20Metales/Tendencias%20de%20usos%20y%20demanda%20de%20productos%20de%20cobre.pdf>
- [6] Demopoulos, G. P., & Gefvert, D. L. (1984, julio). IRON(III) REMOVAL FROM BASE-METAL ELECTROLYTE SOLUTIONS BY SOLVENT EXTRACTION (12). *Hidrometallurgy*. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(84\)90003-3](https://doi.org/10.1016/0304-386X(84)90003-3)
- [7] Flores Rivera, Alberto. (2010) Viabilidad del uso del despojo galvánico y la piroconversión para remover hierro de una planta hidrometalúrgica de zinc. UNAM.
- [8] Fortes, M. C. B., Martins, A. H., & Benedetto, J. S. (2003, junio). Indium recovery from acidic aqueous solutions by solvent extraction with D2EHPA: a statistical approach to the experimental design (20). *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322003000200005>
- [9] Free, M. L. (2013). *HYDROMETALLURGY*. Recuperado de: <https://onlinelibrary-wiley-com.pbidi.unam.mx:2443/doi/pdfdirect/10.1002/9781118732465> (pág 184).
- [10] Habashi, F. (1997). *Handbook of extractive metallurgy volume 2*. Wiley.VCH.

- [11] Hu, G., Wu, Y., Chen, D., Wang, Y., Qi, T., & Wang, L. (2020, mayo). Selective removal of iron(III) from highly salted chloride acidic solutions by solvent extraction using di(2-ethylhexyl) phosphate. Higher Education Press 2020. <https://doi.org/10.1007/s11705-020-1955-4>
- [12] Jiang, F., Yin, S., Zhang, L., Peng, J., Ju, S., D. Miller, J., & Wang, X. (2018). Solvent extraction of Cu(II) from sulfate solutions containing Zn(II) and Fe (III) using an interdigital micromixer (177). *Hydrometallurgy*. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.06316>
- Mont'Alverne Martins, J., Silva Guimarães, A., Junqueira Bourdot Dutra, A., & Borges Mansur, M. (2019, junio). Hydrometallurgical separation of zinc and copper from waste brass ashes using solvent extraction with D2EHPA (2). *Journal of Materials Research and Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.06316>
- [13] Kitobo, W., Gaydardzhiev, S., Frenay, J., Bastin, D., & Ndala, I. (2010, febrero). Separation of Copper and Zinc by Solvent Extraction During Reprocessing of Flotation Tailings (45). *Separation Science and Technology*. <https://doi.org/10.1080/01496390903529869>
- [14] Lacerda, D. F. C., Pereira, J. F. G., & Martins, A. H. (2001, junio). GOLD RECOVERY BY GALVANIC STRIPPING OF AN ANIONIC ORGANIC EXTRACTANT (2). *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322001000200008>
- [15] Montes García, E. M. (1998). Extracción por solventes para el complejo  $\text{Ag}(\text{CN})_2$  utilizando extractantes organofosforosos (9235). Recuperado de <http://www.bidi.uson.mx/TesisIndice.aspx?tesis=9235>
- [16] Navarro Donoso, Patricio et al. Estudio experimental de atrapamiento de fases en extracción por solventes de cobre. *DYNA*, [S.l.], v. 87, n. 213, p. 85-90, abr. 2020. ISSN 2346-2183. Disponible en: <https://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/84413/74398>. Fecha de acceso: 28 sep. 2020 doi:<https://doi.org/10.15446/dyna.v87n213.84413>.
- [17] Ren, Z., Zhang, W., Meng, H., Liu, Y., & Dai, Y. (2007). Extraction Equilibria of Copper(II) with D2EHPA in Kerosene from Aqueous Solutions in Acetate Buffer Media (52). *Journal of Chemical and Engineering*. Recuperado de <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [18] Rydberg, Jan, Musikas, & Claude. (1992). Principles and Practices of Solvent Extraction. Recuperado de:

<http://eds.b.ebscohost.com.pbidi.unam.mx:8080/eds/ebookviewer/ebook/bmxlYmtfXzQ2OTgyX19BTg2?sid=f5461537-0d3b-44e2-a4e7-0dc2af5bbb3e@sessionmgr4006&vid=1&format=EB>

[19] SATO, T., NAKAMURA, T., & IKENO, M. (1985). THE EXTRACTION OF IRON(III) FROM AQUEOUS ACID SOLUTIONS BY DI(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHORIC ACID (15). Elsevier Science Publishers B.V. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(85\)90055-6](https://doi.org/10.1016/0304-386X(85)90055-6)Getrightsandcontent

[20] Schlesinger, M. E., King, M. J., Sole, K. C., & Davenport, W. G. (2011). Extractive Metallurgy of Copper (5ta edición). Elsevier.

[21] "Secretaría de Economía. Coordinación general de economía. (2013). Perfil de mercado del hierro-acero. Recuperado de: [https://www.economia.gob.mx/files/comunidad\\_negocios/industria\\_comercio/informacionSectorial/minero/pm\\_hierro\\_acero\\_1013.pdf](https://www.economia.gob.mx/files/comunidad_negocios/industria_comercio/informacionSectorial/minero/pm_hierro_acero_1013.pdf) (20/05/2021)"

[22] SEMARNAT (2012). Diario Oficial. Primera Sección (Requisitos de protección ambiental de los sistemas de lixiviación de cobre). Recuperado de: <https://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/PPD02/D0760.pdf>

[23] SOEEZI, A., ABDOLLAHI, H., SHAFAEI, S. Z., & RAHIMI, E. (2020, febrero). Extraction and stripping of Cu and Ni from synthetic and industrial solutions of Sarcheshmeh Copper Mine containing Cu, Ni, Fe and Zn ions (N.o 2). Transactions of Nonferrous Metals Society of China. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65232-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65232-3)

[24] Sun, J., & O'Keefe, T. J. (2002). An evaluation of steel scrap as a reducing agent in the galvanic stripping of iron from D2EHPA (No 15). Minerals Engineering. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(02\)00004-3](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00004-3)

[25] U.S. Congress, Office of Technology Assesment. (1988). Copper: Technology and Competitiveness. Washington, DC: U.S: Government Printing Office.

[26] Vasilyev, F., Virolainen, S., Sainio, T. (2018). Modeling the liquid-liquid extraction equilibrium of iron (III) with hydroxyoxime extractant and equilibrium-based simulation of countercurrent copper extraction circuits (No 175). Chemical Engineering Science. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.10.003>

[27] Vazquez, O. (2005). Implantación del despojo galvanico y la piroconversion en la hidrometalurgia del zinc. UNAM Facultad de Química

[28] Zhuo-yue, LAN., Yue-hua, HU., Jian-she, LIU., & Jun, WANG. (2005). Solvent extraction of copper and zinc from bioleaching solutions with LIX984 and D2EHPA (12). China: J. CENT. SOUTH UNIV. TECHNOL.

[29] "谢铿, 王海北, 刘三平, 李达, & 薛宇飞. (2019). Continuous solvent extraction of copper from the chloride leaching solution of copper anode slime. Mining & Metallurgy (10057854), 28(5), 55.

doi: 10.3969/ j.issn. 1005-7854.2019.05.010"