



# **Universidad Nacional Mayor de San Marcos**

**Universidad del Perú. Decana de América**

**Facultad de Química e Ingeniería Química**

**Escuela Profesional de Ingeniería Química**

## **Condiciones de operación para disminuir la concentración de níquel en el proceso de obtención de cadmio refinado de la empresa Nexa Resources Cajamarquilla S.A.C.**

### **TRABAJO DE SUFICIENCIA PROFESIONAL**

**Para optar el Título Profesional de Ingeniera Química**

#### **AUTOR**

**Elizabeth Liset ESCALANTE PACOTAYPE**

#### **ASESOR**

**Dr. José Angel PORLLES LOARTE**

**Lima, Perú**

**2023**



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

## Referencia bibliográfica

---

Escalante, E. (2023). *Condiciones de operación para disminuir la concentración de níquel en el proceso de obtención de cadmio refinado de la empresa Nexa Resources Cajamarquilla S.A.C.* [Trabajo de Suficiencia Profesional de Pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Escuela Profesional de Ingeniería Química]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

---

## Metadatos complementarios

| Datos de autor                   |                                                                                           |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nombres y apellidos              | Elizabeth Liset Escalante Pacotaype                                                       |
| Tipo de documento de identidad   | DNI                                                                                       |
| Número de documento de identidad | 71069687                                                                                  |
| URL de ORCID                     | <a href="https://orcid.org/0009-0006-6102-9888">https://orcid.org/0009-0006-6102-9888</a> |
| Datos de asesor                  |                                                                                           |
| Nombres y apellidos              | José Angel Porlles Loarte                                                                 |
| Tipo de documento de identidad   | DNI                                                                                       |
| Número de documento de identidad | 25629269                                                                                  |
| URL de ORCID                     | <a href="https://orcid.org/0000-0003-1517-6642">https://orcid.org/0000-0003-1517-6642</a> |
| Datos del jurado                 |                                                                                           |
| Presidente del jurado            |                                                                                           |
| Nombres y apellidos              | Juan Edmundo Estrada Alarcón                                                              |
| Tipo de documento                | DNI                                                                                       |
| Número de documento de identidad | 06810008                                                                                  |
| Miembro del jurado 1             |                                                                                           |
| Nombres y apellidos              | Víctor Manuel Fernández Guzmán                                                            |
| Tipo de documento                | DNI                                                                                       |
| Número de documento de identidad | 06690674                                                                                  |
| Miembro del jurado 2             |                                                                                           |
| Nombres y apellidos              | José Angel Porlles Loarte                                                                 |
| Tipo de documento                | DNI                                                                                       |
| Número de documento de identidad | 25629269                                                                                  |
| Datos de investigación           |                                                                                           |

|                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Línea de investigación                                 | C.0.4.16. Lixiviación de minerales                                                                                                                                                                                                                                          |
| Grupo de investigación                                 | No aplica.                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| Agencia de financiamiento                              | Proyecto realizado con fondos propios del autor.                                                                                                                                                                                                                            |
| Ubicación geográfica de la investigación               | Refinería Nexa Resources Cajamarquilla<br>S.A.C.<br><br>País: Perú<br>Departamento: Lima<br>Provincia: Lima<br>Distrito: Lurigancho<br>Centro poblado: Cajamarquilla<br>Alt. Carretera Central Km 9.5. Desvío a Huachipa<br>Latitud: -11.97076<br>Longitud: -76.88568       |
| Año o rango de años en que se realizó la investigación | 2023                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| URL de disciplinas OCDE                                | Minería, Procesamiento de minerales<br><a href="https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.07.05">https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.07.05</a><br><br>Ingeniería Química<br><a href="https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.04.00">https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.04.00</a> |

# UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)

## FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

Central Telefónica: 619-7000

### ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA

#### ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TRABAJO DE SUFICIENCIA PROFESIONAL

Los suscritos miembros del Jurado Calificador nombrados por el señor Presidente del Comité Ejecutivo del "Programa Ciclo Taller de Titulación Profesional por la Modalidad de Tesis y Trabajo de Suficiencia Profesional para la Facultad de Química e Ingeniería Química 2023", bajo la Presidencia del Mg. **JUAN EDMUNDO ESTRADA ALARCÓN**; Dr. **VÍCTOR MANUEL FERNÁNDEZ GUZMÁN** (Miembro) y el Dr. **JOSÉ ANGEL PORLLES LOARTE** (Asesor); habiendo presentado para tal efecto el **TRABAJO DE SUFICIENCIA PROFESIONAL**, titulada "**Condiciones de operación para disminuir la concentración de níquel en el proceso de obtención de cadmio refinado de la empresa Nexa Resources Cajamarquilla S.A.C.**", después de **SUSTENTADA Y APROBADA** el trabajo de suficiencia profesional elaborado por la bachiller en Ingeniería Química: **ELIZABETH LISET ESCALANTE PACOTAYPE**; para optar el **TÍTULO PROFESIONAL** de **INGENIERA QUÍMICA**, acordaron calificarlo con la **NOTA** de:

DIECIOCHO

(LETRAS)

(18)

(NÚMEROS)

Ciudad Universitaria, 16 de diciembre del 2023.

Mg. **JUAN EDMUNDO ESTRADA ALARCÓN**  
Presidente

Dr. **VÍCTOR MANUEL FERNÁNDEZ GUZMÁN**  
Miembro

Dr. **JOSÉ ANGEL PORLLES LOARTE**  
Asesor

Dr. **RUBEN ALFREDO PALOMINO INFANTE**  
Director de la E.P. de Ingeniería Química





**Universidad Nacional Mayor de San Marcos**

Universidad del Perú. Decana de América

**Vicerrectorado de Investigación y Posgrado**



### **CERTIFICADO DE SIMILITUD**

Yo Porlles Loarte José Angel en mi condición de asesor acreditado con la Resolución Decanal N°000026-2024-D-FQIQ/UNMSM del trabajo de suficiencia profesional, cuyo título es **“Condiciones de operación para disminuir la concentración de níquel en el proceso de obtención de cadmio refinado de la empresa Nexa Resources Cajamarquilla S.A.C.”**, presentado por la bachiller en Ingeniería Química Escalante Pacotaype Elizabeth Liset para optar el título Profesional de Ingeniera Química CERTIFICO que se ha cumplido con lo establecido en la Directiva de Originalidad y de Similitud de Trabajos Académicos, de Investigación y Producción Intelectual. Según la revisión, análisis y evaluación mediante el software de similitud textual, el documento evaluado cuenta con el porcentaje de **13%** de similitud, nivel **PERMITIDO** para continuar con los trámites correspondientes y para su **publicación en el repositorio institucional**. Se emite el presente certificado en cumplimiento de lo establecido en las normas vigentes, como uno de los requisitos para la obtención el título correspondiente.

Firma del Asesor

DNI: 25629269

Nombres y apellidos del asesor:

Porlles Loarte José Angel



**DEDICATORIA:**

A Dios quien guía mi camino,  
a mis adorados padres por su apoyo incondicional  
y a mis queridas hermanas.

## **Agradecimientos**

Presento mi agradecimiento a mi asesor académico, el Dr. José Angel Porlles Loarte, por su paciencia, motivación y gran soporte durante el desarrollo del presente trabajo. A la empresa Nexa Resources Cajamarquilla S.A., especialmente al equipo de la gerencia de Hidrometalurgia, dirigida por el gerente de área, el Ing. Daniel Carbonel; de la misma manera agradezco al ingeniero de procesos, Renzo Alvarado, por asesorarme durante las pruebas experimentales de mi trabajo de investigación; de la misma manera también agradezco al jefe de Planta de Purificación y Cadmio, el Ing. Paolo Lermo, por contribuir a mi desarrollo personal y profesional durante mi permanencia laboral en la empresa. Por ultimo y no menos importante, también quiero agradecer a los operadores de la 1era PP de la Planta de Cadmio, por brindarme sus conocimientos y experiencias del proceso de obtención de cadmio durante mi permanencia en la refinería de Cajamarquilla.

## Resumen

El presente Trabajo de Suficiencia Profesional (TSP) de enfoque cualitativo, con diseño experimental y de carácter aplicativo, propone el uso de la esponja de cadmio para la disminución de la concentración del níquel en la solución lixiviada de la primera esponja de cadmio, de un proceso hidrometalúrgico para la obtención del cadmio metálico, con la finalidad de disminuir la recirculación de la solución referida hacia el circuito de obtención del zinc. La problemática radica en que, debido a esta anomalía, níquel alto en la solución lixiviada, no se puede dar continuidad al proceso de obtención de cadmio y como consecuencia genera tiempos muertos de producción. Se realizó un diseño experimental, tomando como puntos de referencias muestras de solución lixiviada contaminada con níquel, en las siguientes concentraciones iniciales: 271 mg/L, 281 mg/L y 707 mg/L, cabe mencionar que para la última muestra mencionada se realizó dos corridas, con la diferencia que una de ellas se acondicionó un sistema de inyección de aire. Los resultados obtenidos mostraron efectivamente la disminución de las concentraciones de zinc, siendo los sistemas con inyección de vapor que mostraron una mejor disminución de níquel en la solución, estos valores fueron 95.27%, 96.26%, 77.23% y 97.03%, respectivamente. Finalmente se concluye que la esponja de cadmio tiene un gran poder reductor sobre el níquel, y esto se refleja en los valores de ORP medidos durante las pruebas experimentales realizadas. Este trabajo refleja el aporte de las competencias que el autor de la presente investigación determinó en el desarrollo de la elaboración del presente TSP.

**Palabras clave:** Lixiviación; Hidrometalurgia; Esponja de cadmio; Níquel; Cadmio

Operating conditions to reduce the concentration of nickel in the process of obtaining refined cadmium of the company Nexa Resources Cajamarquilla S.A.C.

### **Abstract**

The present Professional Proficiency Work (TSP) with a quantitative approach, with an experimental design and an applicative nature, proposes the use of the cadmium sponge to reduce the concentration of nickel in the leached solution of the first cadmium sponge of a hydrometallurgical process to obtain metallic cadmium, with the purpose of reducing the recirculation of the aforementioned solution towards the zinc obtaining circuit. The problem is that, due to this anomaly, high nickel in the leached solution, the process of obtaining cadmium cannot continue and therefore it generates production downtime. Experimental test were carried out, taking as reference points samples of leached solution contaminated with nickel, at the following initial concentrations: 271 mg/L, 281 mg/L and 707 mg/L, it is worth mentioning that for the last-mentioned sample two tests were carried out. runs, with the difference that one of them had an air injection system fitted. The results obtained effectively showed the decrease in zinc concentrations, with the systems with steam injection showing a better decrease in nickel in the solution, these values were 95.27%, 96.26%, 77.23% and 97.03%, respectively. Finally, it is concluded that the cadmium sponge has a great reducing power about nickel, and this is reflected in the ORP values measured during the experimental tests carried out. This work reflects the contribution of the competencies that the author of this research determined in the development of the preparation of this TSP.

**Keywords:** Leaching; Hydrometallurgy; Cadmium sponge; Nickel; Cadmium

## **Tabla de contenido**

|                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------|----|
| Resumen                                                       | 3  |
| Abstract                                                      | 4  |
| Índice de Figuras                                             | 8  |
| Índice de Tablas                                              | 11 |
| I. INTRODUCCIÓN                                               | 12 |
| 1.1. Información Del Lugar Donde Se Desarrolló La Actividad   | 13 |
| 1.2. Institución Donde se Desarrolló la Actividad             | 13 |
| 1.3. Periodo de Duración de la Actividad                      | 13 |
| 1.4. Finalidad y Objetivos de la Entidad                      | 13 |
| 1.5. Organización de la Actividad (Profesional a Cargo)       | 14 |
| II. PROBLEMÁTICA                                              | 16 |
| 2.1. Descripción del Problema                                 | 16 |
| 2.1.1. Ámbito Internacional                                   | 16 |
| 2.1.2. Ámbito Nacional                                        | 19 |
| 2.2. Caracterización del problema en la empresa bajo análisis | 21 |
| 2.3. Objetivos                                                | 28 |

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| 2.3.1. Objetivo general                                   | 28 |
| 2.3.2. Objetivo específico                                | 29 |
| 2.4. Justificación y Limitaciones                         | 29 |
| 2.4.1. Impacto Económico                                  | 29 |
| 2.4.2. Limitaciones                                       | 29 |
| III. MARCO TEÓRICO                                        | 30 |
| 3.1. Antecedentes                                         | 30 |
| 3.1.1. Ámbito Internacional                               | 30 |
| 3.1.2. Ámbito Nacional                                    | 34 |
| 3.2. Bases Teóricas                                       | 36 |
| 3.2.1. Hidrometalurgia o Vía Húmeda                       | 36 |
| Lixiviación                                               | 38 |
| Purificación                                              | 42 |
| Precipitación                                             | 43 |
| 3.2.2. Líneas de Producción de la Refinería Cajamarquilla | 47 |
| IV. METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTOS                          | 60 |
| 4.1. Materiales                                           | 60 |

|                                                          |    |
|----------------------------------------------------------|----|
| 4.2. Procedimientos                                      | 61 |
| 4.2.1. PRUEBA N° 1                                       | 61 |
| 4.2.2. PRUEBA N° 2                                       | 66 |
| 4.2.3. PRUEBA N° 3                                       | 70 |
| 4.2.4. PRUEBA N° 4                                       | 74 |
| V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS                  | 78 |
| 5.1. Resultados Experimentales                           | 78 |
| 5.2. Discusión de Resultados                             | 82 |
| VI. CONCLUSIONES                                         | 84 |
| Contribución al Trabajo de Suficiencia Profesional (TSP) | 85 |
| VII. RECOMENDACIONES                                     | 86 |
| VIII. ANEXOS                                             | 87 |
| IX. REFERENCIAS                                          | 90 |

## Índice de Figuras

|                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1</b> Mapa de ubicación de la Refinería Cajamarquilla .....                                                                            | 14 |
| <b>Figura 2</b> Producción Minera Nacional Metálica de Cadmio (en TMF) - 2003 .....                                                              | 20 |
| <b>Figura 3</b> Producción mundial de cadmio en refinerías en 2022, por país (en toneladas métricas) .....                                       | 21 |
| <b>Figura 4</b> Diagrama de Flujo del Proceso de Cadmio (situación normal) .....                                                                 | 22 |
| <b>Figura 5</b> Histórico de concentraciones de níquel 2020-2023 .....                                                                           | 23 |
| <b>Figura 6</b> Diagrama de Flujo del Proceso de Cadmio (situación anómala) .....                                                                | 24 |
| <b>Figura 7</b> Operadores de la Planta de Cadmio en la actividad de transporte de esponja de Cadmio hacia un tanque de Lixiviación .....        | 25 |
| <b>Figura 8</b> Aspecto físico de las pastillas de Cadmio obtenidas a partir del briqueteado de la 2da precipitación de esponja de Cadmio .....  | 26 |
| <b>Figura 9</b> Tendencia de la acidez de la solución recepcionada hacia la Planta de Cadmio de la Refinería Cajamarquilla, en el año 2022 ..... | 27 |
| <b>Figura 10</b> Tendencia de la acidez de la solución recepcionada hacia la Planta de Cadmio de la Refinería Cajamarquilla, en el año 2023..... | 28 |
| <b>Figura 11</b> Tipos de lixiviación .....                                                                                                      | 38 |
| <b>Figura 12</b> Método de lixiviación estática in situ .....                                                                                    | 39 |
| <b>Figura 13</b> Modalidades de lixiviación estática en montones.....                                                                            | 40 |
| <b>Figura 14</b> Modalidad de lixiviación estática en estanques .....                                                                            | 41 |
| <b>Figura 15</b> Proceso general de hidrometalurgia del zinc .....                                                                               | 43 |
| <b>Figura 16</b> Etapas del área de Lixiviación de la Refinería Cajamarquilla .....                                                              | 49 |
| <b>Figura 17</b> Aspecto Físico de Cemento de Cobre producido en la Refinería Cajamarquilla.....                                                 | 53 |
| <b>Figura 18</b> Pila de almacenamiento de la primera esponja de cadmio.....                                                                     | 54 |
| <b>Figura 19</b> Adición de la primera esponja de cadmio hacia los tanques de lixiviación...                                                     | 55 |

|                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 20</b> <i>Filtro prensa utilizado para separar las impurezas después de la lixiviación de la primera esponja de cadmio .....</i> | 56 |
| <b>Figura 21</b> <i>Evacuación de la segunda esponja de cadmio.....</i>                                                                    | 57 |
| <b>Figura 22</b> <i>Pastillas o briquetas de cadmio obtenidas para la posterior fusión.....</i>                                            | 58 |
| <b>Figura 23</b> <i>Evacuación de la segunda esponja de cadmio.....</i>                                                                    | 59 |
| <b>Figura 24</b> <i>Aspecto físico de la solución inicial contaminada de níquel - Prueba N° 1... 61</i>                                    |    |
| <b>Figura 25</b> <i>Medición de ácido sulfúrico para la prueba N° 1 .....</i>                                                              | 62 |
| <b>Figura 26</b> <i>Muestra de esponja de cadmio utilizada para la prueba N°1 .....</i>                                                    | 63 |
| <b>Figura 27</b> <i>Muestra N°1 en proceso de reacción .....</i>                                                                           | 64 |
| <b>Figura 28</b> <i>Aspecto de la solución filtrada de la prueba N° 1 después del tiempo de reacción .....</i>                             | 65 |
| <b>Figura 29</b> <i>Aspecto final de los sólidos obtenidos en la prueba N° 1 .....</i>                                                     | 65 |
| <b>Figura 30</b> <i>Muestra de esponja de cadmio utilizada para la prueba N°2 .....</i>                                                    | 66 |
| <b>Figura 31</b> <i>Muestra N°2 en proceso de reacción.....</i>                                                                            | 67 |
| <b>Figura 32</b> <i>Aspecto de la solución obtenida de la prueba N°2 después del tiempo de reacción.....</i>                               | 68 |
| <b>Figura 33</b> <i>Aspecto de la solución filtrada de la prueba N° 2 después del tiempo de reacción .....</i>                             | 68 |
| <b>Figura 34</b> <i>Aspecto de los sólidos depositados al fondo del vaso precipitado de la prueba N°2.....</i>                             | 69 |
| <b>Figura 35</b> <i>Solución contaminada de níquel de la muestra N°3 .....</i>                                                             | 70 |
| <b>Figura 36</b> <i>Muestra de esponja de cadmio utilizada para la prueba N°3 .....</i>                                                    | 71 |
| <b>Figura 37</b> <i>Acondicionamiento de adición de esponja de cadmio en la prueba N° 3 .....</i>                                          | 72 |
| <b>Figura 38</b> <i>Muestra N°3 en proceso de reacción.....</i>                                                                            | 72 |
| <b>Figura 39</b> <i>Aspecto de la solución filtrada de la prueba N° 3 .....</i>                                                            | 73 |
| <b>Figura 40</b> <i>Aspecto de los sólidos depositados al fondo del vaso precipitado de la prueba</i>                                      |    |

|                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| N°3 .....                                                                                                                                                                                  | 73 |
| <b>Figura 41</b> <i>Solución contaminada de níquel de la muestra N°4 .....</i>                                                                                                             | 74 |
| <b>Figura 42</b> <i>Muestra de esponja de cadmio utilizada para la prueba N°4 .....</i>                                                                                                    | 75 |
| <b>Figura 43</b> <i>Muestra N°4 en proceso de reacción .....</i>                                                                                                                           | 75 |
| <b>Figura 44</b> <i>Aspecto de la solución obtenida de la prueba N°4 después del tiempo de<br/>reacción .....</i>                                                                          | 76 |
| <b>Figura 45</b> <i>Aspecto de la solución filtrada de la prueba N° 4 .....</i>                                                                                                            | 77 |
| <b>Figura 46</b> <i>Diagrama Eh -pH del Níquel a 93 ° C.....</i>                                                                                                                           | 81 |
| <b>Figura 47</b> <i>Evidencia de resultados de las muestras de las pruebas N° 1, N° 2, N° 3 y N°<br/>4, utilizando el método instrumental de espectroscopia de absorción atómica .....</i> | 87 |
| <b>Figura 48</b> <i>Ambiente de trabajo de las pruebas experimentales en la Planta Piloto de la<br/>Refinería Cajamarquilla.....</i>                                                       | 88 |
| <b>Figura 49</b> <i>Transporte de las muestras recogidas de la Planta de Cadmio de la Refinería<br/>Cajamarquilla.....</i>                                                                 | 88 |
| <b>Figura 50</b> <i>Instalaciones de la Planta Piloto de la Refinería Cajamarquilla.....</i>                                                                                               | 89 |

## Índice de Tablas

|                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabla 1</b> <i>Diagrama tipo Gantt de las actividades realizadas para el proyecto.</i>                                                 | 14 |
| <b>Tabla 2</b> <i>Operaciones involucradas en los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos</i>                                       | 37 |
| <b>Tabla 3</b> <i>Potenciales estándar de electrodo de reducción, a 298 K, en disolución acuosa</i>                                       | 45 |
| <b>Tabla 4</b> <i>Potenciales de celda y cambios de energía libre estándar asociados a distintos sistemas de cementación.</i>             | 46 |
| <b>Tabla 5</b> <i>Tabla de composición de concentrado CPT de la Refinería Cajamarquilla</i>                                               | 48 |
| <b>Tabla 6</b> <i>Composición de las muestras de solución lixiviada contaminada de níquel antes del inicio de las pruebas N° 1 y N° 2</i> | 78 |
| <b>Tabla 7</b> <i>Composición de las muestras de solución lixiviada contaminada de níquel después de las pruebas N° 1 y N° 2</i>          | 78 |
| <b>Tabla 8</b> <i>Composición de las muestras de solución lixiviada contaminada de níquel antes del inicio de las pruebas N° 3 y N° 4</i> | 79 |
| <b>Tabla 9</b> <i>Composición de las muestras de solución lixiviada contaminada de níquel después de las pruebas N° 3 y N° 4</i>          | 79 |
| <b>Tabla 10</b> <i>Medidas de ORP de la muestra N° 2</i>                                                                                  | 79 |
| <b>Tabla 11</b> <i>Medidas de ORP de la muestra N° 4</i>                                                                                  | 80 |
| <b>Tabla 12</b> <i>Porcentajes de níquel precipitado de las pruebas N° 1 y N° 2</i>                                                       | 80 |
| <b>Tabla 13</b> <i>Porcentajes de níquel precipitado de las pruebas N° 3 y N° 4</i>                                                       | 80 |

## I. INTRODUCCIÓN

La minería es crucial en la economía de un país, pues el impacto que produce en él es significativo en términos económicos, sociales y tecnológicos. Con el avance de nuevas tecnologías los países líderes productores de metales buscan incrementar su producción, y también aprovechar los recursos que tienen a partir de los residuos generados de otros procesos. Tal es el caso de la refinación de los concentrados sulfurados de zinc, que tiene como subproducto asociado en el propio proceso al metal del cadmio.

El cadmio tiene diversas aplicaciones, como materia prima para la fabricación de baterías recargables de Ni-Cd, fabricación de pigmentos y colorantes que se utilizan en la industria de las pinturas, cerámicas y tintes, entre otras aplicaciones más. Es por ello que en su mayoría los países líderes en la producción de zinc, optan por aprovechar el cadmio a partir de los residuos hidrometalúrgicos del proceso de cadmio.

Nuestro país no es ajeno al aporte de la producción de cadmio a nivel internacional, ya que la empresa Nexa Cajamarquilla S.A. concentra toda la producción nacional de nuestro país. Sin embargo, la producción de cadmio de la referida empresa se ve afectada al obtenerse una alta concentración de níquel en la solución lixiviada de la primera esponja de cadmio, el cual dificulta seguir el flujo normal de proceso, siendo esta solución recirculada hacia el circuito de refinación de zinc, el cual impacta negativamente en pérdida de horas hombre, la continuidad de la producción de cadmio y otros aspectos.

Es por ello que el presente trabajo de investigación tiene como objetivo determinar el reactivo que permita precipitar el níquel en el proceso de Purificación de la solución lixiviada que corresponde al conjunto de las condiciones de operación para disminuir la concentración de níquel en el proceso de obtención de cadmio refinado.

### **1.1. Información Del Lugar Donde Se Desarrolló La Actividad**

En este capítulo se detalla la información de la institución en donde se desarrolló el presente trabajo y el periodo de desarrollo. Asimismo, se detalla la finalidad y objetivos de la Refinería Cajamarquilla, y por último el cronograma de desarrollo del presente trabajo en mención.

### **1.2. Institución Donde se Desarrolló la Actividad**

El presente trabajo se desarrolla en la empresa Nexa Resources Cajamarquilla S.A. (en adelante: Refinería Cajamarquilla), ubicada en el distrito de Lurigancho-Chosica en Lima, la cual produce principalmente zinc metálico, además de otros subproductos como el cemento de cobre, concentrados de plomo y plata, cadmio refinado y ácido sulfúrico.

### **1.3. Periodo de Duración de la Actividad**

De acuerdo con el plan de Trabajo de Suficiencia Profesional (TSP) aprobado por la Facultad de Química e Ingeniería Química, el desarrollo del presente trabajo de investigación se realizó entre los meses de agosto hasta finales de noviembre del 2023.

### **1.4. Finalidad y Objetivos de la Entidad**

La referida empresa Nexa Resources tiene como visión lograr una minería que cambie con el mundo, pues entienden la necesidad de integrar cada vez las actividades con las oportunidades de desarrollo sostenible de la sociedad. El propósito de la empresa en mención es hacer que la minería forme parte de un mundo en constante cambio, como una oportunidad para el desarrollo sostenible. (Informe Anual de la empresa, 2022).

Cabe indicar que la refinería Cajamarquilla se encuentra ubicada en el distrito de Lurigancho/ Chosica, en el Km. 9.5 de la carretera central (rumbo a Huachipa), a las afueras del área metropolitana de la ciudad, en el margen izquierdo de la quebrada seca de Jicamarca, tal





## II. PROBLEMÁTICA

En este capítulo se describe la problemática, el objeto de análisis, desde el ámbito internacional, nacional, hasta llegar a la caracterización del problema específico de la Refinería Cajamarquilla; así mismo se delinearán los objetivos del estudio, su justificación y limitaciones.

### 2.1. Descripción del Problema

#### 2.1.1. *Ámbito Internacional*

La pandemia de la enfermedad por el COVID-19 ha perturbado significativamente la minería mundial de metales y las cadenas de suministro asociadas, pues redujo la minería metálica mundial entre 10% a 20% en el año 2020 (Wang et al., 2023).

Según el Departamento de Industria, Ciencia, Energía y Recursos (DISER) del gobierno australiano, la producción mundial de minas de zinc en 2020 disminuyó un 5,9% con respecto al 2019. En China, destacando su fuerte papel en la producción de minas de zinc, la producción de zinc cayó un 3,7% en comparación con la disminución del 6,9% en otros lugares del mundo (Mineriaenlinea, 2021).

La materia prima en la cadena de producción del zinc son los minerales o concentrados sulfurados de zinc, los cuales como cualquier mineral contienen determinadas concentraciones de impurezas asociadas a él, dependiendo de la composición de los minerales de zinc, como, por ejemplo, el cadmio, cobre, cobalto, níquel, plomo, talio, arsénico, antimonio y hierro (Aparajith.B et al., 2010, p. 31). El cadmio es una de las impurezas asociadas a estos minerales sulfurados de zinc, ya que la greenockita (CdS), mineral sulfurado de cadmio, casi siempre está asociado con la esfalerita (ZnS). Como consecuencia, el cadmio metálico se produce principalmente como un subproducto a partir de la minería, fundición y refinado de los minerales sulfurados de zinc (Rao et al., 2010, p. 81; Llewellyn, 1994, p. 2).

En 2021, se produjo aproximadamente 26,000 toneladas de cadmio a nivel mundial, disminuyendo así un 10.9% con respecto a un año anterior (IndexBox Inc., 2022). De lo mencionado líneas arriba, se puede inferir que el impacto ocasionado por la pandemia del COVID-19 tuvo repercusión, de manera general, en el rubro de la minería, tal como es el caso del metal zinc, y como consecuencia también del cadmio, debido a la relación que existe entre ambos elementos, en la composición de los minerales sulfurados de zinc.

El método hidrometalúrgico es la vía más amigable con el ambiente, además que produce residuos adecuados para una correcta disposición. Con este método, el cadmio se disuelve selectivamente en un determinado lixivante dejando demás impurezas en su residuo (Sadegh Safarzadeh et al., 2007, p. 218).

Una de las principales deficiencias del método hidrometalúrgico es el tratamiento de una impureza en especial, el níquel. Según Safarzadeh et al., (2007):

El principal metal asociado al cemento de cadmio, en la etapa de cementación de la primera esponja de cadmio, es el níquel, el cual se disuelve durante la lixiviación, etapa posterior a la primera cementación. Como consecuencia, el problema precisa en este punto, debido a que el níquel también se cementa en cierta medida durante el proceso de precipitación de cadmio. Como consecuencia, la esponja obtenida no es lo suficiente pura para posteriormente ser tratada mediante lixiviación y posterior electroobtención o fusión/refinación. (p. 1333)

Es así como nos enfrentamos al problema del “níquel”, debido a la disolución parcial en la etapa de lixiviación selectiva, y cementación del níquel en la etapa de cementación. Sin embargo, este problema en discusión aplica a plantas de cadmio, que presenta alto contenido de níquel en los residuos hidrometalúrgicos. Tal es el caso de planta de cadmio de la Compañía

Nacional Iraní de Plomo y Zinc (NILZ) en el noroeste de Irán, que contiene en su torta de filtrado, de la etapa de purificación de zinc, entre 1.5% a 4% de níquel (Safarzadeh et al., 2008).

En Tailandia, la compañía Outokumpu utiliza el precipitado o torta procedente de la eliminación del cadmio en el circuito de zinc como materia prima, el cual contiene 85% a 90% de cadmio, 0.1% de zinc y 0.5% de cobre, níquel, plomo y talio. Su proceso consiste en una lixiviación, utilizando ácido sulfúrico, purificación de soluciones, precipitación de cadmio metálico con polvo de zinc, briqueteado del precipitado, refinación en estado fundido con NaOH y fundición de barras de cadmio. Para contrarrestar la presencia de níquel utilizan dimetilglioxima y soda caustica, para precipitar y neutralizar, respectivamente (Fugleberg, 1999, p. 21).

La refinería de Nyrstar Clarksville, en Estados Unidos, el segundo productor de zinc, recuperan el zinc de los concentrados del valle de Tennessee, en donde se incluye el cadmio metálico y otros, en la solución de zinc. La operación cuenta con una tecnología de fundición tostada, lixiviación, electrolisis (RLE). La unidad de Nyrstar en Australia, Hobart y Budel, en Francia, son las unidades de Nyrstar que producen cadmio metálico (Nyrstar, 2023).

En la Planta de zinc de Mammoyah en Estados Unidos, la producción de cadmio utiliza la vía hidrometalúrgica, en la cual consta de procesos de extracción, purificación de la solución y deposición electrolítica (Hanley, 1920). El hecho de purificar la solución cadmífera, antes de la electrobtención implica disminuir la concentración de impurezas que puedan ocasionar contaminación en la casa de celdas.

De acuerdo con la literatura revisada disponible, se identificó que, para el tratamiento del níquel en la solución lixiviada de cadmio, si bien puede existir un reactivo como el dimetilglioxima u otro reactivo, estos significan un costo adicional propio del proceso.

Sadegh Safarzadeh et al. (2007) indica que para plantas de Cadmio en donde se tenga como materia prima los residuos hidrometalúrgicos del zinc, si éste contiene Cd, Zn, Cu, Pb u otros elementos (en concentración de trazas), una lixiviación usando ácido sulfúrico es la adecuada, ya que dejará en el residuo Cu y Pb, y por consecuencia se obtendrá como solución filtrada una solución de sulfatos de Cd y Zn, la cual el cadmio puede cementar en una etapa posterior y adicionar soda para eliminar el zinc co-precipitado. Sin embargo, si el material tratado contiene Cd asociado con níquel, cobalto y zinc, el método convencional no se puede utilizar para separar el cadmio, debido a que el níquel también se disolverá en conjunto con el cadmio y el zinc, y la cementación con polvo de zinc precipitará al níquel y cobalto, para este caso la única solución es utilizar los métodos de extracción por solventes, que permitirá la separación efectiva de los iones mencionado, para la posterior etapa de electroobtención o cualquier otro proceso de precipitación.

### ***2.1.2. Ámbito Nacional***

Nexa Resources Cajamarquilla S.A. (en adelante: Refinería Cajamarquilla) es una de las refinerías de zinc más grande de Latinoamérica (Nexa Resources, 2023). Como uno de los subproductos de la refinación del zinc se obtiene el cadmio, metal que ha ido incrementando su precio en el mercado internacional, alcanzando un valor aproximado de \$3150/ton. Actualmente, la Refinería Cajamarquilla es la única que produce cadmio refinado (99.98% de pureza) en el Perú, la cual concentra la producción total de nuestro país (Ministerio de Energía y minas, 2023). Sin embargo, esto no fue siempre así, ya que el Complejo Metalúrgico de La Oroya (CMLO), ubicada en Junín, también contaba con una Planta de Cadmio en sus instalaciones.

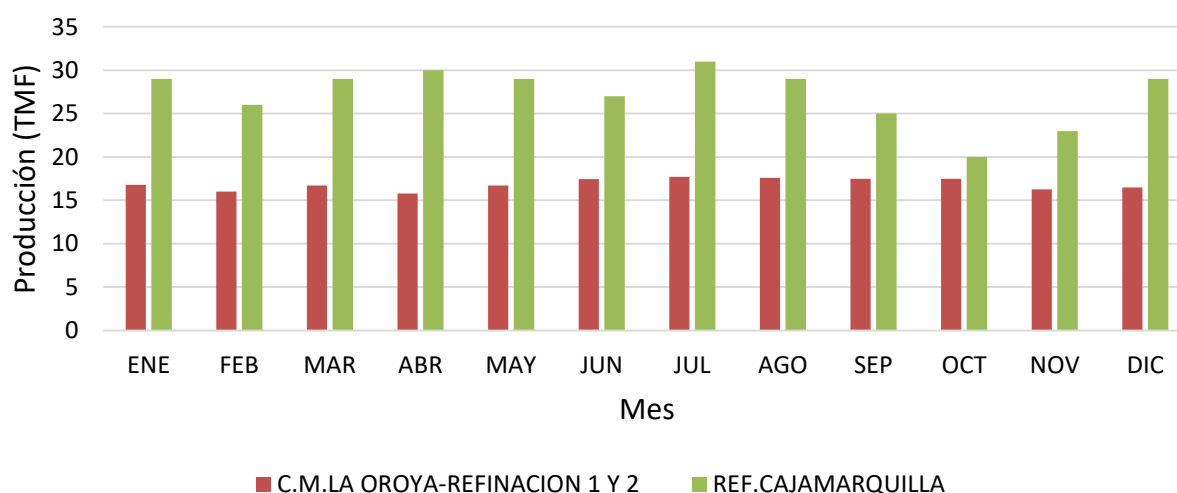
En la refinería de la Oroya el cadmio era obtenido de productos secundarios provenientes de las tortas de filtración de la purificación de sulfato de zinc, de los polvos del Lead Blast

Furnace (LBF) esfumados de los hornos de manga de plomo y de las tortas de cadmio obtenidas de la Planta de tratamiento de Residuos de Lixiviación de Zinc. La torta proveniente de la purificación del sulfato de zinc era lixiviada en ácido sulfúrico, en donde posteriormente la pulpa se filtraba en un filtro prensa en donde se obtiene una solución filtrada en donde pasaba a la etapa de cementación para obtener esponja de cadmio pura (Nonalaya, 2002, p. 44).

En la Figura 2 se observa la diferencia de producción de cadmio cuando el Complejo Metalúrgico de La Oroya estaba operativo, antes de la paralización de sus operaciones en el año 2009 (Requejo, 2022).

**Figura 2**

*Producción Minera Nacional Metálica de Cadmio (en TMF) - 2003*



*Nota:* La figura muestra la comparación de las cifras mensuales de producción de cadmio metálico en el año 2003.

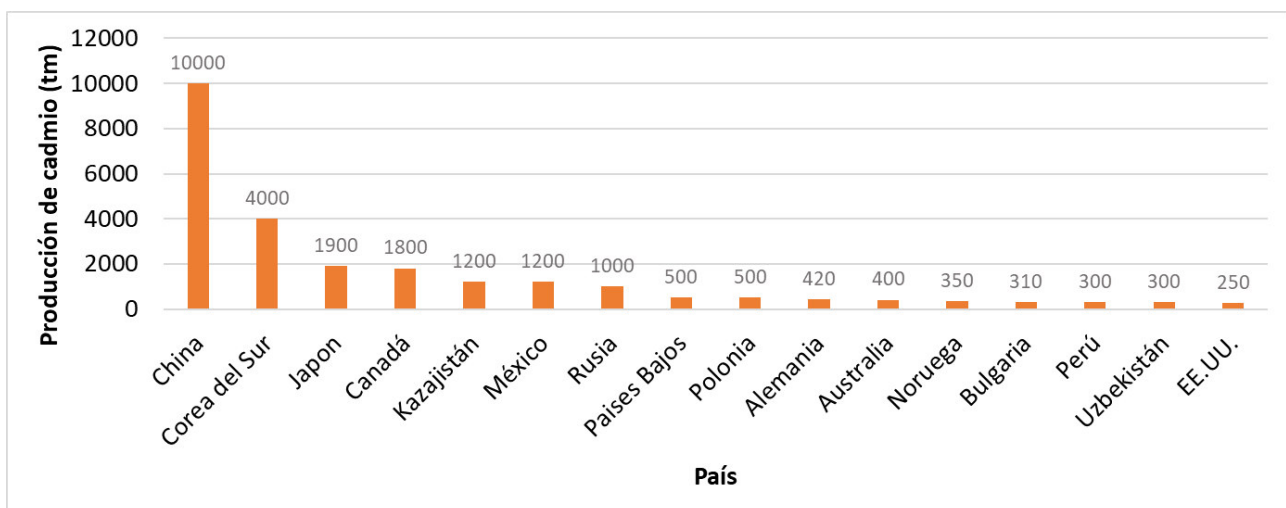
Fuente: Ministerio de Energía y minas (2023).

Cabe mencionar que, en el 2022, el Perú estuvo dentro de los 13 países productores de cadmio refinado a nivel mundial, según la Figura 3 mostrada; es por ello la importancia de mantener y/o incrementar la calidad y la cantidad de producción de cadmio refinado en nuestro país.

La Refinería Cajamarquilla y el Complejo Metalúrgico de La Oroya utilizan el método hidrometalúrgico para la obtención de cadmio metálico, por lo tanto, también presentan problemas con níquel en la solución lixiviada de la esponja de cadmio. Es por ello por lo que se requieren de técnicas de extracción u otros métodos para disminuir la concentración de níquel, que sean tecnológica y económicamente viables, para la continuidad de producción de cadmio en nuestro país.

### Figura 3

*Producción mundial de cadmio en refinerías en 2022, por país (en toneladas métricas)*



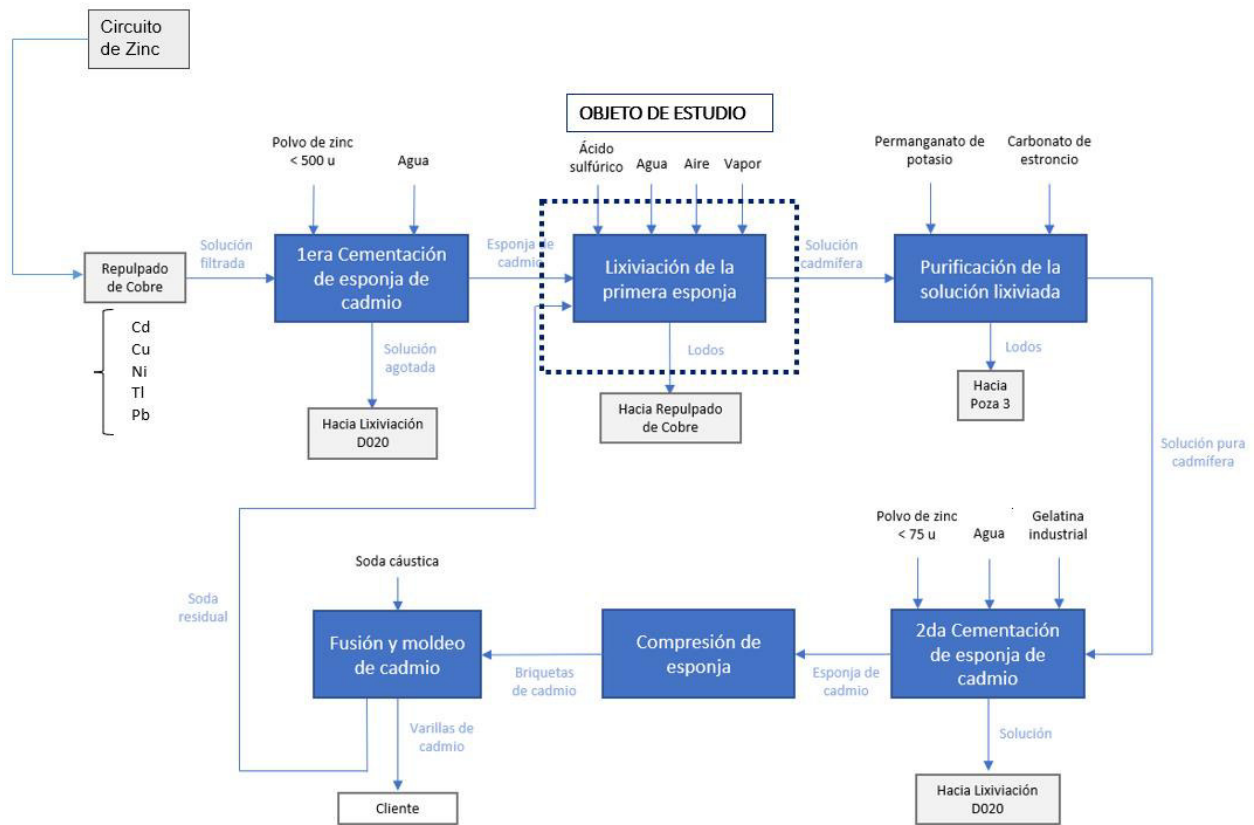
*Nota:* La figura muestra la producción mundial de los principales países productores de cadmio en el año 2022. Fuente: (Statista, 2022)

## 2.2. Caracterización del problema en la empresa bajo análisis

Para la realización del presente Trabajo de Suficiencia Profesional (TSP) se tomó como unidad de análisis la etapa de Lixiviación de la primera esponja de Cadmio en la empresa Nexa Resources Cajamarquilla S.A., el cual se puede visualizar en la Figura 4, de manera tal que el objeto de estudio permita el análisis de la caracterización de la problemática.

**Figura 4**

*Diagrama de Flujo del Proceso de Cadmio (situación normal)*



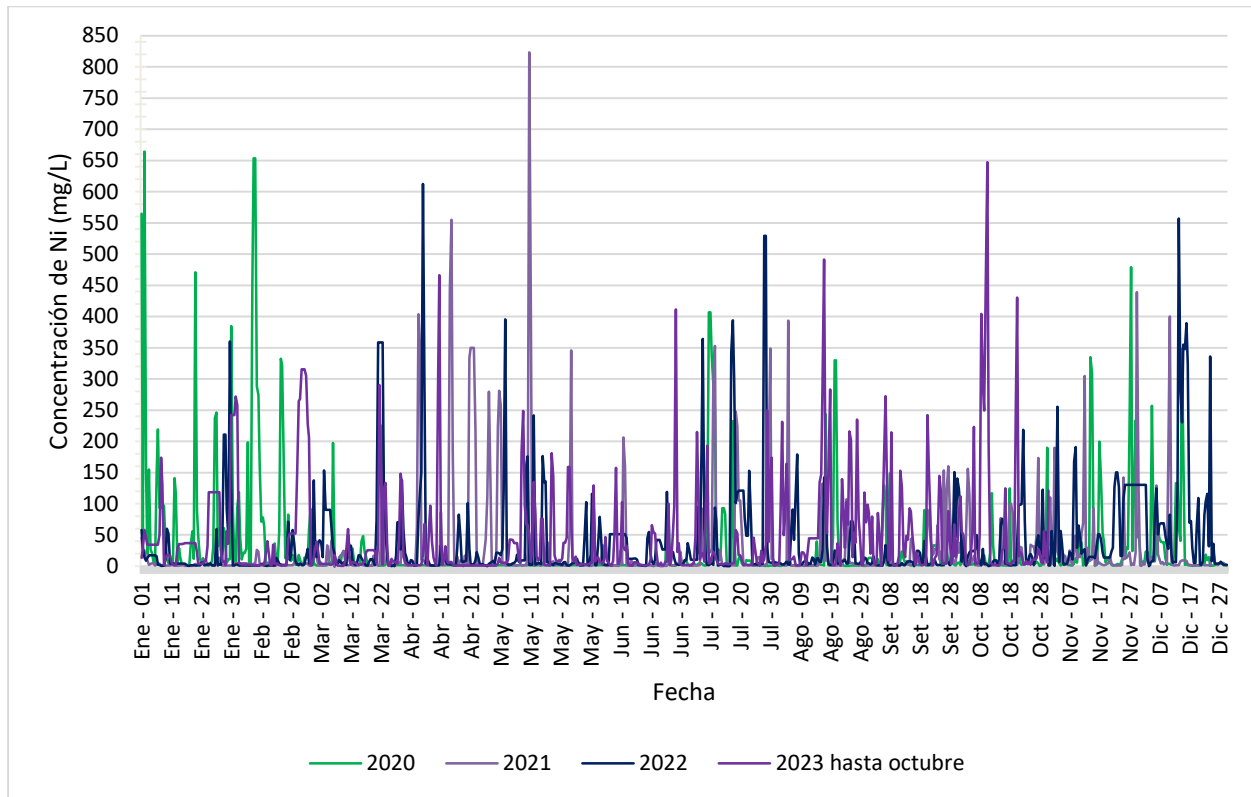
*Nota:* La figura muestra que el proceso de cadmio es una etapa después de la otra. Fuente: Adaptado de (Gerencia de Procesos y PCP, 2016)

Por lo tanto, el problema central es como sigue: la alta concentración de níquel en la solución lixiviada de la primera esponja de cadmio, cuyo flujo dificulta continuar a la siguiente unidad de Purificación de la solución lixiviada.

Actualmente en la Refinería Cajamarquilla, en la Planta de Cadmio, con una frecuencia de aproximadamente 30 veces al mes (33% de las lixiviaciones hechas al mes, se realizan 3 lixiviaciones al día) la solución lixiviada de la primera precipitación de esponja de cadmio es recirculada hacia el circuito de Zinc debido a que la concentración de la impureza de níquel en la solución lixiviada alcanza valores por encima de 150 mg/L, según se muestra en la Figura 5.

**Figura 5**

*Histórico de concentraciones de níquel 2020-2023*

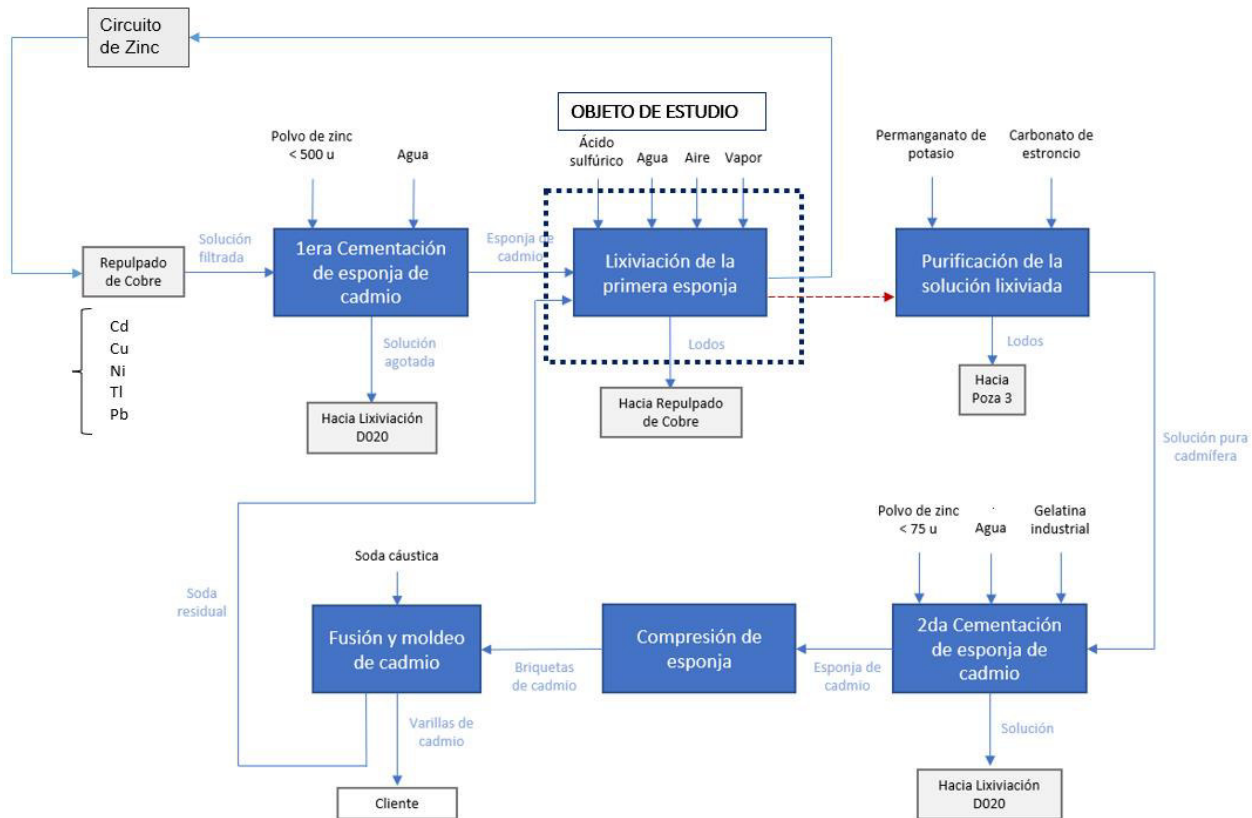


*Nota:* La figura muestra el comportamiento del níquel en la solución lixiviada de la 1era esponja de cadmio en los años 2020-2023. Fuente: Extraído de PI System de la Planta de Cadmio.

Dicha situación está incidiendo en impactos negativos tales como: el hecho de no cumplir con la especificación de 150 mg/L de concentración de níquel que sale del proceso de lixiviación de la primera esponja, y como consecuencia obliga a que a que dicho flujo obtenido (solución lixiviada) regrese al circuito de zinc, tal como se muestra en la Figura 6, generando así pérdidas de producción, debido a que no se da continuidad al proceso normal de obtención del Cadmio (ver Figura 4), debido a la recirculación de la solución, ya que las etapas son secuenciales, pues si no hay solución lixiviada con las especificaciones adecuadas de impurezas no se puede utilizar para la siguiente etapa.

**Figura 6**

*Diagrama de Flujo del Proceso de Cadmio (situación anómala)*



*Nota:* La figura muestra que el proceso de cadmio es una etapa después de la otra. Fuente: Adaptado de (Gerencia de Procesos y PCP, 2016)

Si bien en la etapa de Purificación de la solución lixiviada, como se observa en la Figura 4 y 5, se eliminan impurezas que están en concentraciones por encima de especificación, existen reactivos que se adicionan para precipitarlas. Así, por ejemplo, para bajar la concentración de plomo se adiciona carbonato de estroncio, para el cobre se adiciona polvo de zinc y para el talio se agrega permanganato de potasio. Sin embargo, no existe ningún reactivo para disminuir la concentración de níquel en la solución lixiviada, el cual es un problema para el proceso.

Asimismo, al recircular la solución lixiviada de cadmio se pierde horas-hombre, pues para el acondicionamiento de un tanque de lixiviación, son dos operadores que transportan entre

18 a 20 carretillas de esponja de cadmio (300 kg c/u), lo que equivale 5,4 a 6 toneladas de esponja de cadmio hacia el tanque de lixiviación para la adición de este, tal como se muestra en la Figura 7. Un esfuerzo físico de los colaboradores de área que se ve desperdiciado al recircular la solución lixiviada hacia el circuito de lixiviación de zinc. Cabe mencionar que el tiempo de la unidad de lixiviación de la primera esponja de cadmio puede durar entre 8 a 16 horas, que es lo que equivale 2 turnos de jornada de 8 horas de los colaboradores del área, es por ello por lo que al recircular la solución obtenida también se pierde el tiempo invertido en la unidad del proceso.

***Figura 7***

*Operadores de la Planta de Cadmio en la actividad de transporte de esponja de Cadmio hacia un tanque de Lixiviación*



*Nota:* La figura muestra a 2 operadores del área descargando la esponja de cadmio hacia las carretillas para ser transportadas hacia los tanques de lixiviación de cadmio.

Otra consecuencia importante, es que, al utilizar la solución lixiviada con altas concentraciones de níquel en la etapa posterior de la unidad de lixiviación de la primera esponja, el briqueteado de la segunda esponja de cadmio, las pastillas de cadmio obtenidas no adquieren una consistencia y compactación adecuada para cargarlos al horno de fusión, tal como se muestra en la Figura 8.

### **Figura 8**

*Aspecto físico de las pastillas de Cadmio obtenidas a partir del briqueteado de la 2da precipitación de esponja de Cadmio*



*Nota:* La figura muestra a) pastillas de cadmio con buena compactación y b) pastillas de cadmio sin consistencia debido a la alta concentración de níquel.

Entre las posibles causales de la alta concentración de níquel en la solución lixiviada se puede delinear las siguientes:

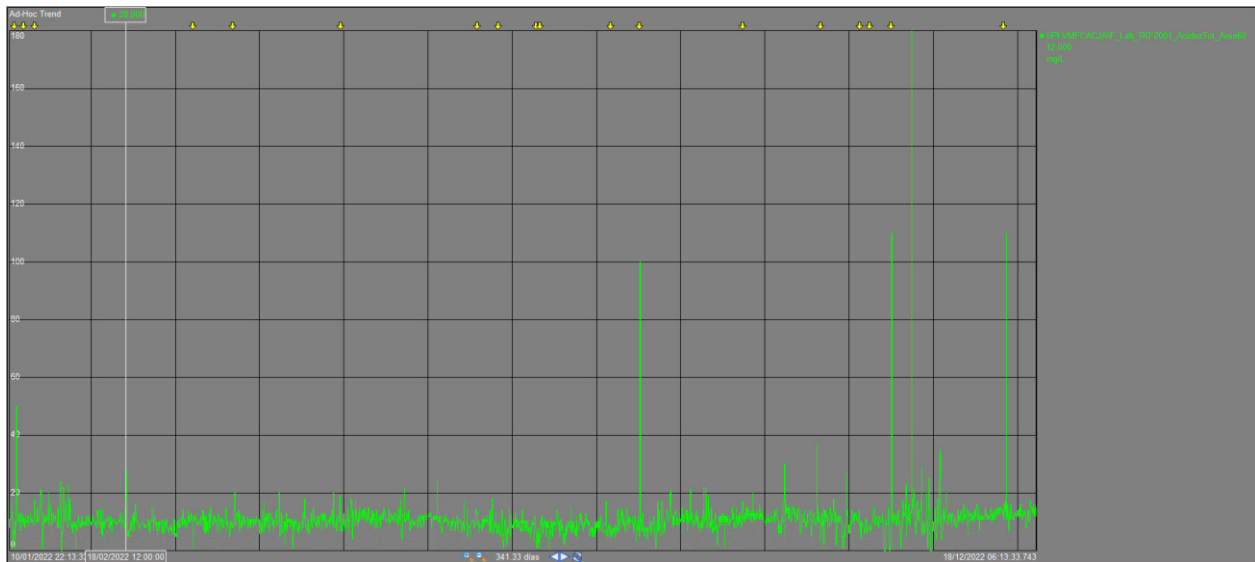
- El problema se origina debido a la acidez de la solución recepcionada en la Planta de Cadmio, que debería ser de 4 - 10 g/L, según el procedimiento operacional de la Refinería Cajamarquilla. Sin embargo, en muchas ocasiones este valor llega hasta 120 g/L, según se ve en la Figura 9 a continuación. En estas condiciones no es posible que la concentración de níquel en la solución lixiviada de la primera esponja de cadmio sea menor de 150 g/L.
- Para esta planta de Cadmio, los flujos provenientes de planta de refinación de zinc no existen mecanismos prácticos que permitan limitar la acidez en la etapa de Repulpado

de Cobre.

- Considerando que los esfuerzos para mejorar la concentración de acidez en repulpado de cobre es que se busca otras opciones para disminuir la concentración de níquel en la solución cadmífera que ingresa a la etapa de purificación de solución lixiviada.

### **Figura 9**

*Tendencia de la acidez de la solución recepcionada hacia la Planta de Cadmio de la Refinería Cajamarquilla, en el año 2022*

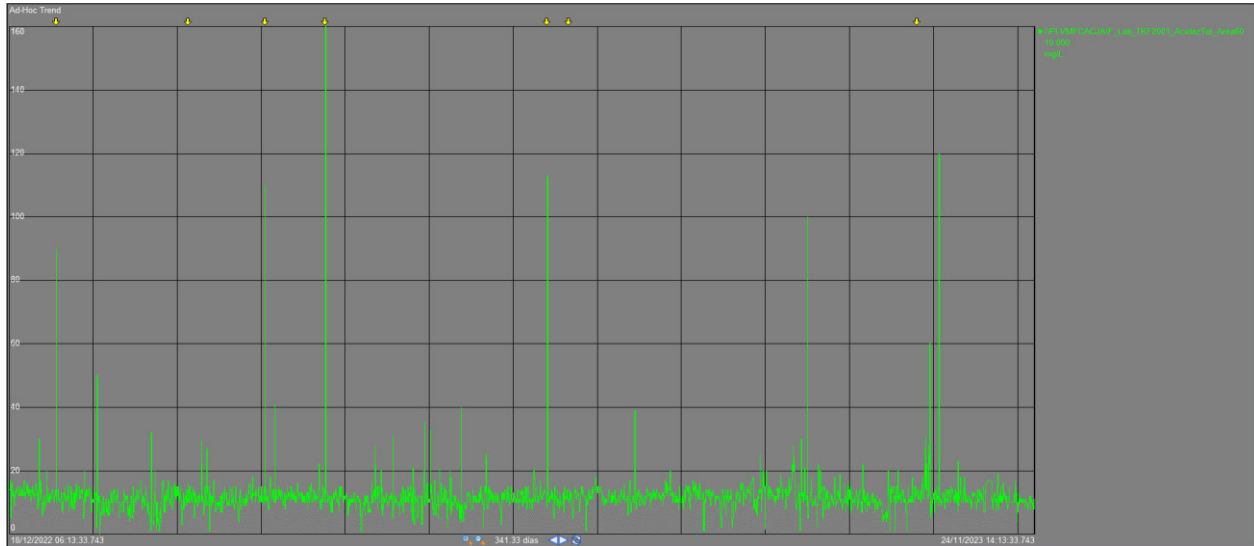


*Nota:* La figura muestra la tendencia de la acidez (g/L) de la solución recepcionada para el proceso de obtención de Cadmio, a lo largo del año 2022. Fuente: Extraído de PI System de la Planta de Cadmio de la Refinería Cajamarquilla.

Incluso, en la actualidad la Planta de Cadmio de la Refinería Cajamarquilla continua recepcionando solución con alta acidez, ya que la etapa predecesora, Repulpado de Cobre, trabaja con altos rangos de acidez, ya que favorece a que el cobre no se disuelva en la solución y se mantenga como precipitado para obtener el producto intermedio de cemento de cobre, en la Figura 10 se puede observar la tendencia de acidez del presente año 2023.

## Figura 10

*Tendencia de la acidez de la solución recepcionada hacia la Planta de Cadmio de la Refinería Cajamarquilla, en el año 2023*



*Nota:* La figura muestra la tendencia de la acidez (g/L) de la solución recepcionada para el proceso de obtención de Cadmio, a lo largo del año 2023. Fuente: Extraído de PI System de la Planta de Cadmio de la Refinería Cajamarquilla.

Esta dificultad de envío de solución con la acidez adecuada para la Planta de Cadmio ocurre muy a menudo en la Refinería Cajamarquilla, por ello es necesario establecer plan de acción para lograr disminuir la concentración de esta impureza, ya que puede considerarse un cuello de botella del proceso de Cadmio, pues una solución con esta impureza en altas concentraciones imposibilita pasar a la siguiente etapa del proceso, y como consecuencia se recircula hacia el circuito de Lixiviación de Zinc.

## 2.3. Objetivos

### 2.3.1. Objetivo general

Determinar el reactivo que permita precipitar el níquel en el proceso de Purificación de la solución lixiviada que corresponde al conjunto de las condiciones de operación para disminuir la

concentración de níquel en el proceso de obtención de cadmio refinado.

### ***2.3.2. Objetivo específico***

Especificar las características técnicas del reactivo que permita precipitar el níquel.

## **2.4. Justificación y Limitaciones**

### ***2.4.1. Impacto Económico***

El presente trabajo, a través de la adición de esponja de cadmio, para reducir la concentración de níquel en la unidad de lixiviación de la primera esponja asegurará la continuidad de la producción de Cadmio, y reducir el reproceso de la solución lixiviada con alto contenido de níquel, ya que, según la literatura, se utilizan otros reactivos en otras Plantas de Cadmio del mundo para disminuir la concentración de níquel, los cuales significan costos adicionales para la empresa.

### ***2.4.2. Limitaciones***

Para el presente trabajo se tuvo limitaciones en cuanto a la información al público de las operaciones de otras Plantas de Cadmio a nivel mundial, de tal manera que esta información permite comparar las tecnologías, beneficios y desventajas del proceso utilizado en diferentes Plantas de Cadmio en el mundo.

En el desarrollo del trabajo se tuvo como limitante el aspecto del reactivo propuesto a utilizar, la esponja de cadmio, debido a que en la unidad de obtención de esponja de cadmio al llegar una solución con altos contaminantes o al adicionar exceso de polvo de zinc trae como consecuencia que la esponja de cadmio precipite formado pelotas o también llamados “pellets” los cuales su tamaño dificultó la realización de las pruebas experimentales.

### III. MARCO TEÓRICO

#### 3.1. Antecedentes

A continuación, se presenta algunos de los trabajos de investigación con respecto a la separación del níquel con respecto a otros residuos de lixiviación, tanto en el ámbito nacional e internacional, que se basan en la precipitación de níquel a partir de diferentes soluciones.

##### 3.1.1. *Ámbito Internacional*

Safarzadeh et al.(2007) en su investigación “Determination of the optimum conditions for the cementation of cadmium with zinc powder in sulfate medium” determinaron las condiciones óptimas de máxima cementación del cadmio y mínima cementación de níquel a partir de un licor de lixiviación sintética utilizando polvo de zinc, mediante el método Taguchi. Los autores ajustaron las condiciones experimentales tales como la cantidad de polvo de zinc, tiempo, temperatura y distribución del tamaño de partículas del polvo de zinc con la finalidad de cementar el menor contenido de níquel. La composición química de la solución utilizada fue de 17.23 g/L de cadmio, 4.58 g/L de níquel y 48.30 g/L de zinc. Los datos experimentales fueron analizados mediante un programa de Excel para la evaluación del efecto de cada parámetro sobre los criterios de optimización. De acuerdo con los resultados obtenidos, los autores recomendaron utilizar una mayor cantidad de polvo de zinc, un menor tiempo de cementación, ya que a mayor tiempo conduce a la redisolución del cadmio cementado, una temperatura más baja y una R más alta como condiciones operativas óptimas para el proceso de cementación del cadmio. Según las condiciones óptimas determinadas de  $Z=1$ ,  $t=4$  min,  $T=25^{\circ}\text{C}$  y  $R=3$  se obtuvo 95.83% de cadmio cementado con un intervalo de confianza 94.68-97.10, y para el caso del níquel se obtuvo 6.63% de cantidad cementada y un correspondiente intervalo de confianza de 5.75-8.65. Los autores concluyeron que el parámetro más eficaz para la cementación máxima de cadmio y

la cementación mínima de níquel es la cantidad de polvo de zinc utilizada. También, los autores afirmaron que un aumento de la temperatura disminuye la cementación del cadmio como consecuencia de la redisolución del cadmio cementado, caso contrario para el níquel, ya que ante un aumento de la temperatura también aumenta la cementación de níquel.

Safarzadeh et al. (2009) en su trabajo de investigación “Kinetics of sulfuric acid leaching of cadmium from Cd-Ni zinc plant residues” estudiaron la cinética de disolución del cadmio a partir de residuos de Cd-Ni producidos en la planta NILZ. Los autores estudiaron los efectos de la temperatura, la concentración del ácido sulfúrico, el tamaño de partícula y la velocidad de agitación sobre la cinética de disolución del cadmio en ácido sulfúrico. Los resultados mostraron que la cinética de disolución a 25-55 °C y un tiempo menor a 5 minutos sigue un modelo de núcleo contracción, con Inter difusión de iones de cadmio y sulfato a través de la región porosa de la capa de aleación ( $Cd_5Ni$ ,  $Cd_2Ni_{1.9}$  y  $Cd_{10}Cu_3$ ) como paso determinante de la velocidad de reacción. Los autores lograron calcular el orden de la reacción respecto a la concentración de ácido sulfúrico, la relación solida/líquido y el tamaño de partícula, además de una ecuación semi empírica basada en el proceso de difusión de la velocidad de reacción en los primeros 5 minutos. Finalmente, los autores concluyeron que la velocidad de disolución aumentó al aumentar la concentración de ácido sulfúrico y disminuir el tamaño de las partículas.

Safarzadeh et al. (2008) evaluaron el comportamiento de la lixiviación de residuos de Cd-Ni provenientes de la Planta de plomo y zinc (NILZ), ubicada en Irán, para determinar las mejores eficiencias de lixiviación utilizando el método Taguchi de matriz ortogonal, con la finalidad de tener la máxima lixiviación de cadmio y la mínima lixiviación de níquel. Los criterios de optimización que usaron los autores fueron los siguientes: a) cantidad máxima de cadmio y zinc disueltos y mínima cantidad disuelta de los otros constituyentes (lixiviación

selectiva; b) cantidad máxima de cadmio, zinc y níquel disueltos (lixiviación colectiva). Los resultados mostraron que la disolución del cadmio es mejor realizada a baja temperatura debido a la naturaleza de la reacción exotérmica. Los autores concluyeron que la temperatura, la velocidad de agitación y la densidad de la pulpa tienen mayor influencia en la respuesta del zinc, en cambio el efecto de la densidad de la pulpa sobre la respuesta es mayor y los efectos de la velocidad de agitación y la temperatura son menores en el caso del níquel. Es por ello que el factor más influyente en el níquel es la densidad de la pulpa. Los resultados mostraron que las condiciones óptimas para maximizar la disolución de cadmio. Los autores concluyeron que el parámetro más eficaz para la máxima disolución de cadmio y zinc y mínima disolución de níquel es la densidad de la pulpa, además, el aumento de la temperatura reduce las eficiencias de lixiviación debido a la naturaleza exotérmica de las reacciones de disolución.

Safarzadeh & Moradkhani (2010) investigaron el efecto de un tratamiento térmico preliminar antes de la lixiviación de una disolución de zinc, cadmio y níquel proveniente de residuos de la Planta de zinc National Iranian Lead and Zinc (NILZ). Los autores tomaron una muestra de la torta de filtración de zinc Cd-Ni, previamente tratados térmicamente entre 100-1000°C durante 1 hora, y posteriormente se lixivió con agua después de enfriarlos hasta temperatura ambiente. Los resultados mostraron que el previo tratamiento térmico antes de la lixiviación redujo la disolución del zinc, pero no afectó la disolución de cadmio; sin embargo, los autores observaron un drástico comportamiento de lixiviación del níquel, ya que calentando el residuo hasta 800°C consiguieron la disolución del níquel, que significó una recuperación de níquel del 0.2% al 84%, mientras que el calentamiento por encima de 800°C no tuvo efecto significativo sobre la disolución de níquel. Los autores explicaron que esto se debe a que a partir de los 400°C se empezó a formar sulfato de níquel, y a la misma temperatura empieza a

disociarse el sulfato de zinc, el cual proporcionó la base para la separación del níquel del zinc y cadmio. Los autores concluyeron que el tratamiento térmico sobre la torta de filtración de Cd-Ni puede ser considerado beneficioso para la separación selectiva de níquel de los residuos de plantas de zinc Cd-Ni.

Balesini et al.(2013) determinó las condiciones óptimas de extracción de níquel a partir de una solución de lixiviación obtenida del proceso hidrometalúrgico de zinc generada en una refinería local. El autor realizó una extracción selectiva de níquel a partir de soluciones obtenidas por lixiviación con ácido sulfúrico de tortas de filtración de purificación en frío, generadas en la mina Angouran, utilizando LIX984N al 10% en volumen diluido en queroseno como reactivo extractante. Los resultados mostraron que los valores de pH, el tiempo de contacto y la relación de fase O/A óptimos para la extracción de níquel fueron 5.3, 5 min y 2:1 respectivamente, en la cual se extrajo más del 97.1% de níquel. Posteriormente el autor sometió la solución obtenida en contacto con una solución de ácido sulfúrico de 200 g/L, para eliminar el níquel de la materia orgánica, en donde finalmente recuperó el 77.7% del níquel en un solo contacto, en una condición de pH entre 1 a 1.5, un tiempo de contacto de 15 minutos y una relación de fase O/A igual a 5:1.

Ghomi et al. (2020) evaluó la separación de zinc y níquel a partir de una solución de sulfato utilizando la lixiviación ácida de residuos de plantas de zinc, después del paso de eliminación de cadmio como precursor. Los autores utilizaron una solución alcalina fuerte de NaOH para la separación del níquel de la solución, debido a la precipitación del hidróxido de níquel y la conversión del zinc en el complejo soluble  $Zn(OH)_4^{2-}$ . Los resultados mostraron que en condiciones optimizadas la relación en peso de Ni/Zn en el producto sólido se vuelve aproximadamente 104 veces mayor que la relación inicial en la solución de alimentación inicial,

además de obtener un concentrado de 29.98% en peso de níquel y 5.99% en peso de zinc.

### ***3.1.2. Ámbito Nacional***

Baldeón (2018) en su investigación “Evaluación de los ligandos 1,1-dietil-3-benzoiltiourea; 1,1- difenil-3-benzoiltiourea y N-(morfolin-4-carbotioil)-benzamida como agentes extractantes de cobre, níquel y cinc” evaluó los ligandos del tipo de las aciltioureas disustituidas como agentes extractantes de metales, en donde determinó los parámetros de extracción tales como el pH, coeficiente de distribución y el porcentaje de extracción para el cobre, níquel y zinc. Los resultados mostraron que el ligando 1,1-dietil-3-benzoiltiourea 0.001 N actuó como un buen agente extractante para los metales de cobre, níquel y cinc, a diferencia de los otros dos ligandos, con rendimientos de extracción de 84.10%, 98.10% y 98.37%, respectivamente. Asimismo, el autor obtuvo los pH óptimos de extracción y coeficientes de distribución para cada metal, siendo para el cobre un pH de 5 y  $D_m$  igual a 5,2897, para el níquel un pH de 10 y  $D_m$  igual a 51,8325 y para el cinc un pH de 9 y  $D_m$  igual a 60,5756. Finalmente, el autor concluyó que el mejor agente extractante para los metales de cobre, níquel y cinc es el ligando 1,1-dietil-3-benzoiltiourea, además infirió que los resultados hicieron prever que en una mezcla de los tres metales solo sería posible extraer selectivamente el cobre, con el ligando mencionado, a un pH de 5, ya que la separación selectiva del par níquel/cinc con el mismo ligando tendría limitaciones de llevarse a cabo debido a la cercanía de sus pH óptimos de extracción, que son 9 y 10, respectivamente.

Soto ( 2007) propuso el uso de un reactivo alternativo de origen animal, conocido como goma o cola, para inhibir los elementos perjudiciales que acompañan al cadmio (talio, cobre, plomo, níquel y hierro), desde la primera cementación del cadmio, con la finalidad de optimizar la recuperación del cadmio en la Refinería de Zinc en Cajamarquilla. El citado autor realizó

pruebas experimentales simulando las condiciones de operación de la Planta, en base a los diagramas de Pourbaix (Eh vs pH) para determinar la estabilidad de los compuestos líquidos o sólidos en determinados rangos de potencial E(v) y acidez pH. Asimismo, analizó el comportamiento del talio, níquel y fierro durante las diferentes precipitaciones para la obtención de cadmio, previa adición del reactivo alternativo en cada precipitación.

Si bien la precipitación de níquel se puede realizar con reactivos, tales como planteó Soto (2018) y otros investigadores, la idea es usar el esfuerzo de la empresa en utilizar sus materiales (incluidos reactivos), para lograr a través de una investigación, precipitar el níquel al máximo permitido de 150 g/L.

### **3.2. Bases Teóricas**

Para el desarrollo el presente trabajo, se consideró necesario revisar teorías y conceptos vinculados al tema bajo estudio: Hidrometalurgia, operación unitaria de lixiviación y purificación de la lixiviación y el proceso de refinación de cadmio. Esta revisión permitirá analizar alternativas para definir los reactivos o insumos necesarios para precipitar el níquel en la solución cadmífera que ingresa al proceso de purificación de la solución lixiviada; dado que en dichas operaciones se trabajan a diversas condiciones de operación.

#### ***3.2.1. Hidrometalurgia o Vía Húmeda***

Para lograr la extracción y recuperación de un metal valioso a partir de un mineral se puede optar por dos vías: operaciones de vía seca o de vía húmeda. El proceso más utilizado en la metalurgia extractiva de minerales, especialmente para la obtención del cadmio metálico, es mediante la vía húmeda o también llamada hidrometalurgia.

Según Ballester et al. (1999, p. 330) afirma que la hidrometalurgia consiste en el tratamiento de minerales, concentrados y otros materiales metálicos, a través de métodos húmedos, que conlleva a la disolución de una o más sustancias, y su posterior recuperación a partir de la disolución formada.

Las operaciones de tratamiento de minerales que se trabajan en vía húmeda se realizan a bajas temperaturas y a través de reacciones en fase acuosa; a diferencia de las operaciones de vía seca, también llamada Pirometalurgia, la cual se trabaja a altas temperaturas entre productos en estado sólido, líquido o gaseoso. Casi siempre, en el proceso hidrometalúrgico de un mineral se realiza en 3 etapas, una a continuación de la otra, las cuales son: la lixiviación, la purificación y/o concentración, y precipitación del metal valioso de interés. (Ballester et al., 1999, p. 29)

En la Tabla 2 se presentan las operaciones que comprenden tanto la pirometalurgia como la hidrometalurgia para la extracción y recuperación de la sustancia de interés.

**Tabla 2**

*Operaciones involucradas en los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos*

| Vía seca o pirometalurgia                                                                                                                                                              | Vía Húmeda o hidrometalurgia                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Calcinación</li> <li>▪ Tostación</li> <li>▪ Fusión</li> <li>▪ Volatilización</li> <li>▪ Electrólisis ígnea</li> <li>▪ Metalotermia</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Lixiviación (ácida, básica, neutra)</li> <li>▪ Purificación y/o concentración (métodos químicos convencionales, cementación, resinas de cambio de ion, extracción con disolventes)</li> <li>▪ Electrólisis</li> <li>▪ Cementación</li> <li>▪ Métodos químicos</li> </ul> |

*Nota.* Ballester et al. (1999, p. 29).

Según Sadegh Safarzadeh et al.(2007):

En general, el proceso pirometalúrgico implica requerimientos de grandes cantidades de energía, propios para el proceso, además de la necesidad de sistemas de recolección de polvo y limpieza de los gases generados en el mismo. Por otro lado, el proceso hidrometalúrgico es más amigable con el medioambiente, de manera que reduce la polución atmosférica; y económicos para el tratamiento del metal de interés que conducen desde la materia prima mineral hasta al producto acabado. (p. 212)

A continuación, se detalla cada etapa de un proceso hidrometalúrgico, para una mejor

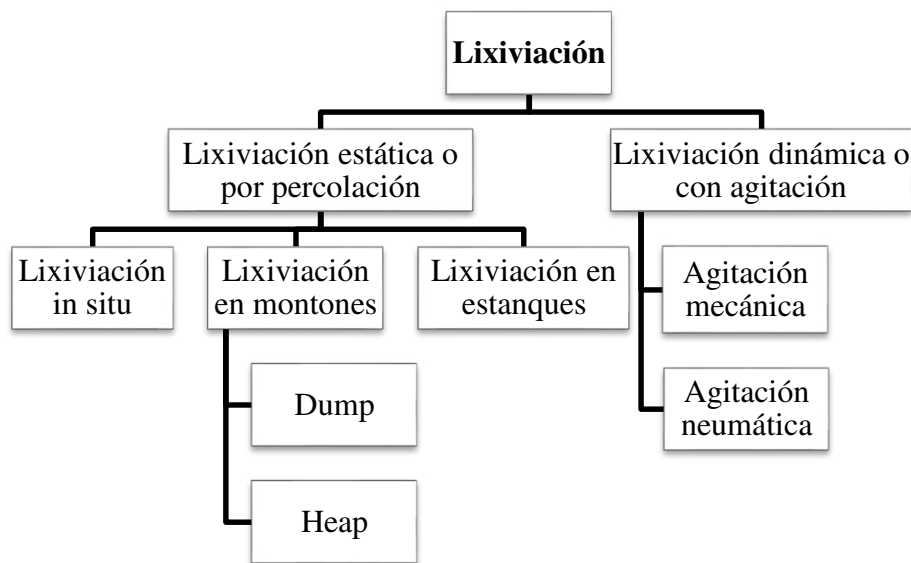
comprensión de los términos que se describen párrafos siguientes con respecto al proceso de obtención de cadmio metálico en la Refinería Cajamarquilla.

### ***Lixiviación***

La primera etapa de cualquier proceso hidrometalúrgico es la lixiviación. Se entiende la lixiviación como la disolución química en forma parcial o total de un metal a partir de un mineral utilizando un disolvente adecuado. La lixiviación es de un tipo o de otro en función de la reacción química que la provoca. De acuerdo con esto, el ataque químico de un mineral solo se puede realizar mediante cualquiera de las tres acciones siguientes: ácido-base, redox y complejantes. Los métodos de lixiviación dependen de la forma en que se contactan las menas con contenidos metálicos de interés con la solución lixivante. Las modalidades de trabajo de una lixiviación se describen a continuación.

**Figura 11**

*Tipos de lixiviación*



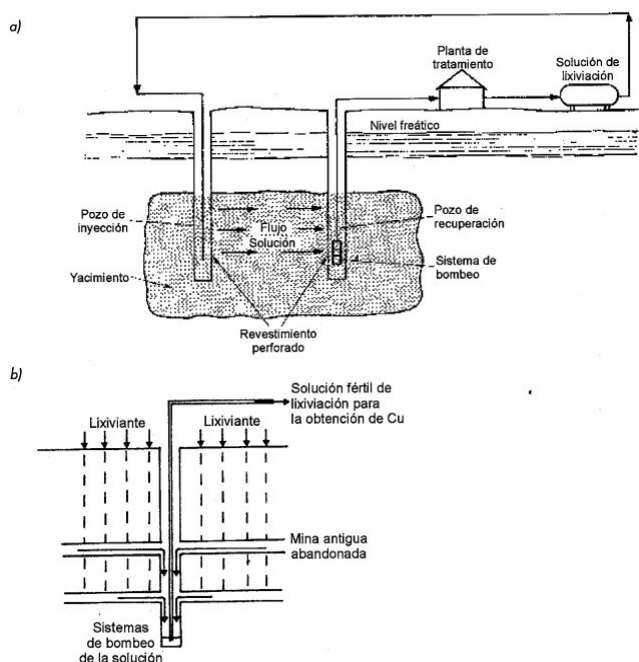
*Nota:* Adaptado de Ballester et al. (1999)

**Lixiviación Estática o por Percolación.** El sólido permanece estático mientras que la disolución lixivante atraviesa o percola sobre el mismo sólido. En este tipo de lixiviación no existe movimiento alguno entre el mineral a tratar y el lixivante. Se desarrolla según tres modalidades: a) in situ, b) a montones o eras, y c) en estanques. A continuación, se describe brevemente cada una de estas.

**a) Lixiviación In Situ.** Consiste en la inyección de la disolución lixivante directamente sobre los yacimientos mineralógicos. La disolución lixiviada, en la cual contiene el metal de interés, se recogen sobre pozos y son enviados posteriormente a una planta de tratamiento para recuperar el metal contenido en ella. En la figura 3 se puede ver una instalación para la cual se utiliza esta modalidad de lixiviación. (Ballester et al., 1999; p. 361)

**Figura 12**

*Método de lixiviación estática in situ*

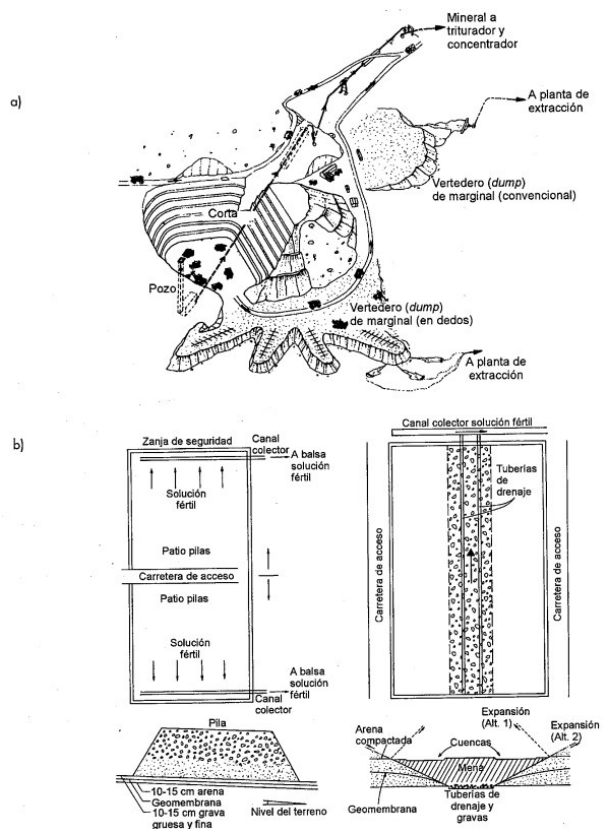


*Nota:* El esquema muestra a) yacimiento subterráneo y b) una mina antigua ya explotada, ambas fueron sometidas a una lixiviación in situ. Fuente: Ballester et al. (1999).

**b) Lixiviación en Montones.** Para este tipo de lixiviación, el mineral que ha pasado o no por una etapa previa de conminución se apila en montones o eras, formando un lecho estático a través de la cual se añade alternadamente la disolución lixivante utilizando aspersores o inundando su superficie. En la Figura 4 se puede observar los dos tipos de lixiviación dependiendo si es que el mineral ha sido sometido a una reducción de tamaño antes del proceso de lixiviación. Si el mineral ha pasado por un tratamiento previo de reducción de tamaño se llama lixiviación heap. Por otro lado, si el mineral ha sido apilado directamente con las mismas dimensiones extraídas de la mina se llama lixiviación dump. (p. 363)

**Figura 13**

*Modalidades de lixiviación estática en montones*

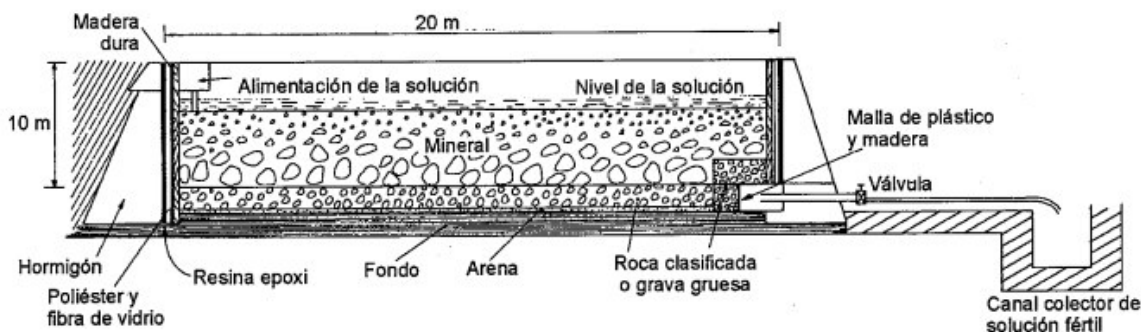


Nota: El esquema muestra a) yacimiento subterráneo y b) una mina antigua ya explotada, ambas fueron sometidas a una lixiviación in situ. Fuente: Ballester et al. (1999).

**c) Lixiviación en Estanques.** Para este tipo de lixiviación se pone en contacto el mineral con sucesivas disoluciones concentradas del lixivante. Se diferencia de los otros tipos de lixiviación estático, de manera que se basa la operación en contracorriente con el mineral estático. En la Figura 5 se puede visualizar el esquema de este tipo de estanques. (p. 366)

**Figura 14**

*Modalidad de lixiviación estática en estanques*



*Nota: según VVAA: minería química (ITGE, Madrid, 1991)*

**Lixiviación dinámica o con agitación.** Este tipo de lixiviación ocurre en condiciones en las que hay movimiento en el sistema, es decir, una agitación para un contacto íntimo entre el mineral y la disolución lixivante. Es de vital importancia el tamaño de las partículas del mineral a lixiviar, debido a que estas deben mantenerse en suspensión, ya que por lo contrario los sólidos se depositarían al fondo del reactor y no logra para la puesta en contacto con la disolución de reactivo lixivante. Es por ello por lo que el tamaño del sólido debe ser pequeño, pues también facilita a la cinética de reacción, así como un sistema agitado facilita a la transferencia de masa del metal de interés, desde el mineral hacia la disolución lixiviada. Generalmente, una lixiviación dinámica se puede operar de forma continua o discontinua, dependiendo del tonelaje de mineral a tratar y el valor económico del mismo metal.

Los medios para lograr mantener los sólidos del mineral en suspensión pueden lograrse

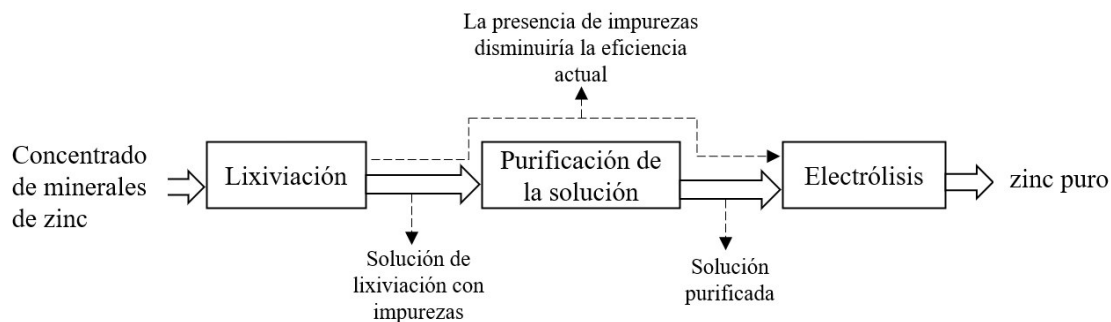
mediante un sistema de agitación, ya sea mecánica o neumática, de tal manera que la velocidad local del fluido sea mayor a la velocidad de caída libre de las partículas del mineral, lo suficiente para evitar que impida su sedimentación. Para sistemas en donde se utiliza una agitación mecánica, consiste en un reactor cilíndrico y un dispositivo mecánico que permita generar la turbulencia necesaria para el sistema. El elemento clave en la agitación es el propio agitador, el cual está provisto de paletas o hélices en su parte inferior, las cuales producen la turbulencia deseada en la pulpa. Para el caso de un sistema con agitación neumática, las partículas del mineral se encuentran en movimiento debido a la energía de expansión que produce la inyección de aire comprimido en el vértice de la parte cónica inferior de un reactor.

### ***Purificación***

La segunda etapa de la Hidrometalurgia es la purificación y/o concentración, la cual consiste en una serie de tratamientos de la disolución obtenida en la lixiviación (también llamada licor de lixiviación). La purificación es una etapa intermedia, pero no es necesaria para la mayoría de los procesos hidrometalúrgicos, ya que depende del tipo del metal que se quiere recuperar del licor de lixiviación. La necesidad de una etapa de purificación va de la mano con la nobleza del metal valioso a purificar, es decir, en cualquier operación de precipitación que se realice por reducción, los metales nobles siempre precipitarán en primer lugar. Por ejemplo, las disoluciones de metales como el zinc requieren una etapa de purificación minuciosa, ya que, al ser un metal activo, primero precipitarán otros metales (impurezas) más nobles que él. Las altas concentraciones de impurezas en el licor de lixiviación son perjudiciales para una etapa posterior a la purificación, la cual es la electro obtención. En la Figura 6 se muestra un diagrama de bloques del proceso de tratamiento del zinc hasta la obtención del zinc puro.

**Figura 15**

*Proceso general de hidrometalurgia del zinc*



*Nota:* Sun et al., (2018).

Las disoluciones más fáciles de tratar son las que tienen menor cantidad de impurezas y concentración adecuada del metal valioso, ya que la recuperación de este es posible obtenerla directamente o después de precipitaciones selectivas de las impurezas. (p. 428)

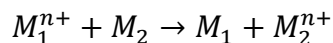
Para lograr la purificación del licor de lixiviación se tiene varias posibilidades, las cuales son: precipitación de un compuesto, cementación, extracción con disolventes orgánicos, cambio de ion utilizando resinas y adsorción sobre carbón activado. Tanto la precipitación química de compuestos como la cementación se utilizan en la etapa de purificación y en la de precipitación, sin embargo, la precipitación se utiliza mas como herramienta en la purificación. Por otro lado, la cementación se utiliza mayormente para precipitar metales, pero cuando se utiliza para eliminar impurezas del licor de lixiviación siempre hay una limitación en cuanto al cementante, ya que éste debe ser el metal prioritario y valioso de la disolución con la finalidad de no cargar a esta con nuevas impurezas debido a la oxidación del reductor utilizado.

***Precipitación***

La precipitación del metal de interés es la última etapa del proceso extractivo de la hidrometalurgia, la sustancia de interés precipita, recuperándose el metal a partir de la disolución

que lo contiene, ya sea en su estado elemental o como compuesto, las cuales ya fueron previamente purificadas, y en algunos casos, convenientemente concentradas dependiendo de los requerimientos de la etapa final. Para lograr dicho propósito existen las siguientes vías disponibles: la precipitación química o iónica, reducción electroquímica utilizando metales activos(cementación), reducción con gases y reducción electrolítica(electrólisis). A continuación, se describirá con mayor énfasis la cementación, que es la técnica para la recuperación del cadmio en la Refinería de Cajamarquilla.

**Cementación.** El cadmio es uno de los metales que se cementa a partir de los licores de lixiviación, y este proceso de cementación se utiliza para purificar la disolución concentrada de zinc. La cementación es un proceso de precipitación de un metal M1 a partir de su disolución acuosa por reducción con otro metal más activo M2. La reacción general sigue:



La reacción anterior engloba a una gran numero de reacciones simultaneas que tienen lugar sobre el sólido al producirse multitud de micropilas electrolíticas cortocircuitadas. El resultado es que el metal M2 se disuelve anódicamente y el ion metálico M1<sup>n+</sup> se descarga catódicamente. La reacción, por tanto, es de naturaleza electroquímica en el sentido de que los electrones no son intercambiados en el mismo lugar.

La cementación también se distingue de la deposición electrolítica en que la fuente de electrones, en el primer caso, proviene de un metal noble y, en el segundo, de una fuente de alimentación de corriente continua.

El proceso se denomina cementación porque el metal M1 suele aparecer cementado sobre el metal M2. La elección del metal cementante con respecto al metal en disolución viene marcada por la posición de ambos en la serie electromotriz de tensiones, según la Tabla 3.

**Tabla 3**

*Potenciales estándar de electrodo de reducción, a 298 K, en disolución acuosa*

| SEMIRREACCIÓN                                                                                                            | $E^0(V)$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| $\text{Li}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{Li}(s)$                                                                     | -3.05    |
| $\text{K}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{K}(s)$                                                                       | -2.93    |
| $\text{Ba}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Ba}(s)$                                                                 | -2.90    |
| $\text{Sr}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Sr}(s)$                                                                 | -2.89    |
| $\text{Ca}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Ca}(s)$                                                                 | -2.87    |
| $\text{Na}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{Na}(s)$                                                                     | -2.71    |
| $\text{Mg}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}(s)$                                                                 | -2.37    |
| $\text{Be}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Be}(s)$                                                                 | -1.85    |
| $\text{Al}^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow \text{Al}(s)$                                                                 | -1.66    |
| $\text{Mn}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}(s)$                                                                 | -1.18    |
| $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(ac)$                                            | -0.83    |
| $\text{Zn}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}(s)$                                                                 | -0.76    |
| $\text{Cr}^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}(s)$                                                                 | -0.74    |
| $\text{Fe}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}(s)$                                                                 | -0.44    |
| $\text{Cd}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}(s)$                                                                 | -0.40    |
| $\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}(ac)$                                            | -0.31    |
| $\text{Co}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Co}(s)$                                                                 | -0.28    |
| $\text{Ni}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}(s)$                                                                 | -0.25    |
| $\text{Sn}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}(s)$                                                                 | -0.14    |
| $\text{Pb}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(s)$                                                                 | -0.13    |
| $2\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(g)$                                                                   | 0.00     |
| $\text{Sn}^{4+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(ac)$                                                           | +0.13    |
| $\text{Cu}^{2+}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Cu}^+(ac)$                                                               | +0.15    |
| $\text{SO}_4^{2-}(ac) + 4\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{SO}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}$                     | +0.20    |
| $\text{AgCl}(s) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(ac)$                                                    | +0.22    |
| $\text{Cu}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}(s)$                                                                    | +0.34    |
| $\text{O}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(ac)$                                            | +0.40    |
| $\text{I}_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2\text{I}^-(ac)$                                                                   | +0.53    |
| $\text{MnO}_2(ac) + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \longrightarrow \text{MnO}_2(s) + 4\text{OH}^-(ac)$                       | +0.59    |
| $\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(ac)$                                        | +0.68    |
| $\text{Fe}^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(ac)$                                                            | +0.77    |
| $\text{Ag}^+(ac) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(s)$                                                                     | +0.80    |
| $\text{Hg}_2^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Hg}(l)$                                                              | +0.85    |
| $2\text{Hg}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(ac)$                                                        | +0.92    |
| $\text{NO}_3^-(ac) + 4\text{H}^+(ac) + 3e^- \longrightarrow \text{NO}(g) + 2\text{H}_2\text{O}$                          | +0.96    |
| $\text{Br}_2(l) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(ac)$                                                                 | +1.07    |
| $\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$                                             | +1.23    |
| $\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(ac) + 2\text{H}_2\text{O}$                      | +1.23    |
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(ac) + 14\text{H}^+(ac) + 6e^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(ac) + 7\text{H}_2\text{O}$     | +1.33    |
| $\text{Cl}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(ac)$                                                                 | +1.36    |
| $\text{Au}^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow \text{Au}(s)$                                                                 | +1.50    |
| $\text{MnO}_2(ac) + 8\text{H}^+(ac) + 5e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(ac) + 4\text{H}_2\text{O}$                     | +1.51    |
| $\text{Ce}^{4+}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(ac)$                                                            | +1.61    |
| $\text{PbO}_2(s) + 4\text{H}^+(ac) + \text{SO}_4^{2-}(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(s) + 2\text{H}_2\text{O}$ | +1.70    |
| $\text{H}_2\text{O}_2(ac) + 2\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$                                  | +1.77    |
| $\text{Co}^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(ac)$                                                            | +1.82    |
| $\text{O}_3(g) + 2\text{H}^+(ac) + 2e^- \longrightarrow \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$                           | +2.07    |
| $\text{F}_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\text{F}^-(ac)$                                                                   | +2.87    |

Nota: Ballester et al. (1999, p. 209).

Así, los metales que se encuentran en posiciones más altas en la serie son más activos y pueden desplazar (reducir) a los menos activos, o más nobles, de sus disoluciones, esto es, a los que se encuentran en posiciones más bajas en dicha serie electromotriz. Cuanto más importante

sea la diferencia de potencial entre ambos pares electroquímicos mayor será la fuerza impulsora que produce la reacción de precipitación. En la Tabla 4 se recogen los potenciales de célula para distintas reacciones de cementación, así como las energías libres estándar asociadas a cada una de las reacciones propuestas, a temperatura ambiente.

**Tabla 4**

*Potenciales de celda y cambios de energía libre estándar asociados a distintos sistemas de cementación.*

| Sistema | Reacción                                                                | $E_{\text{celda}}^{\circ}$ , V | $-\Delta_r G^{\circ}$ , kJ · mol <sup>-1</sup> |
|---------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------|
| Pd-Cu   | $\text{Pd}^{2+} + \text{Cu} \rightarrow \text{Pd} + \text{Cu}^{2+}$     | 0,58                           | 112,5                                          |
| Ag-Cu   | $2\text{Ag}^+ + \text{Cu} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Cu}^{2+}$      | 0,46                           | 89,2                                           |
| Pd-Fe   | $\text{Pd}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Pd} + \text{Fe}^{2+}$     | 1,36                           | 262,4                                          |
| Ag-Fe   | $2\text{Ag}^+ + \text{Fe} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Fe}^{2+}$      | 1,24                           | 239,3                                          |
| Cu-Fe   | $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$     | 0,78                           | 149,9                                          |
| Ni-Fe   | $\text{Ni}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Ni} + \text{Fe}^{2+}$     | 0,19                           | 36,7                                           |
| Co-Fe   | $\text{Co}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Co} + \text{Fe}^{2+}$     | 0,16                           | 30,9                                           |
| Au-Zn   | $2\text{Au}^{3+} + 3\text{Zn} \rightarrow 2\text{Au} + 3\text{Zn}^{2+}$ | 2,21                           | 426,5                                          |
| Pd-Zn   | $\text{Pd}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Pd} + \text{Zn}^{2+}$     | 1,68                           | 324,2                                          |
| Ag-Zn   | $2\text{Ag}^+ + \text{Zn} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{Zn}^{2+}$      | 1,56                           | 301,0                                          |
| Cu-Zn   | $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$     | 1,10                           | 212,3                                          |
| Ni-Zn   | $\text{Ni}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Ni} + \text{Zn}^{2+}$     | 0,51                           | 98,4                                           |
| Co-Zn   | $\text{Co}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Co} + \text{Zn}^{2+}$     | 0,48                           | 92,6                                           |
| Cd-Zn   | $\text{Cd}^{2+} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cd} + \text{Zn}^{2+}$     | 0,36                           | 69,5                                           |
| Cu-Al   | $3\text{Cu}^{2+} + 2\text{Al} \rightarrow 3\text{Cu} + 2\text{Al}^{3+}$ | 2,00                           | 386,0                                          |

*Nota:* Ballester et al. (1999, p. 464).

La cementación puede ser considerada como un fenómeno de corrosión en el cual el metal precipitante sufre un cierto deterioro. Los procesos catódicos más importantes que sustentan la reacción anódica de disolución del cementante son los de reducción de los iones metálicos más nobles que se encuentran en disolución. Inicialmente, después de la inmersión del metal precipitante en la disolución, se desarrollan pequeñas diferencias de potencial a lo largo de su superficie. Las áreas de potencial más negativo son las anódicas, que tienen tendencia a disolverse, mientras que el resto de la superficie del sólido se comporta catódicamente.

Para obtener una reducción eficaz del metal que se va a cementar, el sobrevoltaje de

hidrogeno debe ser lo suficientemente grande como para producir un cambio en el potencial de descarga de hidrogeno hacia valores más negativos que el de deposición del metal correspondiente. En disoluciones de pH bajo ocurre normalmente la descarga del hidrogeno, sobre todo, cuando la concentración de los iones metálicos ha descendido como consecuencia de su precipitación previa. El resultado es un consumo excesivo y peligroso, desde un punto de vista económico, del reactivo de cementante.

Se concluye, por tanto, que la velocidad de la reducción metálica es baja en los primeros momentos de cementación pero que una vez que el oxígeno disuelto en la disolución se ha consumido y algo de metal se ha cementado, se puede producir una célula galvánica entre el metal precipitante y el metal cemento sobre él.

Según progresa la cementación, las áreas catódicas aumentan constantemente en tamaño debido a la acumulación del metal cementado y, como resultado, la velocidad global de la precipitación aumenta. Este aumento de la velocidad se ha asociado a un incremento en la rugosidad de la superficie de reacción debido al metal depositado.

### ***3.2.2. Líneas de Producción de la Refinería Cajamarquilla***

Para comprender cómo se obtiene el cadmio refinado es necesario explicar de manera general todas las líneas de producción predecesoras al proceso de obtención de cadmio metálico en la refinería Cajamarquilla. Se inicia desde la etapa de tostación de los concentrados sulfurosos de zinc, la cual es comprado a las minas/concentradoras; luego este es sometido a un proceso de hidrometalurgia para la obtención de solución pura de zinc. La torta de filtración es tratada en el proceso de repulpado de cobre y cobalto, y finalmente la solución que contiene cadmio llega hacia la planta de Cadmio.

**Planta de Tostación.** Comprende desde un área en donde se recepciona y almacenan los

concentrados de cinc, además del Concentrado Pre Tratado (CPT) proveniente del área de Hidrometalurgia; se requiere de una calidad de concentrado homogénea y que cumpla con los requerimientos de a Tabla 5.

Posteriormente, se realiza la mezcla de dichos concentrados de zinc mencionados con el CPT, antes de alimentar hacia los dos hornos de lecho fluido.

**Tabla 5**

*Tabla de composición de concentrado CPT de la Refinería Cajamarquilla*

| <b>Descripción</b>  | <b>Límites de especificación</b> |
|---------------------|----------------------------------|
| Contenido de Fe     | < 8.5 %                          |
| Contenido de Pb     | < 1.0 %                          |
| Contenido de Cu     | < 1.0 %                          |
| Contenido de Sílice | < 3.0 %                          |
| Contenido de Co     | < 50 ppm                         |
| Contenido de Hg     | < 40 ppm                         |
| Humedad             | 9.5% - 10.5%                     |
| Contenido de Zn     | 52.0 %                           |

*Nota:* Gerencia de Procesos y PCP (2016)

Cada uno de los hornos de tostación tienen como objetivos la transformación de los sulfuros metálicos (MeS) en óxidos (MeO), y también transformar el azufre liberado, bajo la forma de gas SO<sub>2</sub>, en ácido sulfúrico.

Una vez mezclados los concentrados, estos son transportados hacia los hornos, con una

temperatura de trabajo entre 900°C a 920°C, obteniéndose luego la calcina, el cual pasa por proceso de molienda, utilizando molino de bolas. Posteriormente la calcina obtenida es almacenada en silos. (Gerencia de Procesos y PCP, 2016).

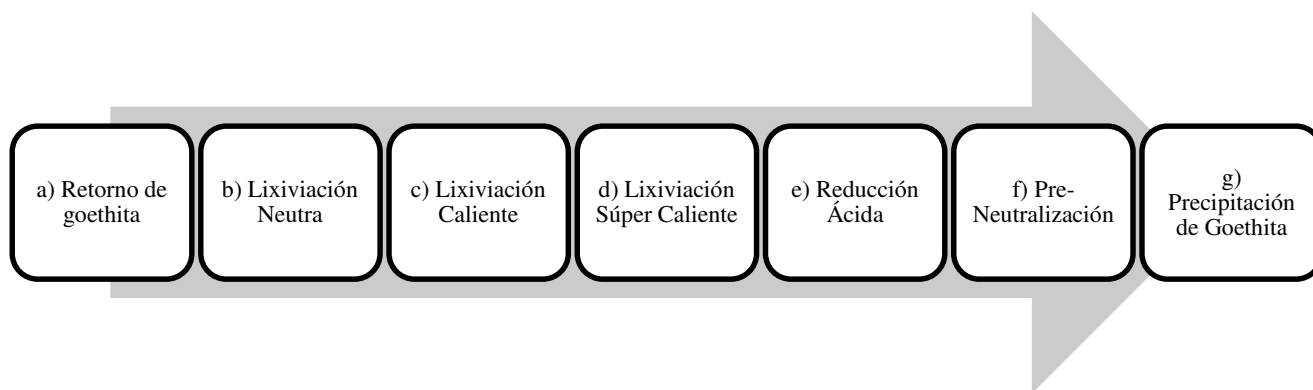
**Planta de ácido Sulfúrico.** Como productos secundarios se produce el ácido sulfúrico, el cual sigue el siguiente proceso:

Se realiza el enfriamiento y lavado de gases de SO<sub>2</sub>, la eliminación de humedad y sólidos de los gases en los electrolitos húmedos. Posteriormente se realiza el secado de gases en una Torre de Secado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96% cc); la conversión de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> se realiza en la torre de catálisis, para que luego éste pase por la etapa de absorción del SO<sub>3</sub> en las torres intermedias con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98.6%). Finalmente, el ácido sulfúrico producido pasa por un proceso de enfriamiento. en los intercambiadores de calor Chemetics.(Lermo, 2014)

**Planta de Lixiviación.** Los objetivos principales de etapa comprenden: a) disolver el zinc contenido en la calcina, obtenida después del proceso de tostación, utilizando una solución de ácido sulfúrico (spent o electrolito agotado), como reactivo lixivante, el cual es reciclada del paso de electrodeposición de zinc obtenida de la casa de celdas; b) eliminar el hierro de la solución de lixiviación como residuo solido (goethita); y c) recuperar residuos de Pb/Ag para un posterior tratamiento. En la figura 8 se muestran las etapas por la cual se somete la calcina hasta la obtención de una solución neutra de sulfato de zinc, de las cuales a continuación se explicará de manera general cada etapa.

## **Figura 16**

*Etapas del área de Lixiviación de la Refinería Cajamarquilla*



*Nota:* Lermo (2014).

**Retorno de Goethita.** Es una etapa de acondicionamiento a la lixiviación neutra, en donde se tiene que completar la oxidación y precipitación de hierro no removido en el paso de Precipitación de Goethita. Para asegurar la oxidación del hierro ferroso a férrico es necesario operar con un pH alto, el cual se logra con la adición de calcina e inyección de oxígeno a los tanques reactores. La pulpa del paso de la etapa de retorno de goethita se combina con la pulpa de la Lixiviación neutra en el tercero de ocho tanques de reacción de lixiviación neutra. El hierro ferroso en la solución debe disminuir de 1.5-2.0 g/L hasta menos de 5 mg/L, por ello se debe inyectar exceso de oxígeno y además el pH de la pulpa debe ser neutro (aproximadamente pH 5) para asegurar la oxidación total del hierro ferroso. Las reacciones principales en esta etapa son las siguientes:

**Lixiviación Neutra.** En esta etapa los óxidos de zinc y otros metales de la calcina (como el cobre, cobalto y cadmio), se disuelven en la solución de electrolito gastado, en donde también se combina con el retorno de Goethita y los retornos de las Plantas de Purificación y Cadmio. Cabe mencionar, que en esta etapa se oxida y precipita el hierro disuelto en la solución, además de la remoción de otras sustancias, como el arsénico, antimonio, germanio y sílice, por coprecipitación con el hierro. Para asegurar la oxidación y precipitación del hierro es necesario la inyección de aire comprimido a todos los tanques de reacción de lixiviación neutra. Luego, esta

solución lixiviada obtenida (solución impura) es enviada a la Planta de Purificación. Las

***Lixiviación Caliente (LAC 1).*** Los objetivos de esta etapa son: a) lixiviar los compuestos de zinc y fierro (mayormente ferritas) que no reaccionaron en la etapa anterior de lixiviación neutra, pre-neutra y precipitación de Indio; y b) generar una solución medianamente alta en zinc, conteniendo prácticamente todo el fierro de la calcina consumida en las etapas de lixiviación neutra, pre-neutra y precipitación de Indio.

***Lixiviación Súper Caliente.*** Su objetivo principal es disolver la mayoría de las jarositas que existen en el precipitado de la lixiviación caliente, además de disolver los óxidos y ferritas no tratadas en la Lixiviación Neutra y Lixiviación Ácida, respectivamente, para finalmente generar un residuo de Pb/Ag de calidad para ser tratado en la Planta de Flotación.

***Reducción Ácida.*** El objetivo de esta etapa incluye: a) la reducción química de hierro férrico a hierro ferroso contenido en las soluciones de LAC1. La concentración objetivo de hierro férrico al final de la etapa es menor de 1.0 g/L; y b) producir un residuo de lixiviación lavado y de baja humedad para reciclarlo en el tostador.

***Pre-Neutralización.*** El objetivo de esta etapa incluye: a) reducir la acidez del overflow de la etapa de reducción ácida para minimizar la cantidad de calcina necesaria para la precipitación de indio, maximizando la ley del mismo; y b) en caso que el circuito de recuperación de indio esté fuera de línea, el objetivo es reducir la acidez del rebose de reducción ácida para minimizar la cantidad de calcina necesaria para la precipitación de goethita, minimizando así la pérdida de zinc en el residuo de goethita para una mayor recuperación global de zinc.

***Precipitación de Goethita.*** Su objetivo principal es separar el fierro como un residuo estable para su eliminación y almacenamiento (precipitado de fierro alternativo de la Jarosita).

**Planta de Purificación.** Es la última etapa del circuito de Hidrometalurgia, y su objetivo se enfoca en producir un electrolito purificado adecuado para la electrodeposición de zinc, y una posterior recuperación de los residuos de cobre, cobalto y cadmio del circuito de purificación, con mínimas pérdidas de zinc en el proceso.

***Purificación Fría.*** En esta primera etapa del proceso de purificación se debe disminuir la concentración de cobre en la solución a menos de 5 mg/L. Esto se logra adicionando polvo de zinc de malla 200 $\mu$  para que se de lugar la cementación del cobre y cadmio, al mismo tiempo que la precipitación parcial de As, Sb, Ge, Co y Ni. Luego esta solución ya cementada pasa por los filtros fríos de placa y marcos, en donde la solución pasa a la siguiente etapa, la purificación caliente, mientras que los lodos se bombean hacia la etapa de repulpado de cobre.

***Purificación Caliente.*** En esta etapa se recepciona la solución filtrada de la purificación fría, y posterior a ello se calienta la solución hasta temperaturas de 90-95°C, en los intercambiadores de calor, para luego ser enviados a los tanques de reacción en donde esta vez se adiciona polvo de zinc de malla <75 $\mu$ , en la cual el cobalto se cementará sobre el zinc. Luego esta solución obtenida de los tanques de reacción de purificación caliente se envía a los filtros US, en donde la solución purificada es lo más importante, debido a que ya está listo para ser enviado al área de electrolisis para la obtención de zinc. Por otro lado, los lodos producidos en esta etapa son enviados a la etapa de repulpado de cobalto.

***Repulpado de Cobre.*** En esta etapa se recepciona los lodos producto de la purificación fría, el cual es sometido a una lixiviación, en donde se utiliza la solución ácida del retorno de celdas o spent con la finalidad de extraer la máxima cantidad de zinc y cadmio, y dejando el cobre en el residuo sólido. Se acepta que una parte del cobre sea disuelta para estar seguro de que todo el cadmio ha sido disuelto, esto es posible por inyección de un poco de aire comprimido.

Este residuo sólido, el cual se observa en la Figura 9 producido se llama cemento de cobre y por lo general tiene una ley de cobre por encima de 60%.

### **Figura 17**

*Aspecto Físico de Cemento de Cobre producido en la Refinería Cajamarquilla*



**Repulpado de Cobalto.** En esta etapa se decepcionan los lodos producto de la purificación caliente, en donde tiene por objetivo general es la extracción más alta posible de zinc por su disolución en el electrolito agotado (spent). El cobalto y el níquel subsiste en forma metálica y se evacuan en la torta, cemento de cobalto. Después de la filtración en esta etapa la solución se recicla a la etapa de lixiviación de zinc.

**Planta de Cadmio.** A diferencia de las otras Plantas en la Refinería de Cajamarquilla, esta es la única Planta que opera por lotes. Como ya se mencionó, la solución recepcionada en la Planta de Cadmio proviene de la filtración de la etapa de repulpado de cobre, en la cual los parámetros importantes de esta solución es la concentración de cadmio y la acidez de la solución, ya que de acuerdo con estos valores se define si se puede empezar con la primera etapa del

proceso de cadmio. En la planta de cadmio, se tiene varias etapas de tratamiento hasta la obtención del cadmio metálico en varillas, las cuales se irá detallando a continuación.

***Producción de la 1era esponja de cadmio.*** La solución cadmífera obtenida del filtro de repulpado de Cu/Cd es tratada en esta etapa con polvo de zinc grueso ( $<500\mu$ ) para cementar el cadmio, y posteriormente producir una primera “esponja” de cadmio metálico crudo. Durante la adición de polvo de zinc es importante mantener el sistema agitado, tal como se mencionó líneas arriba, en este caso, se cuenta con sistema de agitación mecánica en los tanques de lixiviación en la Planta de Cadmio. Aproximadamente, el tiempo de reacción es de 1 hora, luego se deja decantar la suspensión sin agitación durante 15 minutos, y posterior a ello se bombea hacia una caja de filtración en donde se separa la esponja de cadmio de la solución agotada.

### ***Figura 18***

*Pila de almacenamiento de la primera esponja de cadmio*



***Lixiviación de la 1era esponja de cadmio.*** La esponja obtenida se lixivía en un tanque cilíndrico, utilizando el ácido sulfúrico como agente lixivante para disolver el cadmio. Primero se vierte una cantidad de ácido sulfúrico concentrado sobre agua hasta las 2/3 parte del reactor, y luego se adiciona la esponja de cadmio a tratar. La cantidad de ácido sulfúrico a adicionar depende de las condiciones del proceso, es decir, varía la cantidad cuando solamente se va a adicionar esponja de la primera precipitación de cadmio, o cuando se adiciona un coque de soda residual proveniente de la fusión más la esponja de la primera precipitación de cadmio, o también cuando se adiciona escoria y lo anterior mencionado. Una vez obtenida la solución de ácido sulfúrico se mide la acidez para determinar la cantidad de esponja de cadmio que se debe lixiviar. También se requiere mantener la solución a una determinada temperatura, esto se logra inyectando vapor vivo al reactor, no es indispensable, pero favorece a la reacción. Todo el sistema se debe mantener agitado hasta la neutralización (pH de 5 a 6).

***Figura 19***

*Adición de la primera esponja de cadmio hacia los tanques de lixiviación*



***Purificación de la solución de Lixiviación.*** Esta operación se tiene por objetivo eliminar las impurezas restantes en la solución lixiviada, dentro de lo posible los iones de  $\text{Cu}^{++}$  de la solución cadmífera, y esto se logra añadiendo polvo de zinc en forma controlada.

Adicionalmente, según las concentraciones de plomo y talio, se agrega  $\text{SrCo}_3$  para el desplomado, y  $\text{KMnO}_4$  para el destaliado. Según la PO-CJM-HID-CAD-002-ES “Lixiviación y Purificación de la Solución” versión 1.2 indica que las variables en la solución lixiviada y purificada deben cumplir lo siguiente:

$$\text{Cu} \leq 0.5 \text{ mg/L}$$

$$\text{Pb} \leq 4.0 \text{ mg/L}$$

$$\text{Tl} \leq 10 \text{ mg/L}$$

$$\text{Ni} \leq 150 \text{ mg/L}$$

#### **Figura 20**

*Filtro prensa utilizado para separar las impurezas después de la lixiviación de la primera esponja de cadmio*



***Producción de la 2da esponja de cadmio.*** Esta operación se tiene por objetivo (transformar el cadmio que está en la solución en esponja de cadmio lista para pasar a la siguiente etapa briqueteadora) precipitar el cadmio obtenida de la solución cadmífera purificada previamente, mediante una segunda cementación del cadmio, con la adición de polvo de zinc  $<75\mu$ . Es importante mencionar que en esta etapa es primordial conocer la concentración de níquel ( $<150$  mg/L) antes de iniciar la cementación, ya que de acuerdo con estos valores se adiciona una solución de gelatina industrial con la finalidad de hacer que el níquel no reacciones con el polvo de zinc. Además, se tiene que tener una condición de pH entre 1.5 a 2.0 para empezar con la adición del polvo, el cual se logra adicionando ácido sulfúrico. Una vez realizado estos pasos previos se empieza con la adición de polvo de zinc, y posterior a ello se recepciona la esponja de cadmio para posteriormente comprimirlo en pastillas en una briqueteadora. La solución agotada en cadmio obtenida se bombea hacia los tanques de reacción de repulpado de cobre.

### **Figura 21**

*Evacuación de la segunda esponja de cadmio*



***Compresión de la esponja en pastillas.*** Se utiliza una briqueteadora que trabaja con prensa hidráulica, su pistón de presión es de 1 t/cm<sup>2</sup> la cual comprime las pastillas, el cual cada uno pesa aproximadamente 500 g, y tiene un diámetro de 100 mm y 10 mm de espesor.

**Figura 22**

*Pastillas o briquetas de cadmio obtenidas para la posterior fusión*



***Fusión y moldeo de pastillas.*** Esta operación se realiza en un horno de crisol en acero calentado con GLP. Se adiciona las pastillas de cadmio en el horno, recubriéndolos con soda caustica (NaOH). La soda que sobrenada encima del cadmio fundido se retira manualmente y se vierte a unos tanques de agua previstos para la recuperación de cadmio metálico contenido. La cantidad de cadmio producido es de 1 tonelada por fusión. El cadmio se moldea en grupo de varillas individuales. El producto final de cadmio refinado en forma de varillas individuales, previamente eliminadas las rebabas, se llenan a cajas de cartón las que se embalan en cajones de madera para su despacho al mercado internacional.

**Figura 23**

*Evacuación de la segunda esponja de cadmio*



## **IV. METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTOS**

Se realizó pruebas experimentales para determinar en cuánto disminuye la concentración de níquel en la solución lixiviada contaminada. Para ello se detalla los siguientes materiales utilizados:

### **4.1. Materiales**

1. Vaso de precipitado de 5 L
2. Plancha calentadora con agitación y regulador de temperatura (calienta y regula la temperatura según set point)
3. Equipo multiparámetros – analizador de ORP (Marca Endress+Hauser)
4. Solución buffer ORP (220 mV)
5. Balanza analítica
6. Sistema de inyección de aire comprimido
7. Ácido sulfúrico concentrado al 98.37%
8. Muestras de solución lixiviada contaminada de níquel.
9. Muestra de esponja de cadmio
10. Pipeta volumétrica 10 mL
11. Propipeta
12. Probeta graduada 250 mL para medir volumen de ácido sulfúrico.
13. Probeta graduada 1000 mL para medir volumen de muestra
14. Espátula
15. Papel Kraft para filtrado
16. Matraz Erlenmeyer de 300 mL

## 4.2. Procedimientos

El procedimiento se realizó en 4 pruebas utilizando 3 concentraciones diferentes de níquel en la solución lixiviada, el cual se tomó en campo, de la Planta de Cadmio. La primera prueba se realizó sin considerar un sistema de inyección de aire. La concentración inicial de níquel en la solución fue la siguiente:

### 4.2.1. PRUEBA N° 1

A continuación, se detallan los detalles experimentales para la prueba N° 1:

- 1) Primero se acondicionó el sistema de calentamiento y agitación, luego se utilizó 2 Litros de solución contaminada de níquel, el cual se midió en una probeta graduada de 1000 mL. El contenido se vertió al vaso de precipitado de 5 Litros, tal como se muestra en la Figura 24.

**Figura 24**

*Aspecto físico de la solución inicial contaminada de níquel - Prueba N° 1*



- 2) Luego cuidadosamente se midió 156 mL de ácido sulfúrico en la probeta graduada de 250 mL como se visualiza en la Figura 25; y se agregó en el vaso precipitado en donde se encontraba la solución muestra. Luego se encendió el sistema de agitación, y luego se marcó la temperatura de calentamiento a un set point de 93-34 °C, para el inicio de calentamiento del sistema.

**Figura 25**

*Medición de ácido sulfúrico para la prueba N° 1*



- 3) Al pasar unos 15 minutos después de agregar el ácido sulfúrico y mantener el sistema agitado. Luego se añadió 928.82 gramos de esponja de cadmio, tal como se visualiza en la Figura 26, la cual se pesó en la balanza analítica. Esta esponja de cadmio se adicionó lentamente en el sistema con la ayuda de la espátula y formado un cono con el papel filtro Kraft.

**Figura 26**

*Muestra de esponja de cadmio utilizada para la prueba N°1*



- 4) Cabe mencionar que el sistema se debe encontrar con una tapa para evitar la evaporación de la solución, pero no lo suficientemente cerrado debido a que se emana gas hidrógeno, tal cual se muestra en la Figura 27. El sistema se dejó reaccionando durante 2 horas.

**Figura 27**

*Muestra N°1 en proceso de reacción*



- 5) Una vez cumplido el tiempo mencionado, se apagó el sistema de agitación y calentamiento, luego se procedió a filtrar la solución obtenida con la ayuda de un embudo y el papel Kraft, con la finalidad de visualizar el color de la solución, para posteriormente analizar cadmio y níquel en la solución obtenida de la muestra N°1 por absorción atómica.

**Figura 28**

*Aspecto de la solución filtrada de la prueba N° 1 después del tiempo de reacción*

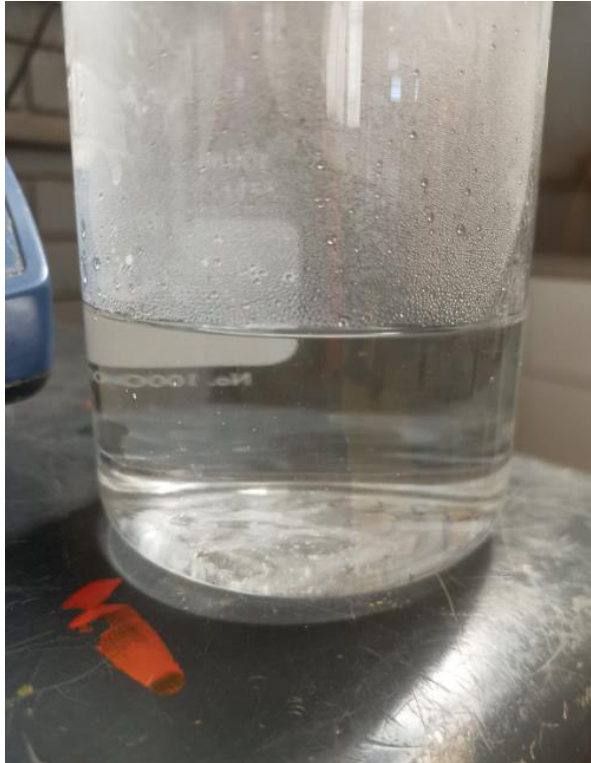


**Figura 29**

*Aspecto final de los sólidos obtenidos en la prueba N° 1*



#### 4.2.2. PRUEBA N° 2

Para la realización de la prueba N° 2 se realizó mediciones de ORP y pH cada 30 minutos, iniciando desde el término de adición de esponja de cadmio en el vaso precipitado.

A continuación, se detallan los detalles experimentales para la prueba 2:

- 1) Primero se acondicionó el sistema de inyección de aire (ver Figura 30), calentamiento y agitación, luego se utilizó 2 Litros de solución contaminada de níquel, el cual se midió en una probeta graduada de 1000 mL. El contenido se vertió al vaso de precipitado de 5 Litros. Luego cuidadosamente se midió 156 mL de ácido sulfúrico en la probeta graduada de 500 mL y se agregó en el vaso precipitado en donde se encontraba la solución muestra. Luego se encendió el sistema de agitación, y luego se marcó la temperatura de calentamiento a un set point de 93-94 °C, para el inicio de calentamiento. Al pasar unos 15 minutos después de agregar el ácido sulfúrico y mantener el sistema agitado, se añade 928.84 gramos de esponja de cadmio, tal cual se muestra en la Figura 29, la cual se pesó en la balanza analítica. Se adicionó lentamente a la solución.

**Figura 30**

*Muestra de esponja de cadmio utilizada para la prueba N°2*



- 2) Cabe mencionar que el sistema se debe encontrar con una tapa para evitar la evaporación de la solución, pero no lo suficientemente cerrado debido a que se emana gas hidrógeno, tal cual se muestra en la figura. Al terminar de adicionar la esponja de cadmio, se dejó pasar 15 minutos para comenzar a medir los valores de ORP del sistema. Estas mediciones se realizaron cada 30 minutos hasta cumplir las 2 horas de reacción del sistema, al igual que la prueba N°1. Los resultados de ORP y pH se pueden ver en la Tabla 10.

**Figura 31**

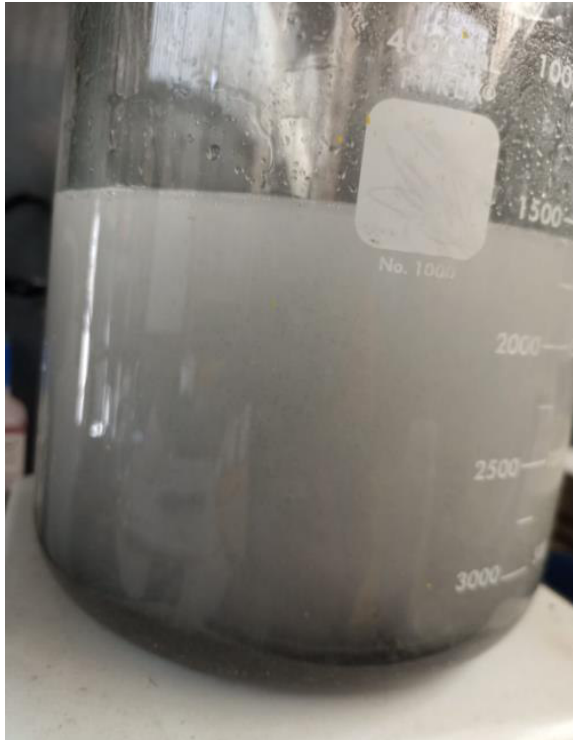
*Muestra N°2 en proceso de reacción*



- 3) Una vez cumplido el tiempo mencionado, se apagó el sistema de inyección de aire comprimido, agitación y calentamiento, teniéndose el aspecto de la solución como en la Figura 31.

### **Figura 32**

*Aspecto de la solución obtenida de la prueba N°2 después del tiempo de reacción*



- 4) Luego, se procedió a filtrar la solución obtenida con la ayuda de un embudo y el papel Kraft, con la finalidad de visualizar el color de la solución, obteniéndose un aspecto como muestra la Figura 32, para posteriormente analizar cadmio y níquel en la solución obtenida de la muestra N°2 por absorción atómica.

### **Figura 33**

*Aspecto de la solución filtrada de la prueba N° 2 después del tiempo de reacción*

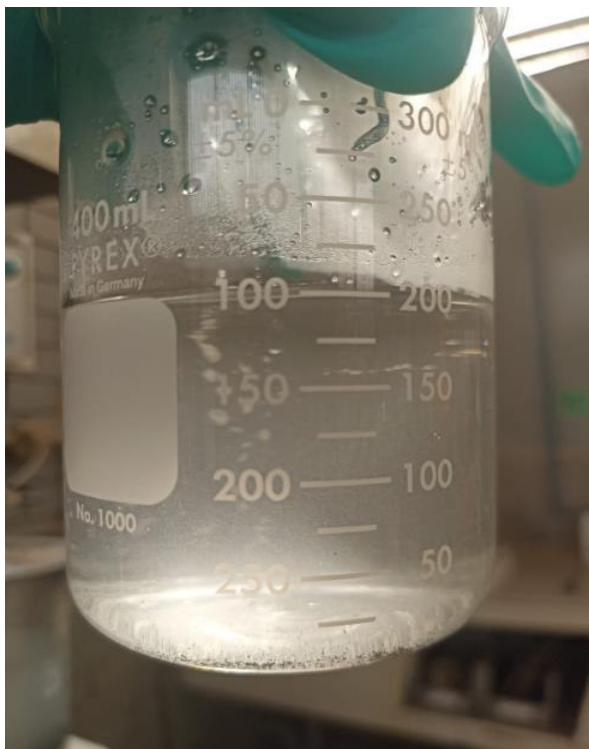


**Figura 34**

*Aspecto de los sólidos depositados al fondo del vaso precipitado de la prueba N°2*



#### 4.2.3. PRUEBA N° 3

A continuación, se detallan los detalles experimentales para la prueba N° 3:

- 1) Primero se acondicionó el sistema de calentamiento y agitación, luego se utilizó 2 Litros de solución contaminada de níquel, el cual se midió en una probeta graduada de 1000 mL. El contenido se vertió al vaso de precipitado de 5 Litros, tal como se muestra en la Figura 35.

**Figura 35**

*Solución contaminada de níquel de la muestra N°3*



- 2) Luego cuidadosamente se midió 156 mL de ácido sulfúrico en la probeta graduada de 250 mL; y se agregó en el vaso precipitado en donde se encontraba la solución

muestra N° 3. Luego se encendió el sistema de agitación, y luego se marcó la temperatura de calentamiento a un set point de 93-34 °C, para el inicio de calentamiento del sistema.

- 3) Al pasar unos 15 minutos después de agregar el ácido sulfúrico y mantener el sistema agitado. Luego se añadió 928.80 gramos de esponja de cadmio, tal como se visualiza en la Figura 36, la cual se pesó en la balanza analítica. Esta esponja de cadmio se adicionó lentamente en el sistema con la ayuda de la espátula y formado un cono con el papel filtro Kraft tal como se muestra en la Figura 37.

**Figura 36**

*Muestra de esponja de cadmio utilizada para la prueba N°3*



**Figura 37**

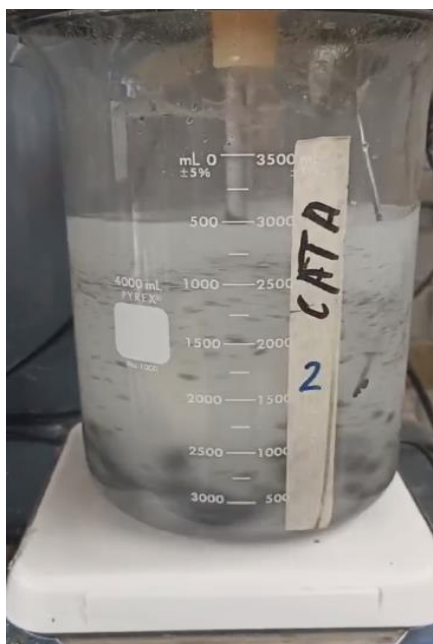
*Acondicionamiento de adición de esponja de cadmio en la prueba N° 3*



- 4) Cabe mencionar que el sistema se debe encontrar con una tapa para evitar la evaporación de la solución, pero no lo suficientemente cerrado debido a que se emana gas hidrógeno. El sistema se dejó reaccionando durante 2 horas.

**Figura 38**

*Muestra N°3 en proceso de reacción*



- 5) Una vez cumplido el tiempo mencionado, se apagó el sistema de agitación y calentamiento, luego se procedió a filtrar la solución obtenida con la ayuda de un embudo y el papel Kraft, con la finalidad de visualizar el color de la solución, para posteriormente analizar cadmio y níquel en la solución obtenida de la muestra N°3 por absorción atómica.

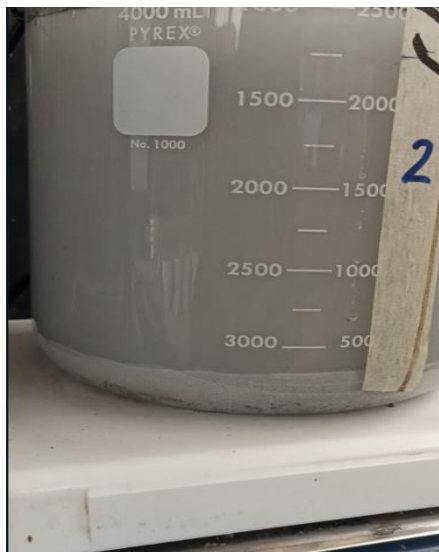
**Figura 39**

*Aspecto de la solución filtrada de la prueba N° 3*



**Figura 40**

*Aspecto de los sólidos depositados al fondo del vaso precipitado de la prueba N°3*



#### 4.2.4. PRUEBA N° 4

A continuación, se detallan los detalles experimentales para la prueba N° 4:

- 1) Primero se acondicionó el sistema de inyección de aire (ver Figura 41), calentamiento y agitación, luego se utilizó 2 Litros de solución contaminada de níquel, el cual se midió en una probeta graduada de 1000 mL. El contenido se vertió al vaso de precipitado de 5 Litros.

**Figura 41**

*Solución contaminada de níquel de la muestra N°4*



- 2) Luego cuidadosamente se midió 156 mL de ácido sulfúrico en la probeta graduada de 500 mL y se agregó en el vaso precipitado en donde se encontraba la solución muestra. Luego se encendió el sistema de agitación, y luego se marcó la temperatura de calentamiento a un set point de 93-94 °C, para el inicio de calentamiento. Al pasar unos 15 minutos después de agregar el ácido sulfúrico y mantener el sistema agitado, se añade 928.82 gramos de esponja de cadmio, tal cual se muestra en la Figura 42, la cual se pesó en la balanza analítica. Se adicionó lentamente a la solución.

- 3) Cabe mencionar que el sistema se debe encontrar con una tapa para evitar la evaporación de la solución, tal cual se muestra en la Figura 43.

**Figura 42**

*Muestra de esponja de cadmio utilizada para la prueba N°4*



**Figura 43**

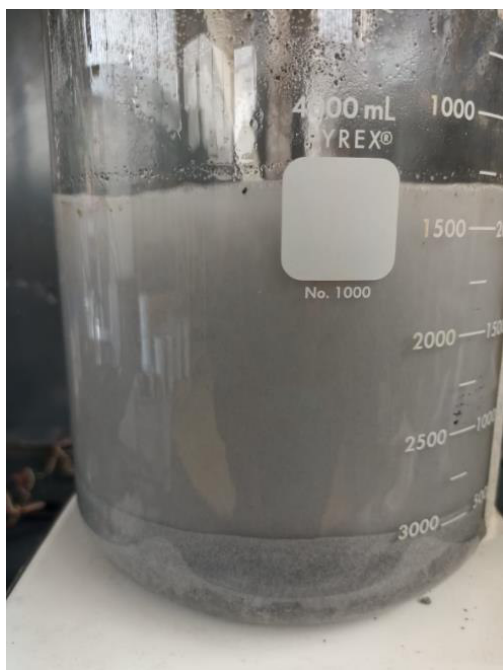
*Muestra N°4 en proceso de reacción*



- 4) Al terminar de adicionar la esponja de cadmio, se dejó pasar 15 minutos para comenzar a medir los valores de ORP del sistema. Estas mediciones se realizaron cada 30 minutos hasta cumplir las 2 horas de reacción del sistema. Los resultados de ORP y pH se pueden ver en la Tabla 11.
- 5) Una vez cumplido el tiempo mencionado, se apagó el sistema de inyección de aire comprimido, agitación y calentamiento, teniéndose el aspecto de la solución como en la Figura 44.

**Figura 44**

*Aspecto de la solución obtenida de la prueba N°4 después del tiempo de reacción*



- 6) Luego, se procedió a filtrar la solución obtenida con la ayuda de un embudo y el papel Kraft, con la finalidad de visualizar el color de la solución, obteniéndose un aspecto como muestra la Figura 45, para posteriormente analizar cadmio y níquel en la solución obtenida de la muestra N°4 por absorción atómica.

**Figura 45**

*Aspecto de la solución filtrada de la prueba N° 4*



## V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el siguiente capítulo se muestran los resultados obtenidos a partir de las 4 pruebas realizadas en la Planta Piloto de la Refinería de Cajamarquilla.

### 5.1. Resultados Experimentales

Las tablas presentadas muestran las concentraciones de cadmio y níquel, tanto de la muestra inicial antes de la prueba y de la solución final obtenida de las 4 muestras utilizadas, además de los valores de ORP medidos en sistema con inyección de aire (pruebas N° 2 y prueba N° 4).

**Tabla 6**

*Composición de las muestras de solución lixiviada contaminada de níquel antes del inicio de las pruebas N° 1 y N° 2*

| Prueba 1 (sin sistema de aire) |          | Prueba 2 (con sistema de aire) |          |
|--------------------------------|----------|--------------------------------|----------|
| Ni (mg/L)                      | Cd (g/L) | Ni (mg/L)                      | Cd (g/L) |
| 271                            | 90.8     | 281                            | 92.20    |

**Tabla 7**

*Composición de las muestras de solución lixiviada contaminada de níquel después de las pruebas N° 1 y N° 2*

| Prueba 1 (sin sistema de aire) |          | Prueba 2 (con sistema de aire) |          |
|--------------------------------|----------|--------------------------------|----------|
| Ni (mg/L)                      | Cd (g/L) | Ni (mg/L)                      | Cd (g/L) |
| 10.15                          | 153.6    | 13.3                           | 191.3    |

**Tabla 8**

*Composición de las muestras de solución lixiviada contaminada de níquel antes del inicio de las pruebas N° 3 y N° 4*

| <b>Prueba 3 (sin sistema de aire)</b> |          | <b>Prueba 4 (con sistema de aire)</b> |          |
|---------------------------------------|----------|---------------------------------------|----------|
| Ni (mg/L)                             | Cd (g/L) | Ni (mg/L)                             | Cd (g/L) |
| 707                                   | 250.2    | 707                                   | 250.2    |

**Tabla 9**

*Composición de las muestras de solución lixiviada contaminada de níquel después de las pruebas N° 3 y N° 4*

| <b>Prueba 3 (sin sistema de aire)</b> |          | <b>Prueba 4 (con sistema de aire)</b> |          |
|---------------------------------------|----------|---------------------------------------|----------|
| Ni (mg/L)                             | Cd (g/L) | Ni (mg/L)                             | Cd (g/L) |
| 161                                   | 230.4    | 21                                    | 230      |

**Tabla 10**

*Medidas de ORP de la muestra N° 2*

| <b>t (min)</b> | <b>ORP (mV)</b> | <b>pH</b> |
|----------------|-----------------|-----------|
| 0              | -193            | 1.33      |
| 30             | -265            | 2.71      |
| 60             | -303            | 3.71      |
| 90             | -352            | 4.20      |
| 120            | -406            | 4.23      |

**Tabla 11***Medidas de ORP de la muestra N° 4*

| <b>t (min)</b> | <b>ORP (mV)</b> | <b>pH</b> |
|----------------|-----------------|-----------|
| 0              | -168            | 1.61      |
| 30             | -183            | 1.76      |
| 60             | -280            | 1.83      |
| 90             | -310            | 2.32      |
| 120            | -350            | 2.47      |

**Tabla 12***Porcentajes de níquel precipitado de las pruebas N° 1 y N° 2*

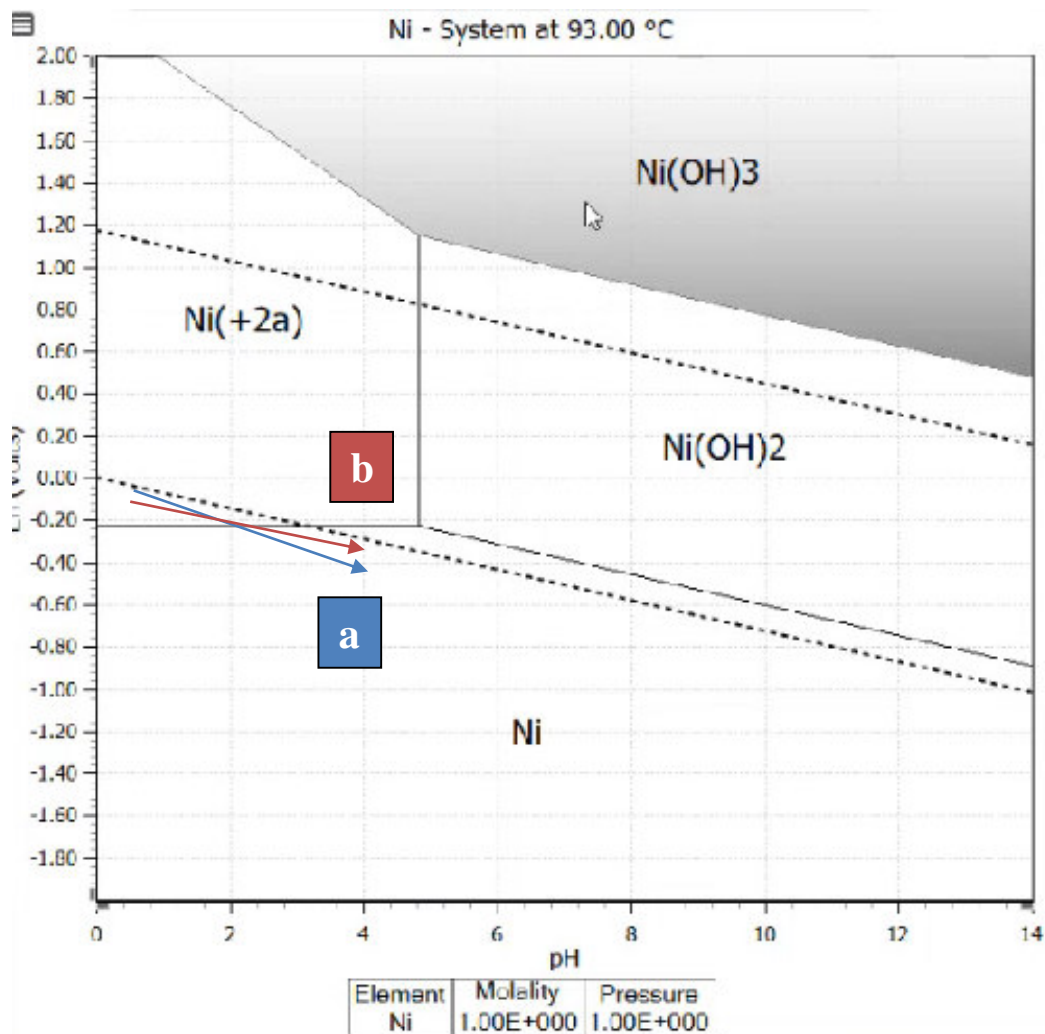
| <b>Prueba 1 (sin sistema de aire)</b> | <b>Prueba 2 (con sistema de aire)</b> |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| % de precipitación de Ni              | % de precipitación de Ni              |
| 96.25                                 | 95.27                                 |

**Tabla 13***Porcentajes de níquel precipitado de las pruebas N° 3 y N° 4*

| <b>Prueba 3 (sin sistema de aire)</b> | <b>Prueba 4 (con sistema de aire)</b> |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| % de precipitación de Ni              | % de precipitación de Ni              |
| 77.23                                 | 97.03                                 |

**Figura 46**

*Diagrama Eh -pH del Níquel a 93 ° C*



*Nota:* La figura muestra el diagrama Eh – pH del níquel, a 93°C, simulado en software HSC Chemistry, en donde la línea a) representa los valores medidos de ORP y pH de la prueba N° 2, y b) de la muestra N° 4.

## 5.2. Discusión de Resultados

A partir de los resultados obtenidos según el ítem anterior, a continuación, se discute los resultados obtenidos de las pruebas experimentales realizadas.

- En las 4 pruebas realizadas se observó que la concentración de níquel disminuyó en todos los casos, ya sea con inyección de aire o sin este, hasta valores por debajo de 150 mg/L, excepto para la prueba N° 3, en la cual se obtuvo un valor final en la solución de 171 mg/L. Cabe recalcar que se utilizó la misma cantidad de esponja de cadmio y ácido sulfúrico para todos los casos.
- En la prueba N° 1, la cual el sistema trabajó sin inyección de aire, se observó que, al término de las 2 horas de reacción, existió presencia de sólidos de mayor tamaño en el fondo del vaso de precipitado, tal como se muestra en la Figura 29. A diferencia de la prueba N° 2, al término de 2 horas se visualizó sólidos finos de esponja de cadmio en el fondo del vaso (Figura 34). Esto se debe a la inyección de aire al sistema, el que cumple un papel importante para una mezcla homogénea de solución y esponja de cadmio. Además, el aire es un agente oxidante para el cadmio, según la Tabla 3, en donde el oxígeno en medio ácido ( $O_{2(g)} + 4H^+_{(ac)} + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ ) es fuertemente oxidante a diferencia que un medio neutro. El diseño experimental se trabajó en un medio ácido, ya que se adicionó ácido sulfúrico, por ello para el sistema el aire tuvo mucha significancia en el aumento de concentración de cadmio en solución. Esto se evidencia en los resultados finales de las pruebas N° 1 y N°2, en donde el cadmio aumentó mucho más en la solución del sistema con inyección de aire, desde un valor de 92.2 g/L hasta 191.3 g/L.
- En la Figura 46, el diagrama de Eh – pH del Níquel a 93° C, que fue la temperatura a la cual se trabajó en ambas pruebas, fue construido a partir del software HSC Chemistry. No

se pudo realizar las gráficas con los valores medidos de ORP y pH, debido a que es un software con paga. Sin embargo, los valores medidos de ORP y pH en las pruebas N° 2 y N° 4 nos ayudan a ubicarnos mediante las fechas a) y b) en la Figura N°46. A partir de ello se muestra que mientras más se suba el pH entre 0 a 5 no va a tener mucha influencia en la precipitación de níquel, pero al desplazarse con la ORP el níquel en su forma  $\text{Ni}^{2+}$  pasa a Ni sólido, como sigue la siguiente reacción de reducción del níquel:  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$ , para ello se agregó un agente reductor, la esponja de cadmio, el cual fue la fuerza reductora necesaria para disminuir la concentración de níquel en solución.

- Al favorecerse la reacción del cadmio, se favorece la precipitación del níquel, normalmente los oxidantes y reductores fuertes son los que hacen mover los valores de ORP en la gráfica de Eh-Ph.
- Los valores de ORP se ve fuertemente influenciado por adición de la esponja de cadmio y la acidez del medio, debido a que están en mayores concentraciones, pues la concentración de níquel está en mg/L, y la esponja de cadmio que se adiciona se miden en g/L, por lo tanto, la concentración de níquel no tiene mucha afectación al sistema.

## VI. CONCLUSIONES

En concordancia con los objetivos establecidos, se concluye lo siguiente:

- 1) Se determinó que el reactivo que permite precipitar el níquel en el proceso de purificación de la solución lixiviada, en el proceso de obtención de cadmio refinado, es la esponja de cadmio, en un medio de ácido de ácido sulfúrico a una concentración inicial de 98.37%.
- 2) La esponja de cadmio proviene de la cementación del cadmio a partir de los residuos hidrometalúrgicos del zinc, en la etapa de primera cementación de esponja de cadmio; que a la fecha se viene utilizando en la actividad de lixiviación de la primera esponja de cadmio (ver Figura 4). Cabe indicar que la esponja de cadmio en ningún momento se utilizó como reactivo para disminuir el níquel, y su determinación como reactivo es producto de la presente investigación.
- 3) En principio, se ha demostrado que la esponja de cadmio es un buen agente reductor el cual permite reducir la concentración de níquel en solución ( $\text{Ni}^{+2}$ ) de acuerdo al diagrama Eh-pH presentado en la Figura 46. La esponja de cadmio disminuye la concentración de níquel en una solución lixiviada de esponja de cadmio.
- 4) Un sistema de inyección de aire (oxígeno) en medio ácido permite una mejor oxidación del cadmio, debido a su fuerte fuerza oxidativa. En las pruebas N° 3 (sin inyección de aire) y 4 (con inyección de aire) el níquel disminuyó un 97.03% en el sistema con inyección de aire constante a diferencia de la prueba N°3, el cual el níquel disminuyó 77.03%.
- 5) El diagrama Eh-pH permite comprender el comportamiento del níquel en una solución lixiviada de esponja de cadmio.

### **Contribución al Trabajo de Suficiencia Profesional (TSP)**

En el proceso del diseño experimental para disminuir el níquel en la solución lixiviada de la primera esponja y determinar el reactivo para lograr el objetivo planteado, la autora del presente trabajo contribuyó con las competencias que posee para el análisis, lo que se evidencia en el logro de resultados tal como se ha señalado en las conclusiones; lo que estará permitiendo una mejora de la productividad, y en consecuencia el fortalecimiento del nivel de competitividad de la empresa bajo análisis.

## **VII. RECOMENDACIONES**

Como resultados del diseño experimental realizado, y teniendo en cuenta la naturaleza compleja de lo que sucede en la unidad de análisis, se recomienda a la empresa Nexa Resources Cajamarquilla S.A. continuar con los análisis complementarios para fortalecer la optimización de trabajo, tal como sigue:

Medida 1: Continuar con más pruebas experimentales para optimizar y aumentar la concentración de cadmio en la solución obtenida después de disminuir la concentración de níquel, como también medir los valores de ORP y pH para ver cómo se comportan en un diagrama de Eh- pH.

Medida 2: Para obtener una mayor verificación contundente de las pruebas realizadas para la precipitación de níquel se recomienda realizar más pruebas experimentales variando la cantidad de reactivo, la esponja de cadmio.

Medida 3: Continuar con más pruebas para determinar la influencia de cadmio como interferencia para la precipitación de níquel, utilizando el software HSC Chemistry.

## VIII. ANEXOS

En este apartado se muestra fotos, figuras y tablas complementarias del presente trabajo de investigación.

**Figura 47**

*Evidencia de resultados de las muestras de las pruebas N° 1, N° 2, N° 3 y N° 4, utilizando el método instrumental de espectroscopia de absorción atómica*

https://votorantimindustrial-my.sharepoint.com/:x/g/personal/lab\_hidro\_nexaresources\_com/EQdUg1Mih2tEjMpF0pAX2mYB6fZuyZm1k

LAB HIDRO ESPECIALES 2023

<

Nota: La figura muestra la evidencia de los resultados de las muestras obtenidas, las cuales se realizaron en el laboratorio de Hidrometalurgia de la Refinería Cajamarquilla, las muestras en mención tienen los códigos F020.

**Figura 48**

*Ambiente de trabajo de las pruebas experimentales en la Planta Piloto de la Refinería*

*Cajamarquilla*



**Figura 49**

*Transporte de las muestras recogidas de la Planta de Cadmio de la Refinería Cajamarquilla*



**Figura 50**

*Instalaciones de la Planta Piloto de la Refinería Cajamarquilla*



## IX. REFERENCIAS

- Aparajith.B, Kumar, A., Hodder, D., & Gupta, M. L. (2010). Recovery of cadmium from hydrometallurgical zinc smelter by selective leaching. *Hydrometallurgy*, 102(1–4), 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.01.008>
- Baldeón, O. (2018). *Evaluación de los ligandos 1,1-dietil-3-benzotioiurea; 1,1- difenil-3-benzotioiurea y N-(morfolin-4-carbotioil)-benzamida como agentes extractantes de cobre, níquel y cinc* [Tesis para optar el título profesional de Químico]. UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS.
- Balesini, A. A., Zakeri, A., Razavizadeh, H., & Khani, A. (2013). Nickel solvent extraction from cold purification filter cakes of Angouran mine concentrate using LIX984N. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 20(11), 1029–1034. <https://doi.org/10.1007/s12613-013-0830-4>
- Ballester, A., Verdeja, L. F., & Sancho, J. (1999). *METALURGIA EXTRACTIVA Fundamentos: Vol. I* (SÍNTESIS S.A.).
- Fugleberg, S. (1999). *Finnish expert report on best available techniques in zinc production The Finnish Environment*.
- Gerencia de Procesos y PCP. (2016). *Manual de Proceso Productivo de VM Cajamarquilla*.
- Ghomi, M. A., Moghaddam, J., & Ahmadi, N. P. (2020). A new approach to zinc–nickel separation using solution alkalization method: application to a zinc plant residue. *Rare Metals*, 39(11), 1341–1347. <https://doi.org/10.1007/s12598-015-0682-3>
- Hanley, H. R. (1920). Production of electrolytic cadmium. *Chem. Metal Eng.*, 1257–1264.

- IndexBox Inc. (2022, April 29). *Cadmium Market Report: Production, Consumption, Trade and Forecast to 2030*. <https://www.globenewswire.com/en/news-release/2022/04/29/2432849/0/en/Cadmium-Market-Report-Production-Consumption-Trade-and-Forecast-to-2030-IndexBox.html#:~:text=In%202021%2C%20the%20average%20cadmium%20import%20p,rice%20amounted,tonne%2C%20waning%20by%20-8.3%25%20against%20the%20previous%20year.>
- Lermo, P. (2014). *Implementación de Control Automático de pH en la Precipitación de Hierro como Goethita* [Informe de Competencial Profesional para optar por el Título Profesional de Ingeniero Químico]. Universidad Nacional de Ingeniería.
- Mineriaenlinea. (2021, June 17). *La producción mundial del zinc crecerá un 25% para 2026: Informe*. Minería En Línea. <https://mineriaenlinea.com/2021/06/la-produccion-mundial-de-zinc-crecera-un-25-para-2026-informe/>
- Ministerio de Energía y minas. (2023). *Producción Minera*. Plataforma Del Estado Peruano. <https://www.gob.pe/institucion/minem/informes-publicaciones/3614940-produccion-minera>
- Nexa Resources. (2023, September 27). *Quem somos - Nexa*. <https://www.nexaresources.com/es/sobre-nosotros/>
- Nonalaya, C. (2002). *Reducción de plomo y cadmio en los humos de la fundición de plomo de La Oroya* [Tesis para optar el Título de Ingeniero Metalúrgico]. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Nyrstar. (2023). *Resources for a changing world*. <https://www.nyrstar.com/>
- Rao, K. S., Mohapatra, M., Anand, S., & Venkateswarlu, P. (2010). Review on cadmium removal from aqueous solutions. In *International Journal of Engineering, Science and*

- Requejo, L. (2022, February 20). Doe Run Perú: cronología de la minera que paraliza al 100% sus operaciones, tras 11 años en crisis. *El Comercio Perú*.  
[https://elcomercio.pe/economia/peru/doe-run-peru-cronologia-de-los-hechos-que-marcaron-el-historial-de-la-empresa-minera-complejo-metalurgico-la-oroya-minem-noticia/?ref=ecr#google\\_vignette](https://elcomercio.pe/economia/peru/doe-run-peru-cronologia-de-los-hechos-que-marcaron-el-historial-de-la-empresa-minera-complejo-metalurgico-la-oroya-minem-noticia/?ref=ecr#google_vignette)
- Sadegh Safarzadeh, M., Bafghi, M. S., Moradkhani, D., & Ojaghi Ilkhchi, M. (2007). A review on hydrometallurgical extraction and recovery of cadmium from various resources. *Minerals Engineering*, 20(3), 211–220. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2006.07.001>
- Safarzadeh, M. S., & Moradkhani, D. (2010). The effect of heat treatment on selective separation of nickel from Cd-Ni zinc plant residues. *Separation and Purification Technology*, 73(2), 339–341. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.03.019>
- Safarzadeh, M. S., Moradkhani, D., & Ilkhchi, M. O. (2007). Determination of the optimum conditions for the cementation of cadmium with zinc powder in sulfate medium. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(12), 1332–1340.  
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.10.014>
- Safarzadeh, M. S., Moradkhani, D., Ilkhchi, M. O., & Golshan, N. H. (2008). Determination of the optimum conditions for the leaching of Cd-Ni residues from electrolytic zinc plant using statistical design of experiments. *Separation and Purification Technology*, 58(3), 367–376.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.05.016>
- Safarzadeh, M. S., Moradkhani, D., & Ojaghi-Ilkhchi, M. (2009). Kinetics of sulfuric acid leaching of cadmium from Cd-Ni zinc plant residues. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2–3), 880–890. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.082>

- Soto Falcón, O. (2007). *Optimización en la recuperación del cadmio por inhibición del talio, níquel y hierro en la solución de sulfato de cadmio en la planta de cadmio-refinería de zinc Cajamarquilla* [Tesis para optar el título de Ingeniero Metalúrgico]. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Statista. (2022). *Cadmium production globally by country 2022*.  
<https://www.statista.com/statistics/1023116/refinery-production-cadmium-worldwide-by-country/>
- Sun, B., Yang, C., Zhu, H., Li, Y., & Gui, W. (2018). Modeling, optimization, and control of solution purification process in zinc hydrometallurgy. *IEEE/CAA Journal of Automatica Sinica*, 5(2), 564–576. <https://doi.org/10.1109/JAS.2017.7510844>
- Wang, Y., Wang, H., Wang, P., Zhang, X., Zhang, Z., Zhong, Q., Ma, F., Yue, Q., Chen, W. Q., Du, T., & Liang, S. (2023). Cascading impacts of global metal mining on climate change and human health caused by COVID-19 pandemic. *Resources, Conservation and Recycling*, 190. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106800>