



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

PROCESO DE BIODISOLUCIÓN DE DIVERSAS CHATARRAS DE COBRE Y
OBTENCIÓN DE COBRE GRADO ELECTROLÍTICO A TEMPERATURA
AMBIENTE

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

P R E S E N T A
JORGE ALEJANDRO MARTÍNEZ MARTÍNEZ



CDMX.

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: ANTONIO HUERTA CERDÁN
VOCAL: ROSA ELVA RIVERA SANTILLÁN
SECRETARIO: MARCO ANTONIO TALAVERA ROSALES
1er. SUPLENTE: JUAN MANUEL DE LA ROSA CANALES
2° SUPLENTE: ANDRÉS VELA AVITÚA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO 212 DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
METALÚRGICA. CONJUNTO D, FACULTAD DE QUÍMICA, CIUDAD
UNIVERSITARIA.**

ASESOR DEL TEMA:

Dra. ROSA ELVA RIVERA SANTILLÁN

SUSTENTANTE:

JORGE ALEJANDRO MARTÍNEZ MARTÍNEZ

AGRADECIMIENTOS

1. RESUMEN.	8
2. JUSTIFICACIÓN.	9
3. HIPÓTESIS.	10
4. OBJETIVOS.	11
4.1 Objetivos generales.	11
4.2 Objetivos particulares.	11
5. INTRODUCCIÓN.	12
5.1 EL COBRE.	12
5.1.1 Historia del cobre.	13
5.1.2 Yacimientos de cobre.	15
5.1.3 Producción de cobre.	17
5.1.4 Mercado y aplicaciones de cobre.	20
5.2 EXTRACCIÓN DE COBRE POR VÍA PIROMETALÚRGICA.	23
5.2.1 Beneficio de minerales de cobre por reducción de tamaño.	25
5.2.1.1 Trituración.	25
5.2.1.2 Molienda.	25
5.2.2 Concentración por flotación en espuma.	26
5.2.3 Tostación.	27
5.2.4 Fundición de matas.	27
5.2.5 Alto horno.	27
5.2.6 Horno de reverbero.	28
5.2.7 Horno eléctrico.	28
5.2.8 Horno de fundición instantánea.	29
5.2.9 Conversión de mata a cobre blíster.	29
5.2.10 Procesos de una sola etapa y de etapas múltiples Wonka, Noranda y Mitsubishi.	30
5.2.11 Electro-refinación de cobre blíster.	31

5.3	EXTRACCIÓN DE COBRE POR VÍA HIDROMETALÚRGICA.	32
5.3.1	Lixiviación en terreros.	34
5.3.2	Lixiviación en tanque.	34
5.3.3	Lixiviación por agitación.	35
5.3.4	Extracción por disolventes.	35
5.3.5	Electro-obtención de cobre.	36
5.4	FUNDICIÓN Y COLADA DEL COBRE.	36
5.5	COBRE Y ALEACIONES DE COBRE.	37
5.6	RECICLADO DE COBRE.	38
5.6.1	Beneficios del reciclado de cobre.	39
5.6.2	Procedencia del cobre reciclado.	40
5.6.3	Proporción de cobre reciclado.	41
5.6.4	Consumo de cobre refinado.	43
5.6.5	Refinación de chatarras de cobre.	44
5.7	Biolixiviación.	45
5.7.1	Microorganismos.	46
5.7.2	Clasificación de los microorganismos.	47
5.7.3	Degradación microbiana de materiales.	49
5.7.4	Periodos de crecimiento bacteriano.	50
5.7.5	Mecanismos de biolixiviación.	51
5.8	CORROSIÓN.	52
5.8.1	Resistencia a la degradación.	53
5.8.2	Degradación atmosférica.	53
5.8.3	Degradación de cobre y sus aleaciones en ácidos.	54
5.8.4	Degradación de cobre y sus aleaciones en ácido sulfúrico.	56
6.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.	59
6.1	Muestras.	59
6.2	Reactivos.	60

6.3	Materiales.	60
6.4	Equipos.	60
6.5	Metodología experimental.	61
6.5.1	Medición de parámetros físico-químicos.	61
6.5.1.1	Conteo bacterial.	61
6.5.1.2	Medición de concentración de cobre en solución.	62
6.5.1.3	Preparación de medio MKM.	62
6.5.2	Biolixiviación de varias chatarras base cobre en matraz.	62
6.5.2.1	Preparación de sistemas.	62
6.5.2.2	Medición de parámetros de biolixiviación.	66
6.5.2.3	Biolixiviación de chatarras base cobre en reactor tipo airlift.	67
6.5.2.4	Preparación del reactor.	67
6.5.2.5	Medición de parámetros en el reactor.	68
6.5.2.6	Solución de sulfato de cobre obtenida en el reactor.	69
6.5.2.7	Trazo de curvas de polarización.	69
6.5.2.8	Electro-obtención de cobre.	69
7.	RESULTADOS.	70
7.1	Biolixiviación de varias chatarras base cobre en matraz.	70
7.2	Medición de parámetros de biolixiviación.	70
7.2.1	Evolución del pH.	70
7.2.2	Evolución del potencial (E, mV).	74
7.2.3	Conteo poblacional de bacterias.	78
7.2.4	Concentración de cobre disuelto.	79
7.3	Modelo de ataque bacteriano.	86
7.4	Biolixiviación de chatarras base cobre en reactor tipo airlift.	88
7.4.1	Medición de parámetros en el reactor.	88
7.4.1.1	Evolución de pH en el reactor.	88
7.4.1.2	Evolución del potencial (E, mV) en el reactor.	90

7.4.1.3	Conteo poblacional de bacterias en el reactor.	91
7.4.1.4	Concentración de cobre disuelto en el reactor.	92
7.4.2	Caracterización de residuos en el reactor.	95
7.4.2.1	Chatarras biolixiviadas.	95
7.4.2.2	Solución de sulfato de cobre obtenida en el reactor.	99
7.4.3	Trazo de curvas de polarización.	100
7.4.4	Electro-obtención de cobre.	103
7.4.5	Caracterización de cobre obtenido.	105
8.	CONCLUSIONES.	108
9.	Anexo 1 Diagramas de Pourbaix para Cu, Zn y Sn.	110
10.	BIBLIOGRAFÍA.	112

1. RESUMEN.

En este trabajo se propone llevar a solución el cobre contenido en diversas chatarras utilizando microorganismos y la posterior obtención de cobre primario por electro-obtención selectiva de cobre grado electrolítico.

Para realizar los estudios de biolixiviación de chatarras de cobre se emplearon 9 sistemas en matraz (3 sistemas son de biolixiviación y 6 sistemas testigo) y un reactor tipo airlift, en los cuales se llevó a cabo la disolución de cobre en medio acuoso a partir de la biolixiviación de las diversas chatarras de cobre.

La presencia de las bacterias en los sistemas de biolixiviación, incrementó significativamente la disolución Cu presente en las chatarras, en comparación a los sistemas testigo. Con la implementación del reactor tipo airlift, se obtuvo una mayor concentración de cobre en solución. Los tiempos de obtención de cobre iónico en la solución fueron menores por el incremento en la cinética en el reactor.

En los experimentos a nivel laboratorio, se obtuvieron las concentraciones de Cu^{2+} siguientes: en los sistemas de biolixiviación de 9.7 - 40 g/L de Cu en solución y en el reactor 60 g/L, con un periodo de estancia de las chatarras en medio acidificado y presencia microbiana de 63 días para los sistemas y 47 días en el reactor.

La solución obtenida en el reactor se utilizó como electrolito en la electrodeposición selectiva obteniendo cobre electrolítico (99.99% de pureza).

2. JUSTIFICACIÓN.

El cobre (Cu) y sus aleaciones son ampliamente usados en una gran variedad de ambientes y aplicaciones debido a su excelente resistencia a la corrosión y a sus propiedades excepcionales, tales como una alta conductividad eléctrica y térmica, ductilidad, maleabilidad y fácil fabricación. Es el tercer metal más utilizado en la industria metalmeccánica (Davis J.R. 2001), después del acero y el aluminio. No obstante, es un recurso no renovable, es escaso y su mercado es muy complejo.

La insuficiencia radica en que el mineral llega a ser sólo el 0.0068% de la masa de la litósfera y la demanda del material continúa creciendo, impulsado por el mayor consumo en Asia, Europa y Estados Unidos, quienes emplean el material en sectores como construcción, telecomunicaciones e informática, la industria automotriz y de manufactura (International Copper Study Group ICSG).

A la escasez hay que sumarle las circunstancias particulares del producto en los mercados internacionales, ya que tanto la producción como las reservas del cobre en el mundo están altamente concentradas. Chile produce el 30.4% y posee el 29.17% de la reserva mundial de cobre, México produce solo el 2.9% de cobre en el mundo y posee el 6.39% de la reserva mundial de cobre (USGS United States Geological Survey). La comercialización del producto se mueve de países en desarrollo hacia los altamente industrializados, pues son éstos los que más necesidad del material tienen.

Por lo anterior resulta necesario aprovechar de manera más eficiente el cobre de las chatarras como materia prima para la fabricación una y otra vez de nuevos productos. Sin embargo, la realidad indica que de los 22 millones de toneladas de cobre que el mundo utiliza cada año (Comisión

Chilena del Cobre COCHILCO), 18 millones de toneladas son extraídas de las minas y tan sólo 4 millones proceden de cobre secundario (USGS).

La investigación realizada en este trabajo se enfocó al desarrollo de un nuevo proceso autosustentable económicamente y ambientalmente amigable en aras de evitar inversiones millonarias en electricidad y contaminación generada durante el proceso de refinación del cobre secundario.

Este novedoso proceso propuesto en este trabajo tiene como objetivo principal obtener Cu^{2+} en solución, así como, llevar a solución iónica los diversos metales que se hallan presentes en las chatarras de cobre y a partir de esta solución iónica obtener metales puros por electro-obtención selectiva, para de esta forma obtener cobre primario y diversos metales primarios. La obtención de Cu^{2+} se lleva a cabo con bacterias mesófilas adaptadas, el Cu metálico que se encuentra presente en las diferentes aleaciones de cobre que componen a las chatarras en general, es llevado a Cu^{2+} en solución acuosa por el proceso de biolixiviación.

3. HIPÓTESIS.

Las bacterias mesófilas se adaptarán al medio generando la disolución del cobre metálico presente en las chatarras de cobre obteniéndose un electrolito rico en Cu^{2+} , a partir del cual se recuperará por electro-deposición selectiva cobre metálico grado electrolítico.

4. OBJETIVO.

4.1 Objetivos generales.

- Llevar a solución iónica el cobre de diversas chatarras base Cu (alambre de cobre, latón y bronce) utilizando bacterias a temperatura ambiente.
- Electro-depositar cobre grado electrolítico a partir de la solución de sulfato de cobre obtenida por biolixiviación de chatarras.

4.2 Objetivos particulares.

- Adaptar la cepa bacteriana seleccionada para la biolixiviación de cobre contenido en las chatarras base cobre.
- Demostrar el efecto catalítico de las bacterias sobre la velocidad de disolución de cobre en las chatarras base cobre
- Reducir el tiempo de biolixiviación de cobre empleando un reactor tipo airlift.
- Obtener una concentración de cobre en solución mayor a 40g/L en el reactor para evitar implementar procesos de concentración.
- Obtener cobre grado electrolítico a partir de la solución de sulfato de cobre obtenida en el reactor.

5. INTRODUCCIÓN.

5.1 EL COBRE.

El cobre es un Elemento químico, de símbolo Cu, con número atómico 29, es el primer elemento del grupo 11 de la tabla periódica incluyendo otros metales de acuñación la plata y el oro. El átomo de cobre presenta la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$, el bajo potencial de ionización del electrón $4s^1$ (7.7264 eV) da por resultado una remoción fácil del mismo para obtener cobre(I), o ion cuproso, Cu^+ , y el cobre(II), o ion cúprico, Cu^{2+} , se forma sin dificultad por la remoción de un electrón de la capa 3d (20.292 eV). El peso atómico del cobre es 63.546 g/mol. El cobre tiene dos isótopos naturales estables ^{63}Cu y ^{65}Cu y nueve isótopos inestables (radiactivos). El cobre sólido puro, tiene una densidad de 8.96 g/cm³ (a 20°C) su punto de fusión es de 1083.0 (+/-) 0.1°C y un punto de ebullición normal de 2595°C (Davis J.R. 2001).

El cobre se caracteriza por ser uno de los mejores conductores de la electricidad, el segundo después de la plata (Davis J.R. 2001). Debido a su alta conductividad eléctrica, ductilidad y maleabilidad, se ha convertido en el material más utilizado, dependemos del cobre para la energía eléctrica, la iluminación, la calefacción, las comunicaciones, el suministro de agua y el transporte.

Es uno de los metales que puede tenerse en estado más puro, es moderadamente duro, es tenaz en extremo y resistente al desgaste. La fuerza del cobre está acompañada de una alta ductilidad.

5.1.1 Historia del cobre.

El cobre provino de las profundidades de la Tierra hace millones de años, impulsado por los procesos geológicos que esculpieron nuestro planeta. Al llegar cerca de la superficie dio origen a diversos tipos de yacimientos. En su manifestación más evidente aparece en vetas con muy alto contenido de cobre, e incluso como cobre nativo o natural (figura 1), peculiaridad que permitió su descubrimiento por parte de sociedades primitivas cuando apenas se iniciaban en el conocimiento de los metales.



Figura 1. El cobre y minerales de cobre. información tomada de Winston Revie R. (2001), imagen tomada de costarrica.webnode.es.

Estos yacimientos son conocidos como "vetiformes". Estos depósitos de

cobre en estado natural o de muy alta pureza abastecieron a la humanidad durante largo tiempo y después de miles de años se agotaron.

El cobre nativo, primer metal usado por el hombre, era conocido por algunas de las más antiguas civilizaciones de las que se tiene noticia y ha sido utilizado desde al menos hace 10000 años (en lo que actualmente es el norte de Iraq se encontró un colgante datado hacia 8700 a.C.) (Reyes Cuevas E.P., Taco Vásquez I.R. 2009) aunque el descubrimiento accidental del metal bien pudo producirse varios milenios antes. En el 5000 a.C. ya se realizaba la fusión y refinamiento del cobre a partir de óxidos como malaquita y azurita. Se han recuperado monedas, armas y utensilios domésticos sumerios de cobre y bronce de 3000 a.C., así como egipcios de la misma época, incluso tuberías de cobre.

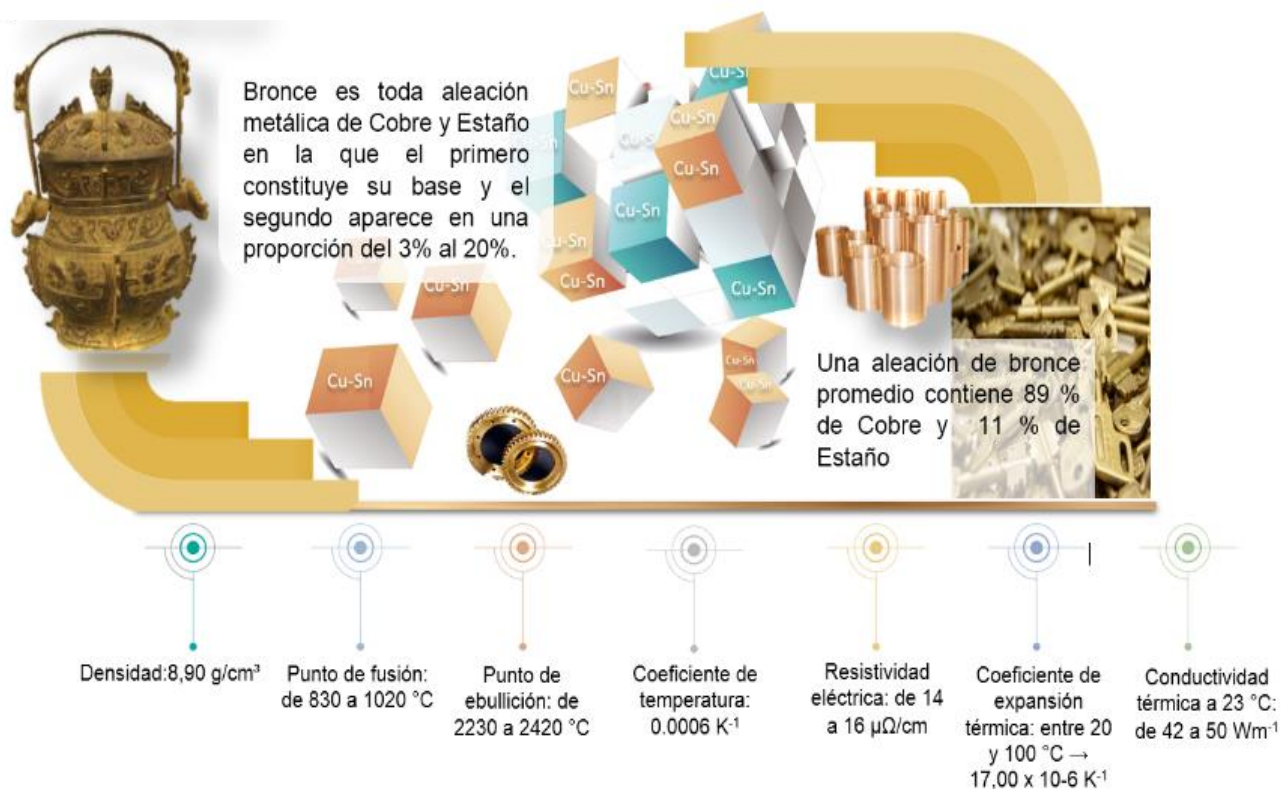


Figura 2. Bronce, información de Winston Revie R. (2001).

Los egipcios también descubrieron que la adición de pequeñas cantidades de estaño facilitaba la fusión del metal y perfeccionaron los métodos de obtención del bronce (figura 2), al observar además la perdurabilidad del material representaron el cobre con el Anj, símbolo de la vida eterna para los egipcios.

En la antigua China se conoce el uso del cobre desde al menos 2000 años antes de nuestra era y hacia 1200 a.C. ya se fabricaban bronce de excelente calidad poniendo de manifiesto un dominio de la metalurgia del cobre sin parangón en occidente. En Europa el hombre de hielo encontrado en el Tirol italiano en 1991 cuyos restos tenían una antigüedad de 5300 años estaba acompañado de un hacha de cobre de una pureza del 99.7% y los elevados índices de arsénico encontrados en su cabello llevan a suponer que fundió el metal para fabricar la herramienta.

Los fenicios importaron el cobre a Grecia, quienes no tardaron en explotar las minas de su territorio. Aunque por mucho tiempo fue Chipre el país del cobre por excelencia, hasta el punto de que los romanos llamaron al metal cyprium y cuprum de donde proviene su nombre.

El uso del bronce predominó de tal manera durante un periodo de la historia de la humanidad que terminó denominándose "Era del Bronce" a la que media entre el predominio de la piedra y el auge del hierro, la transición entre el periodo neolítico (final de la Edad de Piedra) y la edad del bronce se denomina periodo calcolítico (del griego Chalkos).

5.1.2 Yacimientos de cobre.

En la actualidad la mayor parte del cobre disponible aparece disperso en grandes áreas, mezclado con material mineralizado y con roca estéril. El porcentaje de cobre presente en estos minerales es conocido por los

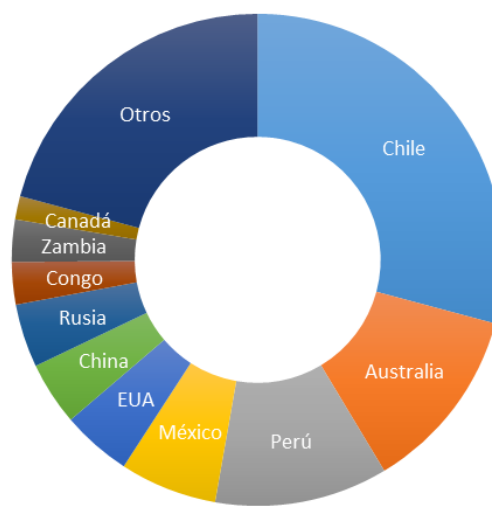
especialistas como 'ley de cobre', y su valor es variable, la figura 3 muestra la disminución de la ley de cobre en la minería chilena al paso de los años. El cobre está presente en la corteza terrestre principalmente en forma de minerales sulfurados como la calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4) y calcocita (Cu_2S). La ley o concentración de estas especies en un mineral es baja, las menas más comunes contienen de 0.5% en minas a cielo abierto y hasta 1 a 2% de cobre en minas subterráneas (Biswas A. K. and Davenport W. G. 1993).

El cobre también se presenta en forma de minerales con oxígeno (carbonatos, óxidos y silicatos) como malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), azurita ($\text{Cu}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), cuprita (Cu_2O) y crisocola ($(\text{Cu-Al})\text{SiO}_3\text{nH}_2\text{O}$) pero en menor concentración.

Las reservas totales mundiales se estiman en 720 millones de toneladas, Chile presenta la mayor cantidad de reservas de cobre, México aporta el 6.39% de reservas de cobre en su territorio con 46 millones de toneladas (Tabla 1).

Tabla 1. Reservas mundiales de cobre 2016. Millones de toneladas fuente: Cámara Minera Mexicana CAMIMEX a partir de información del Servicio Geológico de Estados Unidos USGS.

País	reservas	% Partic
Chile	210	29.17
Australia	88	12.22
Perú	82	11.39
México	46	6.39
EUA	33	4.58
China	30	4.17
Rusia	30	4.17
Congo	20	2.78
Zambia	20	2.78
Canadá	11	1.53
Otros	150	20.83
Total mundial	720	



Existen importantes productores de cobre en el mundo. Siendo Chile el mayor país productor del mundo con un 30.4% del total de producción de cobre, los principales productores se encuentran en otros países, como China, Perú y Estados Unidos (figura 4). El Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS), contempla una producción minera mundial del por 18.735 millones de toneladas (figura 4), un incremento apenas mayor a 1.3% al de 2014.

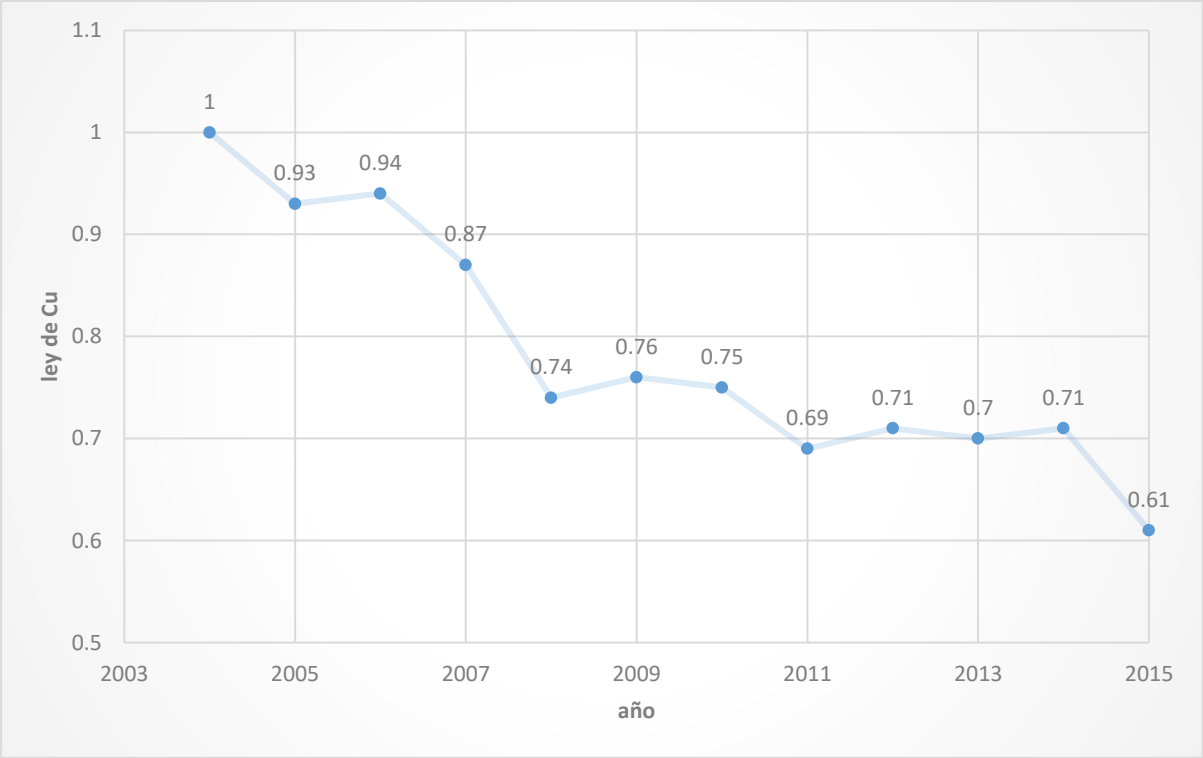


Figura 3. Leyes de cobre en minería chilena Fuente: Consejo Minero a partir de información de Cochilco 2016.

5.1.3 Producción de cobre.

Chile representa 30.4% de la producción mundial de cobre, con una producción total de 5.695 millones de toneladas de la materia prima. La producción de cobre representa el 9% de los ingresos públicos de país, por lo que la industria del cobre de Chile es uno de los sectores más

importantes tanto a nivel nacional como a nivel mundial. La empresa estatal Codelco (Comparación Nacional del Cobre de Chile) es el mayor productor de cobre más grande a nivel mundial; con una producción de cobre de Codelco por 1.892 millones de toneladas de cobre

México se posiciona en el lugar número 10 como uno de los grandes productores de cobre del mundo, la empresa con mayor participación en la producción de cobre es Grupo México, incluye a mineras como Southern Copper Corporation (SCCO) y American Smelting and Refining Company; con una producción de 543 mil toneladas de cobre en 2015 (figura 4). Por lo que la empresa es una parte importante de la economía mexicana, al igual que la industria minera en su conjunto.

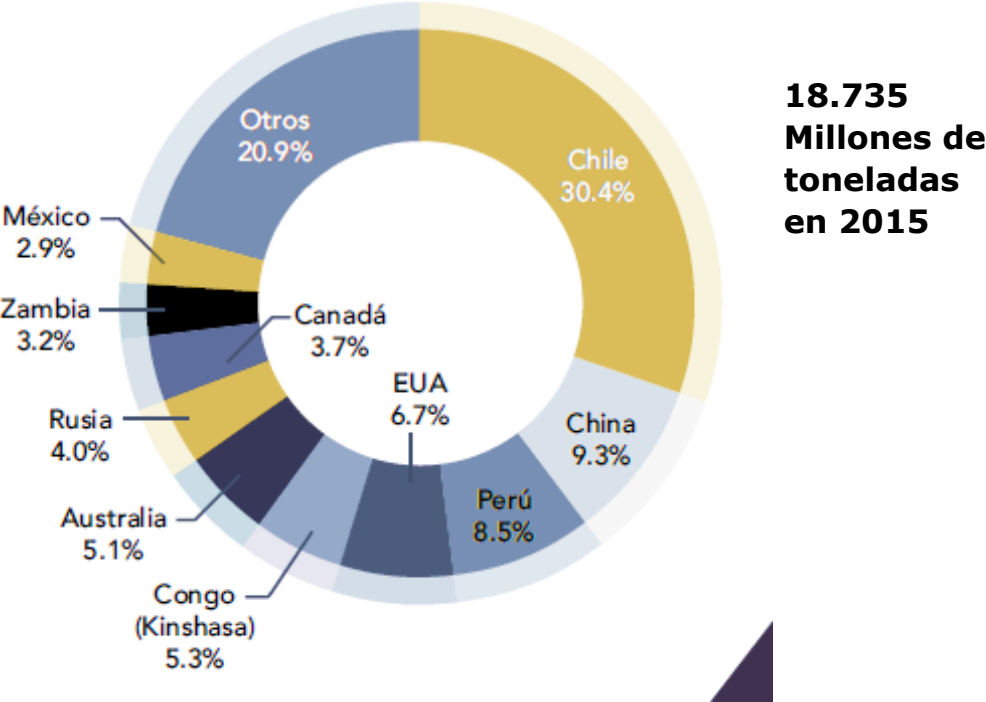


Figura 4 Participación en la producción minera mundial anual de cobre por países en 2015. Fuente: Cámara Minera Mexicana CAMIMEX a partir de información del Servicio Geológico de Estados Unidos USGS Reporte anual 2016.

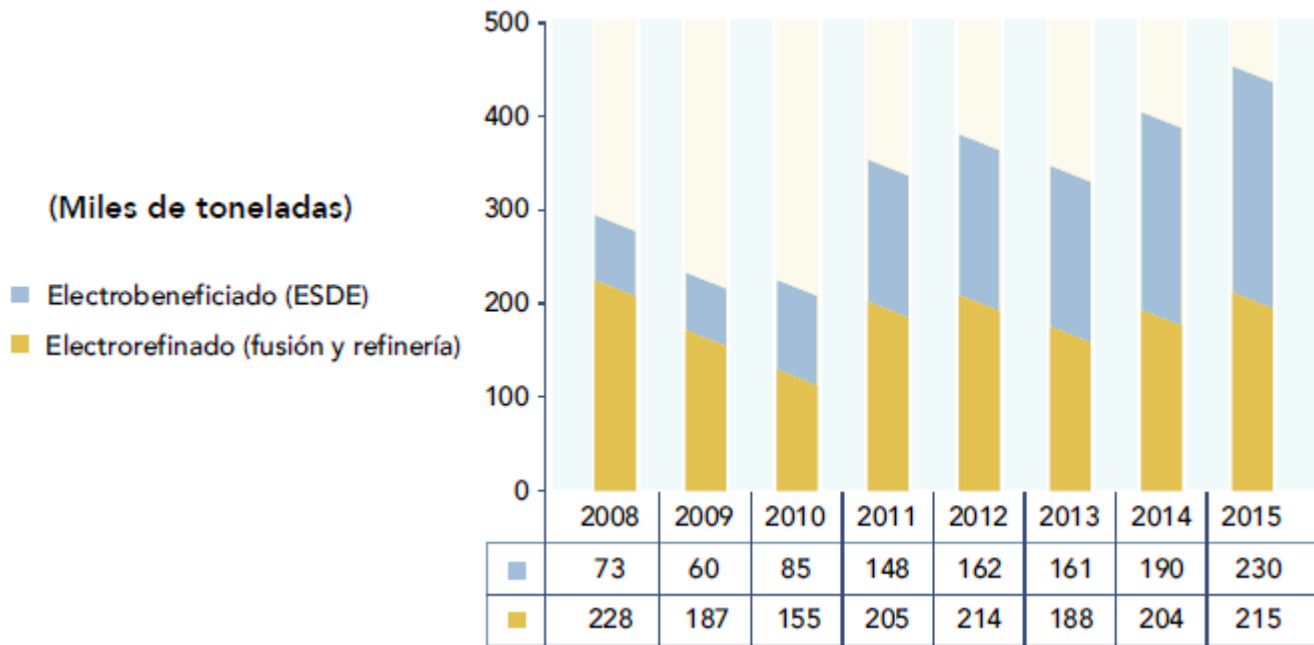


Figura 5 Producción de cátodos de cobre en México 2015. Fuente: Cámara Minera Mexicana CAMIMEX a partir de información del Servicio Geológico de Estados Unidos USGS.

La producción actual del cobre electrolítico puede realizarse de dos formas diferentes electro-refinado y electro-beneficio (figura 5). El primero, es mediante el proceso pirometalúrgico (figura 8, pág. 24) se realiza por vía seca a altas temperaturas obteniendo como producto un cobre electro-refinado y el segundo llevado a cabo mediante el proceso hidrometalúrgico (figura 9, pág. 33) se realiza por vía húmeda a bajas temperaturas consiguiendo cobre electro-beneficiado (electro-obtención). Es destacable la evolución que tiene el uso de la tecnología de electro-beneficio (ESDE) (figura 5) para la producción de cobre en México. Debido a que operativamente presenta menor costo de producción es previsible que esa tecnología tome la ventaja como alternativa predominante para la obtención de cátodo de cobre (Chávez Carreón D. (2016). La compañía, Grupo México es el líder en la producción de cobre en forma de

concentrados minerales, ya que, en 2015, aportó el 77.2% de la producción nacional. (Chávez Carreón D. 2016).

Con cifras de INEGI, en 2015 la producción minera nacional de cobre fue de 594 mil 451 toneladas, un incremento anual de 15.4%, debido a la consolidación de las operaciones de la planta Concentradora II y la ESDE III de "Buenavista del Cobre" (figura 5), pertenecientes a Grupo México (Chávez Carreón D. (2016).

5.1.4 Mercado y aplicaciones de cobre.

Los principales países consumidores de cobre son China, la Unión Europea y Estados Unidos, datos de World Gold Council mencionan un consumo mundial de cobre en 2015 de 22620000 toneladas. El sector manufacturero de China se expande a un ritmo sólido gracias a la robustez del sector de la construcción, la electrificación al país, incentivando energías más limpias, impulsando el auto eléctrico, los proyectos de trenes rápidos y la inversión en infraestructura, haciéndola la mayor consumidora de cobre a nivel mundial con un 50% de la producción global en cobre (figura 6).

El empleo del cobre a nivel mundial está en equipos electrónicos, usos industriales, transporte, infraestructura y construcción son las cinco principales categorías del uso del cobre a nivel mundial (figura 7), constituyen las principales industrias de clientes de los fabricantes de cobre. De las principales industrias de clientes, la más grande es la construcción de edificios, la cual compra grandes cantidades de alambre eléctrico, tubería y piezas para herrajes de construcción y para sistemas eléctricos, de fontanería, calefacción y aire acondicionado.

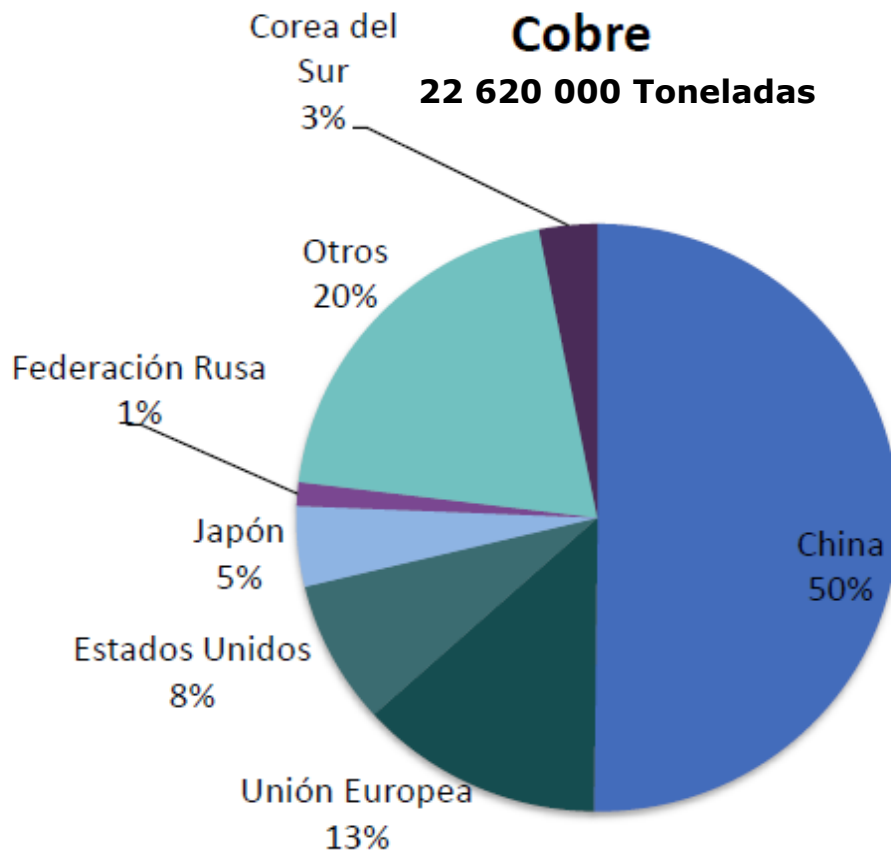
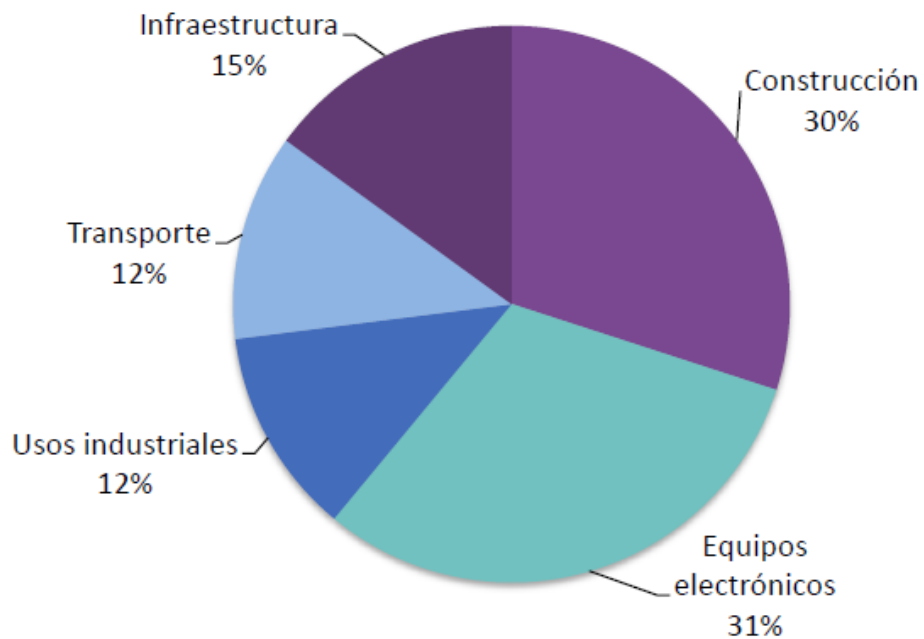


Figura 6. Consumo mundial de cobre por país en 2015. Fuente: Consejo Minero a partir de información de Cochilco y World Gold Council Reporte anual 2016.

La segunda categoría más importante son los productos eléctricos y electrónicos, incluidos los de telecomunicaciones, electrónica, dispositivos de cableado, motores eléctricos y servicios de energía. La categoría de maquinaria y equipo industrial incluye válvulas y accesorios industriales; intercambiadores de calor industriales, químicos y marinos; y varios otros tipos de equipo pesado, vehículos todo terreno, y máquinas herramientas. Las aplicaciones de transporte incluyen vehículos de carretera, equipo ferroviario y partes de aeronaves. Los radiadores de automóviles y cableados son los productos más importantes de esta categoría.

Finalmente, los productos de consumo y generales incluyen aparatos eléctricos, sujetadores, ordenanzas, acuñaciones y joyas.



Equipos electrónicos Chips, conexiones, transformadores, circuitos

Usos industriales Motores, aleaciones, usos químicos, monedas

Trasporte Refrigeración, sistemas eléctricos, motores eléctricos

Infraestructura transmisión de electricidad y telecomunicaciones

Construcción Uso arquitectónico, instalación eléctrica, agua

Figura 7. Usos del cobre a nivel global 2015. Fuente: Consejo Minero a partir de información de ICSG. Reporte anual 2016.

5.2 EXTRACCIÓN DE Cu VÍA PIROMETALÚRGICA.

Es la técnica más antigua para extracción de metales. Permite obtener metales a partir de sus menas, por medio de procesos químicos y operaciones físicas a alta temperatura. Se trata principalmente de extraer el metal del mineral, mediante separación de la ganga y purificación de los metales.

Para mantener la temperatura a la que el proceso se lleva a cabo (superior a los 950 °C), la mayoría de los procesos pirometalúrgicos requiere aporte de energía. Esta energía la proporciona generalmente la reacción exotérmica de alguna variedad de carbón (como el coque), la combustión de algún hidrocarburo o la energía eléctrica. Según sea el proceso, se añade un agente reductor, que puede ser el combustible.

En la actualidad la pirometalurgia, puede procesar grandes cantidades de mineral en tiempos cortos de procesamiento. El uso de los procesos a alta temperatura de fusión muestra desventajas ambientales: los procesos son altamente contaminantes, pues emiten SO_2 y CO_2 . Las bajas leyes de cobre 0.5-2% en las menas han provocado implementar métodos físicos de concentración, la flotación aumenta la ley de cobre 20-30%. Los concentrados de cobre son calentados por arriba del punto de fusión mediante diversos hornos o procesos, el producto líquido obtenido es denominado mata con una ley de cobre de 30-50%. El cobre blíster es obtenido al pasar la mata por un convertidor, este cobre presenta una pureza del 98.5% de cobre, la electrorefinación purifica el cobre blíster para obtener un cobre con una pureza de 99.99%. La figura 8 ejemplifica los diversos procesos por los que pasa la mena de cobre para la obtención de un cobre electrolítico.

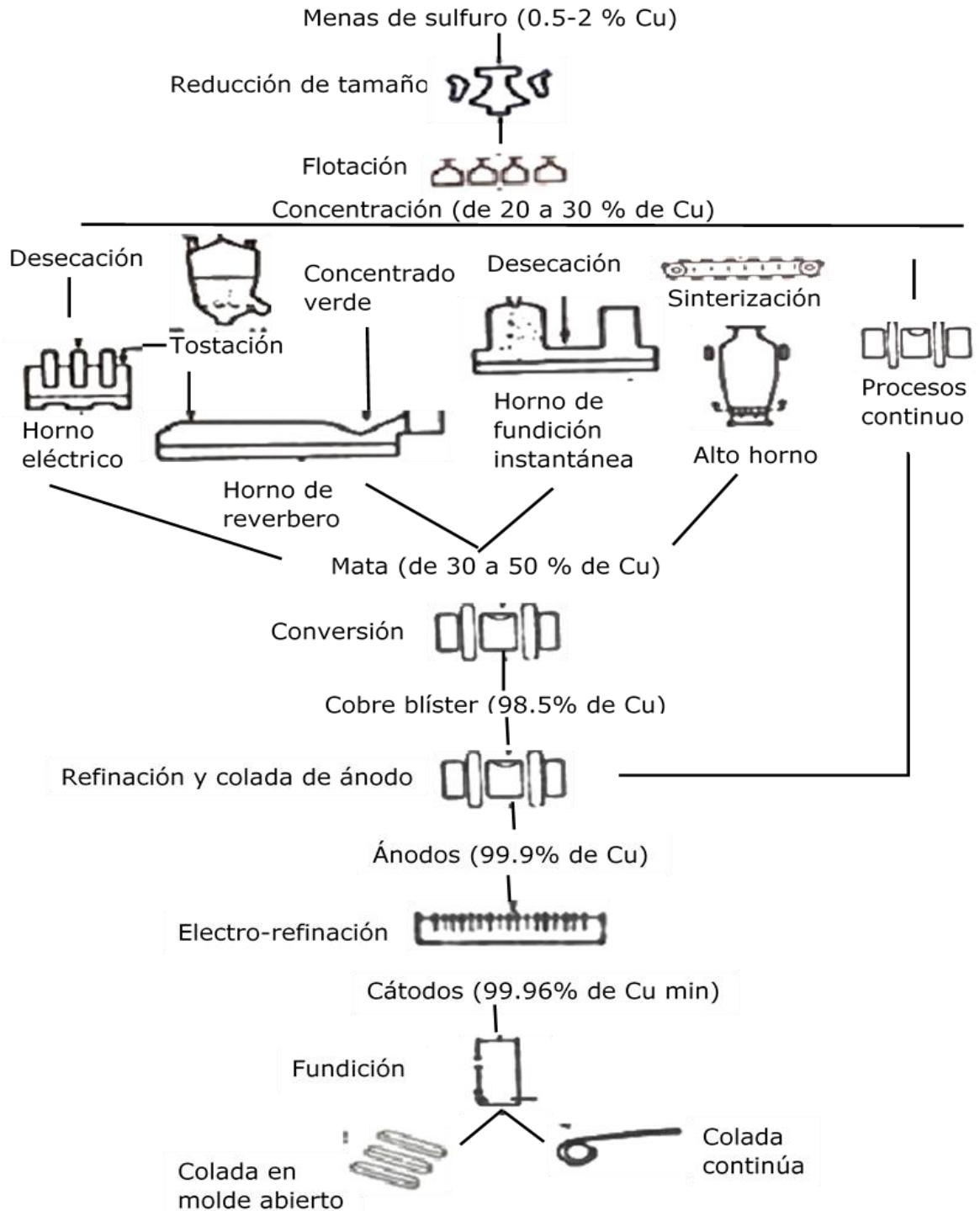


Figura 8. Obtención de cobre electrolítico por vía pirometalúrgica. (Biswas A. K. and Davenport W. G. 1993)

5.2.1 Beneficio de minerales de cobre por reducción de tamaño.

La concentración de cobre en las menas actuales son demasiadas bajas, por esta razón todas las menas que son destinadas a la extracción pirometalúrgica se benefician por medios físicos.

El beneficio de las menas de cobre consiste en la obtención de minerales de cobre en forma de concentrados de alto grado. El beneficio consta de dos etapas principales:

Disminución de tamaño (conminución) de la mena hasta un tamaño fino por medio de trituración y molienda, de manera que los valores metálicos en el mineral queden liberados.

Separación de las partículas del mineral de interés por flotación por espuma para formar un concentrado de alta ley de cobre.

5.2.1.1 Trituración.

La trituración es un proceso de reducción de materiales comprendido entre los tamaños de entrada de 1 metro a 1 centímetro (0.01m), diferenciándose en trituración primaria (de 1 m a 10 cm) y trituración secundaria (de 10 cm a 1cm).

Las fuerzas utilizadas en la reducción de tamaño son: la compresión, el cizallamiento, la percusión o impacto y la atricción o abrasión.

5.2.1.2 Molienda.

La operación de molienda, normalmente se efectúa en su etapa primaria en molinos de barras, y en la secundaria en molinos de bolas. Generalmente las descargas de los molinos de barras son de 991 micras

(malla 16). En los de bolas esta operación tiene alta eficiencia cuando el molino es operado en condiciones normales y uniformidad en la alimentación, dilución de pulpa y se cumple con las siguientes constantes de operación:

-velocidad, - carga de bolas, - potencia de motor.

las fuerzas que actúan y contribuyen a conminuir la mena son abrasión, impacto y compresión. Obteniendo finalmente una pulpa y separado el valor metálico de la ganga.

5.2.2 Concentración por flotación en espuma.

La flotación se define como un proceso físico-químico de tensión superficial que separa los minerales de otros minerales y especies que componen la mayor parte del mineral original.

Durante este proceso, el mineral molido se adhiere superficialmente a burbujas de aire previamente insufladas, lo que determina la separación del mineral de interés.

La adhesión de mineral a estas burbujas de aire dependerá de las propiedades hidrofílicas (afinidad con el agua) y aerofílicas (afinidad con el aire) de cada especie mineral que se requiera separar de las que carecen de valor comercial (ganga).

En la etapa previa (molienda) se le incorporan los reactivos para la flotación (depresores, activantes y espumantes). El propósito es darle el tiempo necesario de residencia a cada uno de los reactivos para conseguir una pulpa homogénea.

Al ingresar la pulpa, se hace burbujear aire desde el interior y se agita con un aspa rotatoria para mantenerla en constante movimiento, lo que

facilita y mejora el contacto de las partículas de mineral dispersas en la pulpa con los reactivos, el agua y el aire, obteniendo concentrados de cobre con una ley la cual contienen de 20 a 30% de cobre.

5.2.3 Tostación.

La tostación consiste en la oxidación parcial de los sulfuros de los concentrados por flotación y en la eliminación parcial del azufre en forma de SO_2 . La tostación se lleva a cabo cuando los concentrados reaccionan con el aire a temperaturas entre 500° y 700°C .

5.2.4 Fundición de matas.

Los objetivos de la fundición de mata son formar una fase líquida de sulfuro (mata) la cual contiene todo el cobre de la carga y una fase líquida de escoria sin cobre. La mata posteriormente es oxidada para formar cobre blíster impuro (cobre ampollado) y la escoria fundida se desecha directamente o después de una etapa de recuperación de cobre.

La fundición o fusión de matas se lleva a cabo al fundir la carga total del horno a una temperatura aproximada de 1200°C normalmente con fundente de sílice.

5.2.5 Alto horno.

En un reactor de flujo a contra corriente en el cual los materiales de la carga fría bajan por una flecha de manera vertical mientras que los gases calientes ascienden (producidos al quemar coque y los sulfuros de la carga el aire que se inyecta cerca del fondo del horno). Esta configuración da por resultado desecación, calentamiento y fundición de la carga muy

eficientes a medida que ésta desciende para formar la mata y escoria en el fondo del horno.

Los productos del alto horno son una escoria líquida y una mata líquida las cuales son sangradas periódicamente a medida que se acumulan.

La demanda de calor para la fusión es generada por la combustión del coque y del azufre. Se pueden inyectar combustibles líquidos (aceite combustible) o gaseosos (gas natural) por las toberas para proporcionar más calor para el proceso.

5.2.6 Horno de reverbero.

La carga sólida consiste en concentrados, calcinados y fundentes junto con escoria fundida y polvos recirculados provenientes del convertidor y que contienen cobre. Dicha carga se calienta a 1250°C debido a los gases calientes de combustión que se extiende sobre la superficie del baño.

El horno se calienta por la flama de la hulla pulverizada, aceite combustible o gas natural proveniente de un extremo para producir gases calientes que se difunden a través del horno para fundir la carga.

5.2.7 Horno eléctrico.

El calor necesario para la fundición se genera por la resistencia de la escoria al paso de una corriente de alto amperaje entre los densos electrodos de carbón sumergidos en la escoria. El horno eléctrico usa eficientemente la energía eléctrica debido a que la pequeña cantidad de gases (principalmente aire infiltrado) producida por el proceso arrastra poco calor sensible. Sin embargo, la energía eléctrica es costosa y el horno eléctrico predomina donde la electricidad es abundante y barata.

5.2.8 Horno de fundición instantánea.

En ambos procesos, los concentrados finos y secos se inyectan al interior de un horno tipo hogar, donde se queman con aire precalentado (o aire enriquecido con oxígeno) como oxidante conocido como proceso Outokumpu y oxígeno en el proceso INCO. La reacción de combustión puede representarse por la siguiente ecuación: *Ecuación 1*



Esta reacción proporciona la mayor parte o todo el calor necesario para el calentamiento y fundición de la carga. Se necesita más combustible de hidrocarburos cuando el aire es el comburente, pero cuando hay oxígeno la ausencia de calor arrastrado por el nitrógeno en los gases de salida hace que el proceso sea autógeno.

Las ventajas principales de los procesos del horno de fundición instantánea es su baja demanda de combustible de hidrocarburos y la facilidad y eficiencia con la cual el SO₂ puede ser eliminado de sus gases efluentes. Su única desventaja son las altas pérdidas de cobre en la escoria y en los polvos de chimenea, pero la mayor parte de este cobre se recupera mediante tratamiento de esos materiales.

5.2.9 Conversión de mata a cobre blíster.

La conversión del cobre consiste en la oxidación (con aire) de la mata líquida proveniente de la fundición. La conversión elimina el hierro y el azufre de la mata, dando por resultado la producción de un cobre blíster (cobre ampollado) sin refinar (99% de Cu). El proceso se lleva a cabo en un convertidor horizontal cilíndrico Peirce-Smith revestido con refractario básico. La mata se adiciona a una temperatura próxima a los 1100°C y el

calor generado en el interior del convertidor por la oxidación del hierro y del azufre es suficiente para hacer el proceso autógeno.

La conversión se lleva a cabo en dos etapas consecutivas, en las cuales se utiliza la inyección de aire hacia el interior de la fase del sulfuro fundida.

Eliminación del FeS,



Formadora de cobre blíster,



La formación de cobre blíster no sucede hasta que la mata contiene menos de 1% de Fe.

El producto del proceso de conversión es el cobre blíster el cual contiene entre 0.02 y 0.1% de azufre. No ocurre formación significativa de óxido de cobre hasta que el contenido de azufre está por debajo de 0.02% de modo que la oxidación del cobre no es un problema.

5.2.10 Procesos de una sola etapa y de etapas múltiples Wonka, Noranda y Mitsubishi.

Son la combinación de las etapas de tostación, fundición y conversión. En una operación continua de una sola etapa para producir directamente cobre blíster a partir de los concentrados de cobre. Los materiales de entrada al proceso deben ser concentrados, fundentes y aire (probablemente enriquecido con oxígeno para disminuir la pérdida de calor sensible en el nitrógeno) y los productos pueden ser cobre blíster, un gas de alta concentración de SO₂ y una escoria con contenido suficientemente bajo en cobre para ser desechada inmediatamente.

Las dos configuraciones que dan resultados más satisfactorios en los procesos de una sola etapa son el proceso Noranda y el proceso Wonka. La mayor diferencia entre las configuraciones Noranda y Wonka está en que la primera usa toberas sumergidas para la introducción de aire hacia la capa de mata mientras que la última usa lanzas sumergidas.

Un tercer adelanto tecnológico importante en el campo de la producción continua de cobre es el proceso Mitsubishi, empleando tres hornos interconectados en forma de cascada, con un flujo continuo de mata y escoria desplazados por efecto de la gravedad.

5.2.11 Electro-refinación de cobre blíster.

La electro-refinación requiere ánodos resistentes, planos y delgados, los cuales no se pueden obtener al verter directamente el cobre blíster. Esto se debe a que su azufre y oxígeno residual forman grandes ampollas de SO_2 durante la solidificación, lo cual debilita inaceptablemente los ánodos (en la región de las ampollas de SO_2) y causa una superficie áspera de espesor irregular. Por esta razón, el azufre y el oxígeno se eliminan previas al colado de los ánodos; el azufre, al inyectar aire en el interior del cobre blíster fundido y después el oxígeno al inyectar gas de hidrocarburos.

La electro-refinación de cobre consiste en la disolución electroquímica de éste a partir de ánodos impuros y el depósito de cobre puro sobre los cátodos de cobre. El electrolito es una solución acuosa de H_2SO_4 (200 g/L) y CuSO_4 (50 g/L). Las tensiones representativas del ánodo al cátodo son de 0.25 a 0.3 con densidades de corriente de 250 amperes por metro cuadrado de cátodo.

5.3 EXTRACCIÓN DE COBRE POR VÍA HIDROMETALÚRGICA.

La hidrometalurgia, consiste en extraer el metal, aplicando reacciones que ocurren en un medio acuoso. Cubre la extracción y la recuperación de metales usando soluciones líquidas, acuosas y orgánicas. Se basa en la concentración de soluciones en uno o varios elementos de interés como metales presentes como iones, que por reacciones reversibles y diferencias físicas de las soluciones son separados y aislados de forma específica. Como resultado se obtiene una solución rica en el ion de interés y con características propicias para la próxima etapa productiva.

La hidrometalurgia del cobre comprende tres etapas esenciales: lixiviación, extracción por solventes y electro-obtención (figura 9).

La mena se prepara para la lixiviación conminuyendola (por trituración y molienda si es necesario) para exponer una superficie amplia que permita la extracción eficiente. Después se pone en contacto con ácido sulfúrico que actúa como disolvente ya sea por la gravedad en terreros grandes, por el flujo de solución en tanques o por agitación mecánica en tinajas (para menas de ley considerable) para la obtención de solución lixiviarde de cobre.

Las soluciones resultantes de la lixiviación son tratadas para recuperar el cobre ya sea por precipitación, con hierro desechado (cementación) o, en caso de soluciones de lixiviación concentradas (40 g/L Cu^{2+}) por electrólisis. El cobre obtenido por cementación está contaminado con hierro y se vuelve a tratar normalmente en el horno de fundición o convertidor de una fundidora de sulfuros común. El cobre electro-obtenido se funde, se cuela y se envía al mercado.

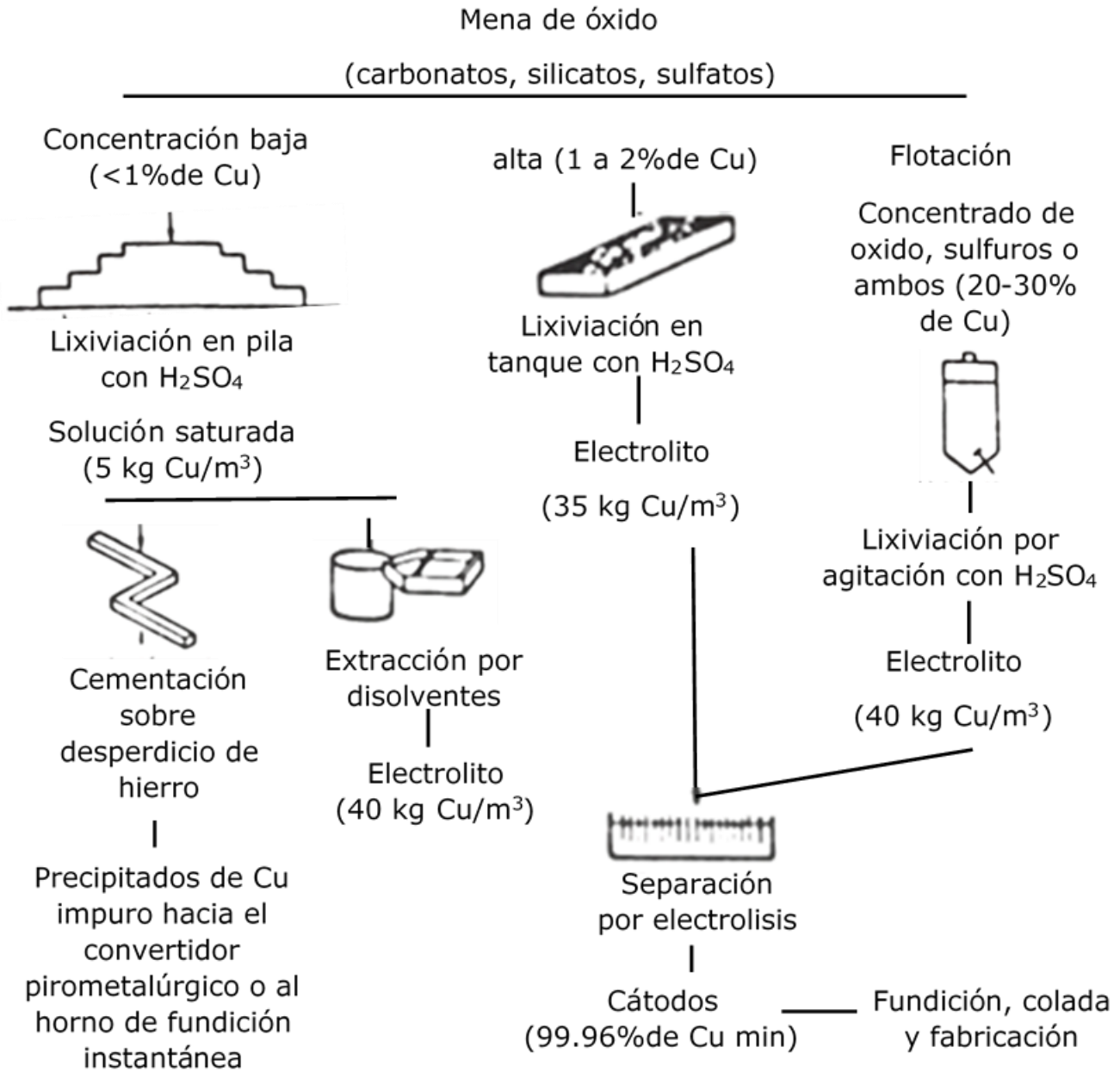


Figura 9. Diagrama de obtención de cobre electrolítico por vía hidrometalúrgica (Biswas A. K. and Davenport W. G. 1993).

5.3.1 Lixiviación en terreros.

Se aplica a los desechos con bajo contenido de cobre provenientes de los métodos comunes de explotación, generalmente operaciones a cielo abierto. La roca se amontona en grandes depósitos (5 millones de toneladas) y el lixivante (H_2SO_4) se distribuye periódicamente sobre la superficie para que escurra a través del depósito durante 100 días. La ley de cobre obtenido de los minerales de sulfuro en los montones es baja (1-5 g/L).

5.3.2 Lixiviación en tanque.

La lixiviación en tanques se realiza para producir directamente una solución de lixiviación concentrada con el suficiente cobre para la separación por electrólisis (30 a 50 kg de Cu/m^3). Comparada con la lixiviación en terreros, éste es un método de alto nivel de producción que emplea ácido sulfúrico concentrado.

La lixiviación en tanque incluye mineral triturado ($\leq 1cm$) con soluciones de 50 a 100 g de H_2SO_4/L en grandes tanques rectangulares (ejemplo de dimensiones: 25m de largo, 15m de ancho, 6m de profundidad, apropiados para 3000 a 5000 toneladas de mineral). La lixiviación normalmente tiene lugar en una secuencia de cuatro a siete ciclos de llenado y desagüe. Las soluciones concentradas de las primeras dos a tres operaciones de llenado se usan como electrolitos (después de la purificación), mientras que las soluciones restantes (que están más diluidas en cobre) se vuelven a usar para lixiviar los lotes nuevos de mineral.

5.3.3 Lixiviación por agitación.

La lixiviación por agitación es la lixiviación rápida de partículas finas (normalmente 90% $\leq 75\mu\text{m}$) de concentrados de cobre oxidado o productos calcinados provenientes del tostador en soluciones concentradas de ácido (50 a 100g de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{L}$). La lixiviación por agitación toma de 2 a 5 h las razones para esta rápida velocidad de lixiviación son el tamaño fino de las partículas sólida y la rápida saturación de la solución de lixiviación de la superficie de mineral como resultado de la agitación vigorosa.

Los minerales de sulfuros no son lixiviados durante el corto contacto proporcionado por la lixiviación por agitación. Por lo general, la lixiviación tiene lugar continuamente en una serie de tres o cuatro tanques (volumen 50 a 200m³), el aire o medios mecánicos proporcionan la agitación. La lixiviación de minerales que contienen oxígeno es un proceso relativamente simple debido a su alta solubilidad en H_2SO_4 . Parece que las únicas precauciones necesarias para obtener extracciones de más de 95% son molienda fina de los sólidos, concentración de ácido moderadamente alta en el comienzo y terminación del ciclo de lixiviación y agitación adecuada, además la rápida lixiviación es fomentada por una alta temperatura de operación (60°C).

5.3.4 Extracción por disolventes.

Las técnicas de extracción por disolventes tienen gran aceptación en la industria hidrometalúrgica tanto para la purificación de soluciones como para la concentración de metales lixiviados en volúmenes más pequeños de solución.

Los disolventes orgánicos extraen selectivamente los iones de cobre de dichas soluciones. Además, se puede extraer después el cobre de los disolventes orgánicos con soluciones acuosas muy ácidas. Los disolventes más conocidos son los reactivos LIX, los cuales pueden producir electrolitos que contienen hasta 50 g/L de cobre.

5.3.5 Electro-obtención de cobre.

El cobre puede ser recuperado en forma comercial mediante electrólisis de soluciones de lixiviación concentradas o de los electrolitos producidos por las técnicas de extracción mediante disolventes. El ánodo se compone de un material inerte, normalmente plomo-antimonio o plomo-calcio, el cátodo son placas de acero inoxidable. La reacción total para la electrólisis del cobre puede escribirse como:



El cobre se reduce en el cátodo, el cual se forma sobre una base de cobre; el oxígeno se desprende en el ánodo y el ácido sulfúrico se regenera para volver a usarse como lixivante.

La separación por electrólisis requiere alrededor de 10 veces la tensión usada en la electro-refinación (de 2 a 2.5V contra 0.25V), este proceso entonces usa considerablemente una cantidad mayor de energía eléctrica.

5.4 FUNDICIÓN Y COLADA DEL COBRE.

Los cátodos obtenidos por electro-refinación y por separación electrolítica se funden en una atmósfera reductora controlada para colado en moldes comerciales. Los combustibles empleados en la fundición tienen baja

concentración de azufre para prevenir su absorción en el producto de cobre.

El producto más común de los cátodos electro-refinados es el cobre dúctil refinado electrolíticamente, el cual contiene menos de 10 partes por millón de azufre, pero suficiente oxígeno (de 150 a 350 ppm) e hidrógeno (0.25 ppm de los gases de combustión del horno) para compensar, por la formación de vapor, la contracción durante la solidificación. Este cobre se cuela constantemente en sistemas integrados de colado y laminación de alambre continuos, o en barras para estirado en moldes horizontales abiertos, ambos para la fabricación de alambre.

Otros grados de cobre refinado electrolíticamente son el cobre de fósforo desoxidado para soldadura o para soldadura fuerte con latón y el cobre sin oxígeno, que se usa en la electrónica. Se cuelean en moldes verticales enfriados con agua o en forma directa en máquinas de colado para reducir las cavidades de contracción y el desperdicio.

5.5 COBRE Y ALEACIONES DE COBRE.

Para hacer que el cobre sea lo más versátil posible, se pueden modificar sus características originales en función del uso final que se le quiera dar, aleándolo con otros metales. Dos de las aleaciones de cobre más conocidas, son el latón (donde se mezcla con zinc) y el bronce (donde se mezcla con estaño).

La industria del cobre continúa desarrollando aleaciones innovadoras que aprovechan la versatilidad del cobre para nuevas aplicaciones. Hoy en día,

el cobre se mezcla con una gran variedad de metales (figura 10), incluidos el aluminio, el níquel, el silicio, el manganeso, la plata y el telurio. Constantemente se están desarrollando nuevas aleaciones que satisfacen las crecientes necesidades que se dan en el campo de la electrónica, los superconductores, el transporte y la sanidad.

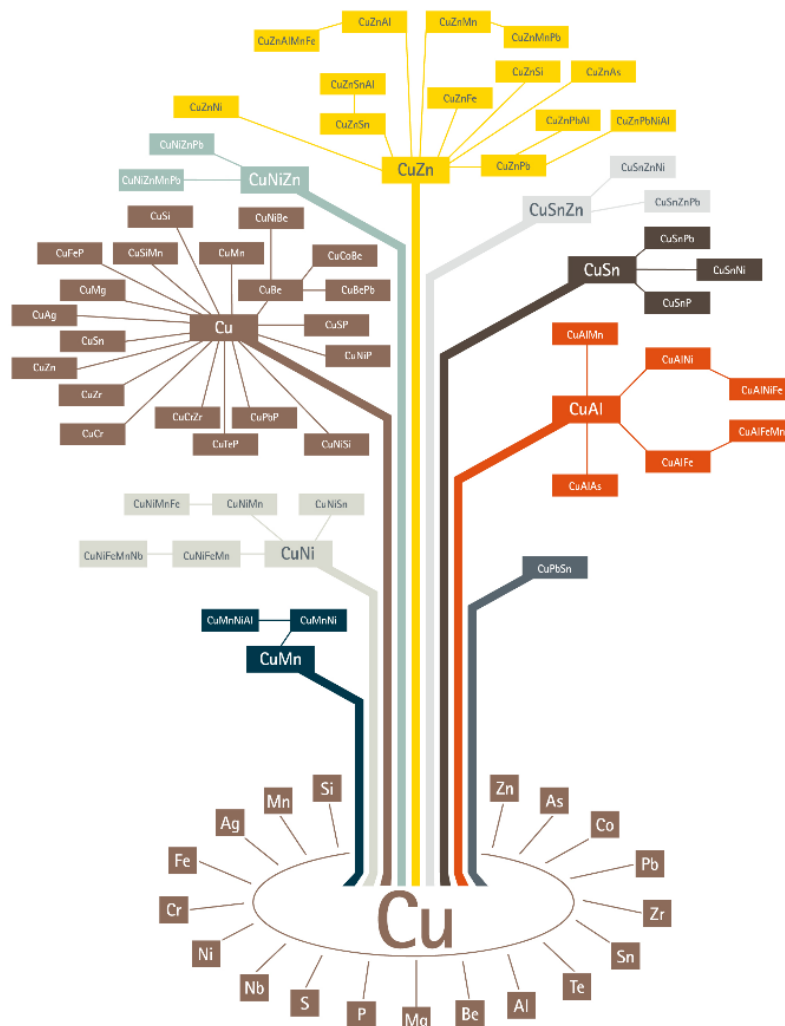


Figura 10. El cobre y aleaciones de cobre
 INSTITUTO EUROPEO DEL COBRE

5.6 RECICLADO DE COBRE.

Como con todos los recursos mundiales, las reservas de cobre de la tierra son limitadas. El cobre se recicla desde que se extrajo por primera vez. Actualmente, más del 40% de la demanda europea se satisface con cobre reciclado (ICSG), conservando los recursos de la tierra. El cobre es muy

apropiado para el reciclaje porque se puede volver a refundir una y otra vez sin que pierda propiedades. Por ejemplo, las tuberías de fontanería de cobre, los grifos y los radiadores de los coches son una fuente importante de cobre reciclado después de muchos años de uso. Todos ellos se pueden fundir y convertir en nuevos productos.

En 2011, se reutilizaron 2.1 millones de toneladas de cobre, un 12% más en un año (ICSG), procedentes de la recuperación de productos al final de su vida útil y de la refundición de desechos de fabricación. Este aumento del reciclaje de cobre viene impulsado por el uso creciente del metal en todo el mundo.

5.6.1 Beneficios del reciclado de cobre.

El cobre es uno de los muchos metales que se pueden reciclar. Las principales razones para reciclar el cobre son:

El precio: Es más barato reciclar cobre que hacer la extracción de las minas y obtener cobre nuevo (cobre de origen primario). El cobre reciclado ahorra hasta un 90% del coste del cobre original (Zhang Y. 2015). El reciclaje ayuda a mantener bajos los costes de los productos de cobre.

Los recursos limitados: Hasta la fecha, sólo un 12% - 13% de todas las reservas conocidas han sido explotadas. Sin embargo, todavía tiene sentido conservar mediante reciclaje los recursos minerales restantes.

La eficiencia energética: En el reciclaje de una tonelada de cobre se usa un 15% de la energía que sería necesaria para extraer de la mina y obtener el mismo cobre (Bureau of International Recycling (BIR)). Reciclar ayuda a conservar el suministro mundial de combustibles fósiles y a reducir las emisiones de dióxido de carbono.

Los costes del vertedero: Se acostumbra a depositar los desechos de los hogares y de la industria en vertederos. Estos se llenan rápidamente y el coste para utilizar los que quedan ha aumentado. Depositar los escombros en vertederos se ha convertido en una opción muy cara. Este coste se puede evitar con el reciclaje.

5.6.2 Procedencia del cobre reciclado.

Hay dos tipos de chatarra de cobre:

Chatarra vieja. Se recoge de productos desechados, desarmados u obsoletos después de su utilización. Por ejemplo: tuberías de cobre de edificios viejos, grifos de un baño reformado, calderas de agua caliente o cables eléctricos en desuso después de muchos años de utilización, pero su aprovechamiento requiere de importantes esfuerzos relacionados con su recogida, clasificación, recuperación y reciclado de los productos metálicos asociados.

Chatarra nueva. Procedente de las fábricas de artículos de cobre, latón o bronce. Sus máquinas producirán recortes y virutas que se pueden recoger y retornar para reciclar.

El cobre se hace con diferentes purezas en función de su aplicación. El grado más alto es el grado electrolítico. Es puro en un 99.99% y se utiliza para cables eléctricos porque tiene la mejor conductividad eléctrica. Los desechos de cobre de grado electrolítico nunca se deben mezclar con ninguno de grado de pureza inferior tal como la chatarra de fontanería. Esta contiene algo de fósforo que reduce drásticamente la conductividad eléctrica.

Hay una gran cantidad de compuestos que contienen cobre (figura 11). Los grados más bajos de chatarra pueden utilizarse para hacer aleaciones

de cobre o productos químicos. La chatarra del latón sólo se puede utilizar para fundirse y crear nuevos artículos de latón.

Existen más de 400 aleaciones de cobre (Davis J.R. (2001)), cada una con una combinación única de propiedades, que se adaptan a un gran número de aplicaciones, procesos de fabricación y entornos.

5.6.3 Proporción de cobre reciclado.

Según el International Copper Study Group (ICSG), el 41.5% del cobre usado en Europa procede del reciclaje. Este dato pone de manifiesto que la demanda de cobre en Europa (figura 4 pág.18) se cubre cada vez más a través del reciclaje. Gracias al reciclaje se satisface la creciente demanda de cobre y, al mismo tiempo, se contribuye a disminuir el impacto ambiental de su producción y se asegura su disponibilidad para las generaciones futuras.

Un ordenador contiene 1,5 kg de cobre, una casa de 90m² unos 100 kg y una turbina eólica 5 toneladas. Teniendo en cuenta que el cobre puede ser totalmente reciclado y reutilizado una y otra vez, sin que pierda ninguna de sus propiedades, contamos con todos los incentivos para asegurar que los productos se procesen correctamente cuando lleguen al final de su vida útil. El reciclaje se ha convertido en una parte importante de la cadena de suministro, al favorecer la conservación de los recursos naturales, crear puestos de trabajos a nivel local, reducir el volumen de residuos en los vertederos e incentivar el reciclaje de otros materiales.

LAS DIFERENCIAS EN LOS GRADOS DE CHATARRA DE COBRE



Figura 11. Chatarra de cobre. información tomada de aenor.es.

5.6.4 Consumo de cobre refinado.

Desde mediados de la década de 1960, la demanda mundial de cobre refinado se ha incrementado en más del 250% de 5 a 22 millones de toneladas (figura 6 pág.21). La producción minera sigue siendo esencial para satisfacer esta creciente demanda. Para asegurar que habrá suficiente cobre disponible para satisfacer la demanda en el futuro serán necesarios mayores niveles de recuperación y reciclaje.

Por quinto año consecutivo se produjo un superávit de 438 mil toneladas de cobre, ya que la producción del metal rojo fue mayor que el consumo del metal refinado y los precios se mantuvieron a la baja. El precio promedio fue de 263.69 centavos de dólar por libra en los últimos treinta días (figura 12). El precio del metal rojo se recuperó tras tocar su nivel más bajo en tres meses, respaldado por la debilidad del dólar y datos comerciales alentadores desde China, el mayor consumidor mundial del metal, que avivaron las esperanzas de una mayor demanda.

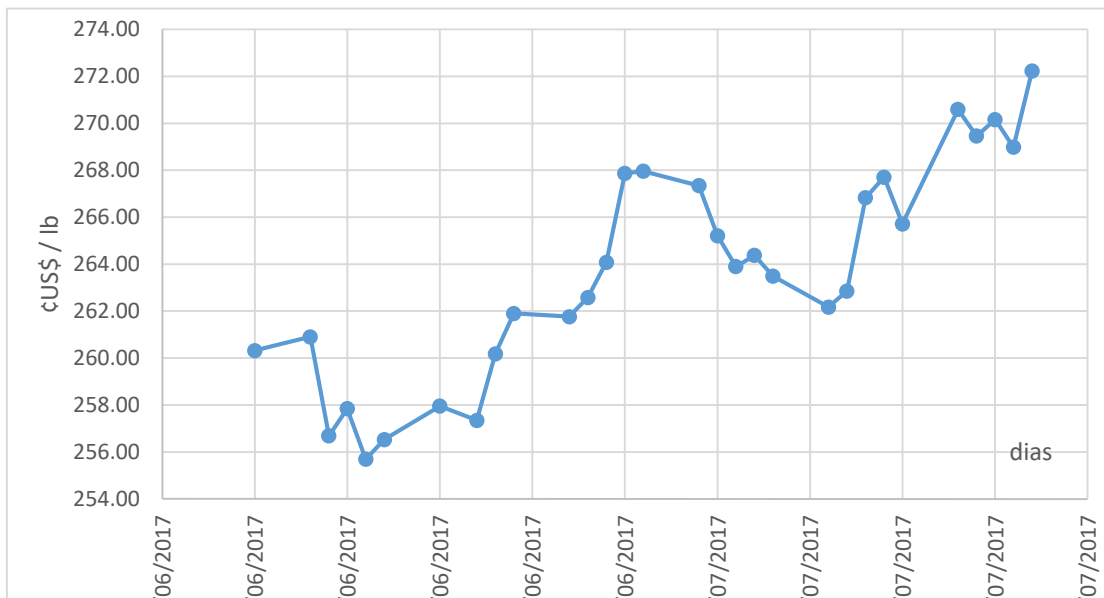


Figura 12. Evolución del precio del cobre electrolítico junio-julio 2017. Fuente London Metal Exchange.

5.6.5 Refinación de chatarras de cobre.

El proceso de reciclado del cobre consta básicamente de la recolección y clasificación de las chatarras de cobre (figura 11) en función de sus niveles de pureza para su posterior envío a la fundición o tratamiento final. Así, los residuos de cobre puro pueden ser fundidos directamente. Su pureza se comprueba mediante análisis químico cuando aún está en estado líquido. Después se desoxida y lleva a formas intermedias como lingotes para usarlos en otros procesos. Los residuos que contienen óxidos se funden para formar ánodos que van a electro-refinación para obtener el nivel de pureza deseado. En algunas aleaciones, como el latón (figura 13) y el bronce (figura 2 pág.14), el residuo de cobre se funde y forman más aleaciones, sin que se vuelva a refinar. Si el residuo de cobre está mezclado con otros metales, se evalúa la relación costo-beneficio del proceso de volver a refinarlo. Si esta relación es muy alta como en el caso del latón, el bronce y cupro-niqueles que sólo se pueden separar mediante electro-refinación, el residuo de cobre se destina para fines no eléctricos, que no requieren niveles de alta pureza. Los medios convencionales de reciclamiento actualmente no permiten la obtención de un cobre de alta pureza de bajo costo, solamente se funden las chatarras para elaborar aleaciones de cobre secundarias ajustando la composición química a la aleación que se desea obtener.

El método de refinación electrolítica se emplea basado en el costo beneficio de refinar chatarras con muy alto contenido de cobre, esto generalmente es en aleaciones binarias, este método no es costeable para aleaciones con mayores elementos químicos.

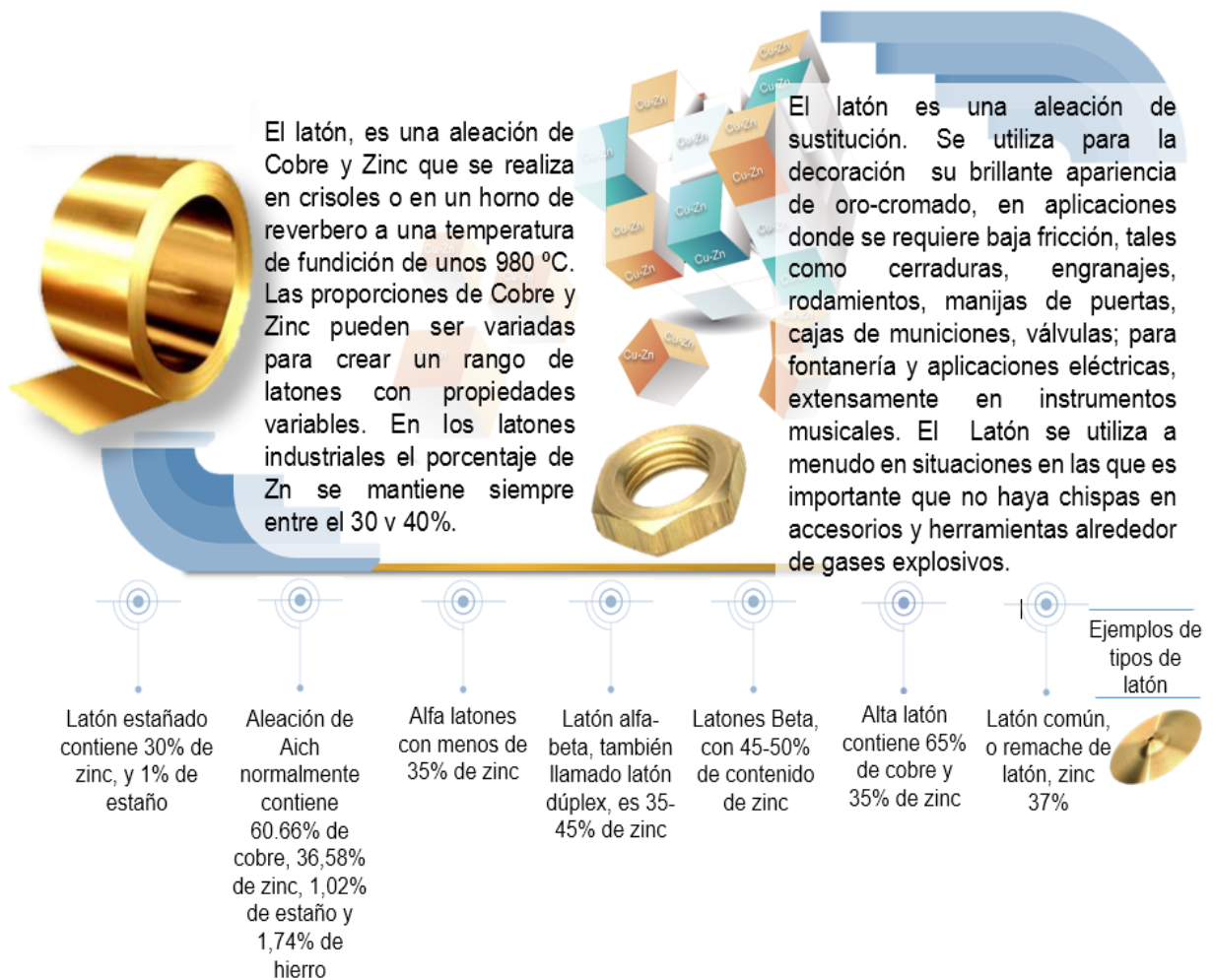


Figura 13. Latón, información tomada de J.R. Davis (2001).

5.7 BIOLIXIVIACIÓN.

Actualmente en la minería se ocupan bacterias para la disolución de metales presentes en minerales de baja ley que por costos de operación no son beneficiosos por métodos tradicionales de extracción, este proceso es llamado biolixiviación.

La biolixiviación consiste en la utilización de microorganismos para la recuperación de metales de interés económico en solución. Puede definirse como un proceso natural de disolución que resulta de la acción

de un grupo de bacterias, de modo que el microorganismo se sirve del mineral como combustible, lo utiliza para sobrevivir y liberar metales sin requerir una aplicación externa de energía. Estos procesos microbianos han sido empleados en la lixiviación de cobre, en el mejoramiento de la extracción de metales preciosos contenidos en sulfuros refractarios (figura 12) y en el tratamiento de aguas residuales. Se sabe que este proceso puede ser llevado a cabo por un elevado número de microorganismos entre los cuáles se encuentran levaduras, hongos y bacterias, pero son ciertos géneros de estas últimas las más eficientes (Tabla 3). Estas bacterias pertenecen a la clase procariota debido a que su núcleo no está rodeado por una membrana, consisten de una sola molécula de ADN. Se clasifican como quimiolitioautótrofas, su fuente de alimento son los materiales inorgánicos, que las distinguen de las autótrofas que utilizan CO₂. Con las condiciones adecuadas las bacterias se desarrollan y crecen en aguas ácidas de minas, yacimientos sulfurados, donde llevan a cabo la oxidación de minerales, como el hierro ferroso y el azufre reducido, siendo su fuente de energía para su sobrevivencia y reproducción.

5.7.1 Microorganismos.

Los microorganismos son las primeras formas de vida que preceden a toda otra vida en la Tierra. La mutación y la recombinación genética junto con la selección natural contribuyeron a la divergencia de la vida durante los 4,600 millones de años de historia (Winston Revie R. 2001). La selección natural fue la clave para la supervivencia de las especies individuales, para las formas de vida diversas en la tierra.

Desde 1980, los biólogos moleculares han adquirido conocimientos sobre las relaciones fundamentales entre las especies biológicas y los posibles acontecimientos durante la evolución de la vida temprana mediante el desciframiento de los códigos genéticos en el genoma bacteriano, específicamente el 16S y 15S ribosomas ARN (rRNA) en bacterias.

Actualmente, el mundo biológico está clasificado como eucarionte, arqueas y el bacteriano basado en sus 16S rRNA (Davis J.R. 2001). Antiguamente los procariontes fueron divididos más adelante en bacterias y arqueas. Dado que las arqueas son en su mayoría células únicas estrechamente relacionadas con la vida evolutiva temprana, este dominio incluye el microorganismo que prospera en ambientes extremos (por ejemplo, alcalino, ácido, temperaturas altas y bajas, altas presiones).

5.7.2 Clasificación de los microorganismos.

Los microorganismos también tienen diversas capacidades fisiológicas y bioquímicas. Por ejemplo, pueden agruparse según su requerimiento nutricional (Tabla 2). Aunque todas las formas de vida requieren ciertos elementos fundamentales, como nitrógeno (N), fósforo (P) y azufre (S), también necesitan una fuente de carbono y electrones. Los microorganismos se pueden clasificar con base en su fuente de obtención de electrones.

Un autótrofo (litótrofo) es un organismo que es capaz de obtener electrones a través de la fotosíntesis sobre la oxidación de elementos o compuestos inorgánicos reducidos. En la actualidad, se cree que todos los autótrofos pueden utilizar formas orgánicas de carbono, pero muchos utilizan el dióxido de carbono como principal fuente. Ejemplos incluyen las cianobacterias y las bacterias oxidantes de Fe, según su fuente

primaria de energía, electrones y carbono, los organismos tienen una gama de formas nutricionales.

Basándose en el entorno en el que se desarrolla un microorganismo, estos pueden denominarse metanogénicos, acetogénicos, sulfato-reductores (sulfidogénico), acidófilico, barófilo, psicófilo y mesófilo.

Tabla 2. Tipos nutricionales de varios organismos. (Winston Revie R.2001)

Tipos nutricionales de una variedad de organismos				
Nutrición	Organismos	Fuente de electrones	Fuente de energía	Principal fuente de carbón
Heterótrofo (quimioorganótrofos)	La mayor parte de las bacterias, hongos, protozoarios,	Moléculas orgánicas	Electrones de la reducción de orgánicos	Reduciendo moléculas orgánicas
Quimioautótrofo (quimiolitótrofos)	Bacterias del hidrógeno, del hierro, nitrificantes	Reduciendo moléculas inorgánicas	Electrones de la reducción de inorgánicos	Dióxido de carbono
Fotoautótrofos (fotolitrotópos)	Bacterias verdes y purpúreas de azufre, cianobacterias, algas	Reduciendo moléculas inorgánicas	Luz	Dióxido de carbono
Fotoheterótrofo (fotoorganótrofos)	Bacterias purpúreas no de azufre, algunas algas eucariontes	Moléculas orgánicas	Luz	Reduciendo moléculas orgánicas

5.7.3 Degradación microbiana de materiales.

Los microorganismos juegan un papel importante en la biósfera, mediando la descomposición de los materiales orgánicos naturales y reciclando nutrientes. También tienen un impacto inconveniente ya que degradan una amplia gama de materiales, incluyendo los minerales inorgánicos y la piedra, los metales y los polímeros biológicos y sintéticos.

Los procesos de degradación se denominan ambiguamente MIC (corrosión inducida microbiológicamente influenciada por sus siglas en inglés) en la literatura sobre corrosión. Los procesos no biológicos también pueden contribuir al deterioro de los materiales por la luz ultravioleta (UV), la oxidación química y el desgaste físico.

Tabla 3. Listado de bacterias de biolixiviación. (Olson G.J. and Kelly R. M. 1986)

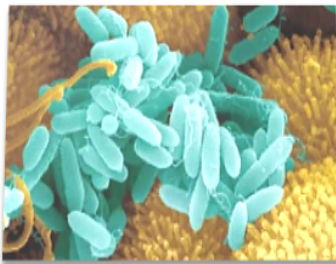
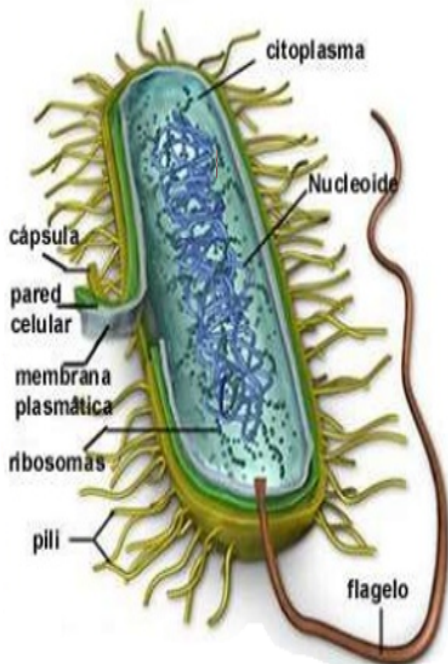
Grupo	Nombre	Características fisiológicas
Mesófilos (Temperatura 20-40°C)	<i>Thiobacillus ferroxidans</i>	Oxida a Fe ²⁺ , S ⁰ , S ₂ O ₃ ²⁻ , U ⁴⁺ , sulfuros metálicos, etc.
	<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	Oxida a H ₂ S, S ⁰ y S ₂ O ₃ ²⁻ a H ₂ SO ₄ ; no oxida a sulfuros metálicos.
	<i>Leptospirillum ferroxidans</i>	Oxida a Fe ²⁺ , pero no a S ⁰ .
Termófilos extremos (Temperatura 50-90°C)	<i>Solfolubus acidocaldarius</i>	Oxida a Fe ²⁺ y S ⁰ ; reduce al Fe ³⁺ anaeróbicamente.
	<i>Acidianus brierleyi</i>	Oxida a Fe ²⁺ , S ⁰ , MoS ₂ y CuFeS ₂ . Reduce MoS ₂ anaeróbicamente.
Termófilos moderados (Temperatura 40-55°C)	<i>Solfolubus solfataricus</i>	
	<i>Solfobacillus thermosulfidooxidans</i>	Oxida a Fe ²⁺ y S ⁰ ; forma endoesporas

5.7.4 Periodos de crecimiento bacteriano.

Como todo proceso con células microbianas, el crecimiento bacteriano es representado a través de una curva que muestra las diferentes fases de crecimiento microbiano como se muestra figura 14.

PERIODOS DE CRECIMIENTO BACTERIAL

Estructura de la célula procariota



Acidithiobacillus ferrooxidans vive en depósitos de pirita, metabolizando hierro y azufre y produciendo ácido sulfúrico.

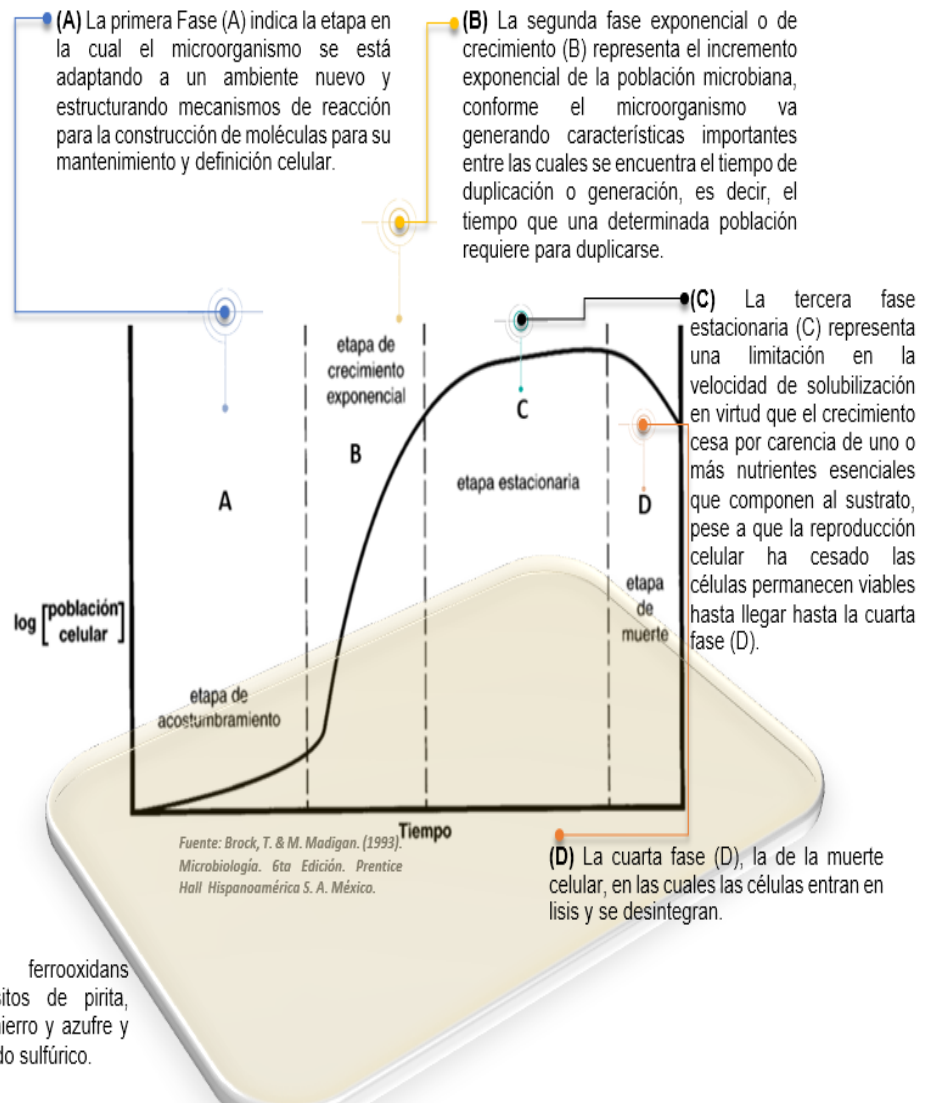


Figura 14. Crecimiento bacteriano. Información tomada de Brock, T. and Madigan M. (1993), imágenes tomadas de cultura científica.com y wiispaaces.com.

5.7.5 Mecanismos de biolixiviación.

Tributsch H. (2001) propone la existencia de los siguientes tres mecanismos para la biolixiviación: directo, indirecto y cooperativo.

1. Mecanismo directo

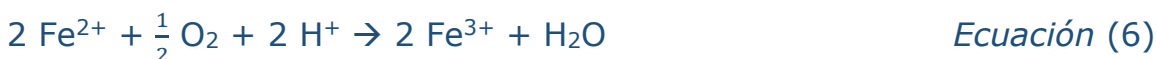
La bacteria ataca al sulfuro metálico de forma directa, mediante su adhesión a la superficie del mineral y posterior oxidación enzimática de éste por transporte de electrones desde la zona reducida del mineral, generalmente un sulfuro, al oxígeno disuelto.

La reacción general sería:



2. Mecanismo indirecto

El mecanismo indirecto considera la acción de iones férricos sobre minerales sulfurados mediante una disolución química, así por medio de esta reacción se producen ion ferroso y azufre elemental. Posteriormente, éstos son oxidados biológicamente a ion férrico e ion sulfato respectivamente. Los microorganismos que se encuentran en solución pueden oxidar el ion ferroso a férrico en presencia de oxígeno y protones, por medio de la siguiente reacción:



El Fe^{3+} oxida los minerales sulfurados de acuerdo a la siguiente reacción:



Expresada formalmente como:



De esta forma, los microorganismos permiten la regeneración de ion férrico, a partir del ion ferroso, de tal manera que el primero esté disponible para la lixiviación de los minerales sulfurados.

3. Mecanismo cooperativo

Los microorganismos adheridos al mineral y los libres en solución cooperan entre sí. Las bacterias adheridas al sulfuro liberan especies metálicas oxidables como el ion ferroso, éste es oxidado por las bacterias en solución regenerando así el agente oxidante Fe^{3+} , el que ataca al mineral dando lugar a la lixiviación química.

5.8 CORROSIÓN.

Los metales se oxidan formando de una película pasiva sobre la superficie, una vez formada impide una mayor degradación del metal base. La mayoría de los metales forman esta película después de un período de tiempo de exposición al aire. La pasivación es el nombre aplicado al procedimiento de tratamiento químico que ayuda a formar la película más rápidamente. Por ejemplo, la exposición de los aceros inoxidable austeníticos al ácido nítrico producirá esta película protectora. Mientras estas películas permanezcan intactas, protegen al metal base de un ataque adicional. Ciertas sustancias químicas atacan varias películas a diferentes velocidades. Cuando esto ocurre, se dice que el metal se corroe (Winston Revie R.).

5.8.1 Resistencia a la degradación.

El cobre es un metal noble, pero a diferencia del oro y otros metales preciosos, puede ser atacado por reactivos y ambientes corrosivos. El cobre puro resiste el ataque bastante bien bajo condiciones corrosivas, algunas aleaciones de cobre, sin embargo, tienen utilidad limitada en ciertos ambientes debido a la fragilidad por hidrógeno o al agrietamiento por corrosión por tensión.

La fragilización por hidrógeno ocurre cuando las capas duras de paso, que son aleaciones que contienen óxido cuproso, están expuestas a una atmósfera reductora (Winston Revie R.).

.

5.8.2 Degradación atmosférica.

Pruebas exhaustivas realizadas durante un período de 20 años bajo la supervisión de ASTM así como muchos registros de Servicio, han confirmado la idoneidad del cobre y las aleaciones de cobre para la exposición atmosférica. El cobre y aleaciones son resistentes a la corrosión por atmósferas industriales, marinos y rurales, excepto atmósferas que contienen NH_3 o ciertos otros agentes donde se ha observado en aleaciones de alta de zinc ($> 20\%$ de Zn) corrosión. Los metales de cobre más utilizados en la exposición atmosférica son C11000, C22000, C23000, C38500 y C75200 (Davis J.R. 2001). La aleación C11000 es un material efectivo para cubiertas, solapas, canalones y bajantes.

La tabla 4 compara las velocidades de corrosión atmosférica del cobre y otros metales y aleaciones. Los metales que no son particularmente resistentes al H_2SO_4 diluido, como el cobre, el cadmio, el níquel y el hierro, muestran un ataque más rápido en ambientes industriales. Los metales y

aleaciones que son más resistentes al H₂SO₄, el aluminio y los aceros inoxidables, se ven menos afectados en los entornos industriales. El cobre forma una pátina de sulfato protectora y por lo tanto es más resistente que el níquel. Como se describe a continuación, el cobre también forma una película básica de cloruro de cobre en ambientes costeros.

Tabla 4. Tabla de corrosión atmosférica en mm/año. (Davis J.R. 2001)

Atmósfera						
Metal	New York, NY (urbano-industrial)		La Joya, CA (marino)		State College, PA (rural)	
	10 años	20 años	10 años	20 años	10 años	20 años
Aluminio	0.0008	0.000725	0.00007	0.000625	0.000025	0.000075
Cobre	0.001175	0.00135	0.0013	0.00125	0.000575	0.000425
Plomo	0.000425	0.000375	0.0004	0.000525	0.000475	0.000325
Estaño	0.001175	0.0013	0.002275	0.0028	0.00045	-----
Níquel	0.0032	0.0036	0.0001	0.00015	0.00015	0.000225
Monel	0.001325	0.00155	0.000175	0.000125	0.000125	0.000175
Zinc	0.00505	0.00565	0.001575	0.00085	0.00085	0.0011
Acero	0.012	-----	-----	-----	-----	-----

5.8.3 Degradación de cobre y sus aleaciones en ácidos.

El cobre se emplea extensamente para el equipo industrial usado para manipular las soluciones ácidas. Existe una separación bastante definida entre los ácidos que pueden ser manejados por el cobre y los que no pueden. En general, las aleaciones de cobre se utilizan con éxito con ácidos no oxidantes, tales como CH₃COOH, H₂SO₄, HCL y H₃PO₄, siempre y cuando la concentración de agentes oxidantes sea baja, tales como oxígeno disuelto (aire) y férrico (Fe³⁺) o iones dicromato, es baja (Davis J.R. 2001).

Hablando en términos generales, una solución agitada o una en la que una corriente de aire ha sido burbujeada se aproxima a la saturación de aire y, por lo tanto, no es un medio ácido adecuado para el cobre. Ácidos que son agentes oxidantes en sí mismos, tales como HNO_3 , Sulfuroso (H_2SO_3). El H_2SO_4 caliente y concentrado, las soluciones de Fe^{3+} , los iones de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) y los iones permanganato (MnO_4^-), no pueden ser manipulados en un equipo de cobre o sus aleaciones (Davis J.R. 2001).

La acción corrosiva de un ácido no oxidante diluido (hasta un 1% de ácido) sobre el cobre es relativamente baja. Las tasas de corrosión son usualmente inferiores a 250 pm/año. Esto sólo es válido para ácidos oxidantes cuando la concentración no supera el 0.01%. A concentraciones de ácido tan bajas, la aireación tiene poco efecto tanto en ácidos oxidantes como en no oxidantes.

Los ácidos no oxidantes con aireación casi nula tienen prácticamente ningún efecto corrosivo. Las tasas en H_2SO_4 , HCL y CH_3COOH son menores de 4 pm/año en ausencia de aire.

Soluciones saturadas de aire en ácidos no oxidantes son fuertes en corrosión. Esta tasa es más alta para HCL . La corrosión real en cualquier ácido aireado depende de la concentración de ácido, temperatura y otros factores que son difíciles de clasificar. Excepto en soluciones muy diluidas, los ácidos oxidantes corroen rápidamente el cobre.

Excepto para HCL , los ácidos no oxidantes que contienen aire absorbido por contacto con la atmósfera son débilmente corrosivos. Las tasas generalmente oscilan entre 20-250 pm/año.

Es probable que las soluciones saturadas de aire de los ácidos no oxidantes sean fuertemente corrosivas. Esta tasa es más alta para HCL . La corrosión real en cualquier ácido aireado depende de la concentración de ácido, temperatura y otros factores que son difíciles de clasificar.

Excepto en soluciones muy diluidas, los ácidos oxidantes corroen rápidamente el cobre usualmente a velocidades superiores a 2,1 mm/año. La reacción es independiente de la aireación.

La tabla 5 muestra datos de corrosión de ensayos realizados bajo diversas condiciones, para el manejo de diferentes ácidos y soluciones ácidas. Debido a la variedad de factores que afectan a todas las reacciones químicas, los valores mostrados no pueden tomarse como absolutos y deben considerarse sólo como tendencias.

Tabla 5. Velocidades de corrosión del cobre en tres ácidos complejos (la temperatura y la aireación no se especifican) (Davis J.R. 2001)

Ácido	Velocidad de corrosión	
	g/m ² d	mm/año
32% HNO ₃	5700	240
HCL concentrado	18	0.75
17% H ₂ SO ₄	2	0.1

5.8.4 Degradación de cobre y sus aleaciones en ácido sulfúrico.

El cobre y las aleaciones de base de cobre no se utilizan para contener H₂SO₄ relativamente puro debido al efecto drástico de las condiciones. Los iones Cu²⁺ resultantes también causan una corrosión autocatalítica.

La velocidad de corrosión de C65500 (bronce de silicona al 3%) en H₂SO₄ indica que esta aleación puede usarse con soluciones de 3 a 70% de H₂SO₄ (en peso) a temperaturas de 25 a 70°C (75-160 °F) (Davis J.R. 2001).

El bronce de aluminio C61300 (forjado), así como C95200 y C95800 (fundido), se utilizan como contenedores de H_2SO_4 (10-20%), especialmente en ácidos de decapado de acero, debido a que estas aleaciones tienen una buena resistencia a la corrosión y altas propiedades mecánicas. En general, las aleaciones de cobre son bastante resistentes al medio ambiente, pero cuando están en contacto con el acero que está decapado están protegidas galvánicamente y a su vez aceleran la acción de limpieza del ácido sobre los aceros. Con el tiempo, las sales de hierro se cambian de Fe^{2+} a Fe^{3+} (oxidación) y hay un aumento de la corrosión. Por lo tanto, la filtración o eliminación de las sales es beneficiosa, además los tanques abiertos de cobre para este medio tendrán una tasa de corrosión más alta en la línea de nivel de líquido debido a una mayor concentración de oxígeno. El ácido clorhídrico añadido a H_2SO_4 aumenta en gran medida la velocidad de corrosión de las aleaciones de cobre en comparación con la de cualquiera de los ácidos individualmente.

El H_2SO_4 concentrado puede ser corrosivo a temperaturas elevadas debido a la descomposición del ácido ya la formación de sulfuros metálicos y dióxido de azufre, que causan picaduras localizadas. Las pruebas indican que las aleaciones de cobre pueden sufrir picaduras en 90 a 95% de H_2SO_4 a aproximadamente $50^\circ C$ ($122^\circ F$), en ácido 80% a aproximadamente $70^\circ C$ y en 60% a aproximadamente $100^\circ C$ ($212^\circ F$).

La tabla 6 muestra una relación de aleaciones base cobre a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico. Las letras E, G, F y P tienen el siguiente significado: E (excelente) resistente a la corrosión en casi todas las condiciones de servicio. G (bueno) se producirá algo de corrosión, pero satisfactorio, se puede esperar un servicio bajo todas las condiciones. F (regular) para este caso las velocidades de corrosión son más altas que para la clasificación G, pero el metal puede usarse si es necesario para un uso distinto de resistencia a la corrosión, los efectos de la corrosión se

pueden disminuir, por ejemplo, con recubrimientos o inhibidores. P (pobre) no se debe usar el material para contener la solución.

Debe evitarse el uso de latones de alto contenido de zinc con ácidos debido a la probabilidad de rápida degradación del material. Los bronce de cobre, de bajo contenido de zinc, los bronce de fósforo, los bronce de silicio, los bronce de aluminio y el níquel de cobre ofrecen una buena resistencia a la corrosión para el H₂SO₄ caliente y la corrosión por el H₂S₂ concentrado. Las concentraciones intermedias de H₂SO₄ son a veces más corrosivas para las aleaciones de cobre que ácido concentrado o diluido.

Tabla 6. Corrosión de aleaciones base cobre en ácido sulfúrico. (Davis J.R. 2001)

Medio corrosivo	Cobre	Latón bajo Zinc	Latón alto Zinc	Latón especial	Bronces de Fósforo	Bronces de Aluminio	Bronces de silicio	Cuproníquel
Ácido sulfúrico 80-95%	G	G	P	F	G	G	G	G
Ácido sulfúrico 40-80%	F	F	F	P	F	F	F	F
Ácido sulfúrico 40%	G	G	P	F	G	G	G	G
Ácido sulfuroso	G	G	P	G	G	G	G	F
Agua-ácido de mina	F	F	P	F	G	F	F	P
Agua potable	E	E	G	E	E	E	E	E

6. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

A continuación, se muestran 9 sistemas desarrollados para determinar el efecto que presentan las bacterias sobre diversas chatarras de cobre (alambre de cobre, latón y bronce), el efecto de un medio ácido y un medio ácido más medio nutriente, siendo estos dos los medios testigos.

Tabla 7. Sistemas experimentales de biolixiviación de chatarras de cobre

	Chatarra base cobre	Vol MKM, mL	Vol inóculo, mL	V total (+H ₂ O), mL	pH (H ₂ SO ₄)
Sistemas de biolixiviación	Cu alambre	100	50	200	2.0
	Latón				
	Bronce				
Testigo medio MKM + ácido (H ₂ SO ₄)	Cu alambre	100	0	200	2.0
	Latón				
	Bronce				
Testigo medio ácido	Cu alambre	0	0	200	2.0
	Latón				
	Bronce				
Reactor	Varias	250	125	2360	1.0

6.1 Muestras.

Chatarras base cobre.

- Alambre de cobre no recubierto (chatarra de primera).
- Chatarra de latón.
- Chatarra de bronce.
- Tubería y conectores de cobre.
- Arete de bronce.
- Piezas de cobre sinterizado.

Cepa bacteriana (mesófilas).

6.2 Reactivos.

H₂SO₄ (Ácido sulfúrico). CONQUIMEX.

(NH₄)₂SO₄ (Sulfato de amonio). J. T. Baker.

MgSO₄.7H₂O (Sulfato de magnesio heptahidratado). J. T. Baker.

K₂HPO₄ (Fosfato monoácido de potasio). J. T. Baker.

NH₄OH (Hidróxido de amonio). CONQUIMEX.

Agua destilada.

Acetona.

6.3 Materiales.

Matraces Erlenmeyer 250 mL. Pyrex.

Electrodo combinado para medir potencial redox con referencia interna de Ag/AgCL.

Electrodo combinado para medir pH con referencia interna de Ag/AgCL.

Reactor tipo airlift.

Vaso de precipitados 50 y 100 mL Pyrex.

Piceta.

Pipeta Pasteur.

Espátula.

Recipiente de vidrio de 1L.

Papel secante.

Desengrasante W40.

6.4 Equipos.

Microscopio biológico marca Leica, modelo DME.

Espectrofotómetro UV-Visible marca GBC, modelo Cintra 5.

Potenciómetro marca Cole-Parmer, modelo 05669-20.

Balanza analítica marca Mettler modelo AE 240.

Balanza de precisión Sartorius BP 310P.

Microscopio estereográfico Nikon SMZ-2T.

Fuente de poder marca Equimarti modelo FP-1510Q.

Generador de barrido marca Electroquímica Vimar modelo GB-02.

Potenciostato/galvanostato marca Electroquímica Vimar modelo PG.2EV

MEB (microscopio electrónico de barrido).

6.5 Metodología experimental.

6.5.1 Medición de parámetros físico-químicos.

Para seguir la evolución de los sistemas de biolixiviación, se realizaron mediciones periódicas de pH y potencial óxido-reducción (E, mV) de los 9 sistemas y en el reactor tipo airlift, utilizando un potenciómetro y electrodos combinados para medir pH y potencial, ambos con sistema de referencia de Ag/AgCL (207 mV vs ENH a 25°C). Los valores de pH en los sistemas de biolixiviación fueron ajustados inicialmente a valores de pH=2 con H₂SO₄.

6.5.1.1 Conteo bacterial.

El seguimiento del crecimiento de la población bacteriana se realizó cuantificando la concentración celular directamente en las muestras de sobrenadante de los 3 sistemas de biolixiviación y en el reactor, mediante el conteo de células al microscopio óptico en una cámara de conteo Neubauer.

6.5.1.2 Medición de concentración de cobre en solución.

La concentración de Cu^{2+} en solución se determinó a 600nm en medio hidróxido de amonio, en un espectrofotómetro de doble haz.

6.5.1.3 Preparación de medio MKM.

Las bacterias requieren de algunos elementos químicos para su crecimiento poblacional, los más importantes son el nitrógeno, magnesio y fósforo, necesarios para su metabolismo y para la fijación de CO_2 .

El medio Kelly modificado contiene sulfato de magnesio, fosfato monoácido de potasio y sulfato de amonio.

6.5.2 Biolixiviación de varias chatarras base cobre en matraz.

6.5.2.1 Preparación de sistemas.

La tabla 7 muestra los volúmenes agregados de MKM, inóculo y agua agregadas a los sistemas de estudio. Las figuras 15, 16 y 17 muestran la preparación de los sistemas de biolixiviación y los correspondientes sistemas testigo para cada una de las chatarras base cobre, así como, la morfología de la chatarra inicial.

La figura 19 (pág.67) muestra la variedad y masa de las chatarras base cobre introducidas en el reactor en la figura 19 en donde se encuentran piezas de latón, piezas de bronce, cobre sinterizado, alambre de cobre de primera, alambre de cobre recubierto con barniz y tubería de cobre. Las chatarras de cobre tuvieron un tratamiento previo al introducirse al reactor limpiándolas de las suciedades, todas fueron desengrasadas,

lavadas con agua y jabón con un decapado con H_2SO_4 al 10% y una limpieza con acetona.

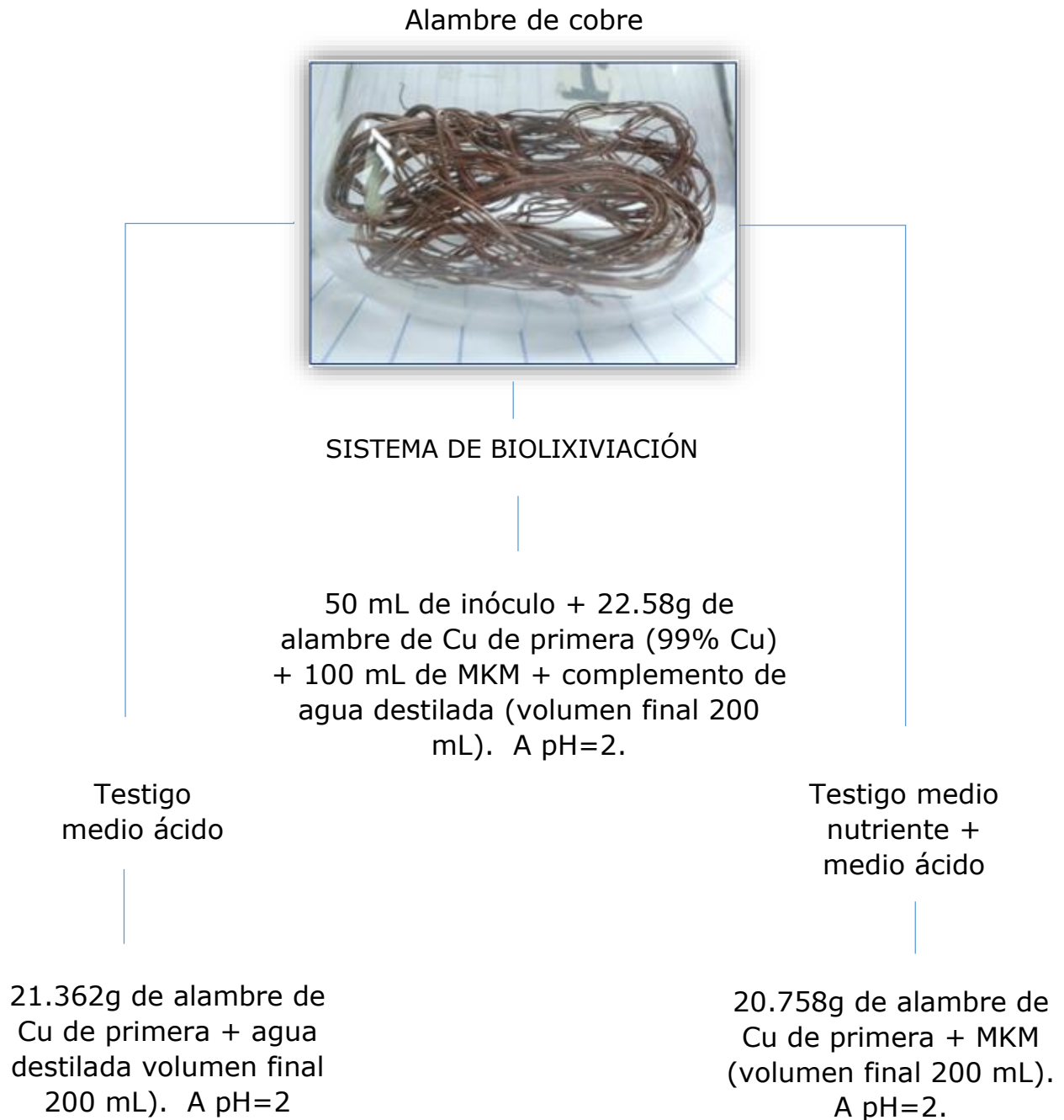
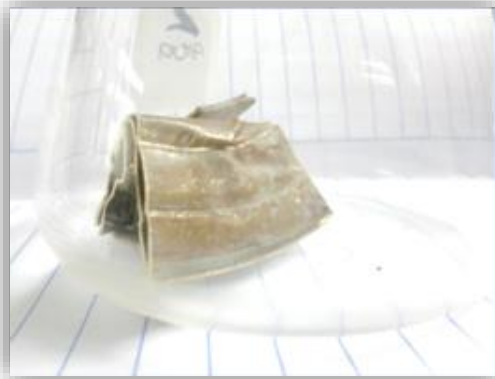


Figura 15. Sistemas de biolixiviación y testigo para la chatarra de alambre de cobre

Latón



SISTEMA DE BIOLIXIVIACIÓN

50 mL de inóculo + 20.634g de chatarra de latón (63% Cu) + 100 mL de MKM + complemento de agua destilada (volumen final 200 mL). A pH=2.

Testigo medio ácido

22.308 g chatarra de latón + agua destilada (volumen final 200 mL). A pH=2.

Testigo medio nutriente + medio ácido

20.993 g chatarra de latón + MKM (volumen final 200 mL). A pH=2.

Figura 16. Sistemas de biolixiviación y testigo para la chatarra de latón

Bronce



SISTEMA DE BIOLIXIVIACIÓN

50 mL de inóculo + 24.772g de chatarra de bronce (89% Cu) + 100 mL de MKM + complemento de agua destilada (volumen final 200 mL). A pH=2.

Testigo medio ácido

20.534 g de bronce+ MKM (volumen final 200 mL). A pH=2.

Testigo medio nutriente + medio ácido

20.777 g de bronce+ agua destilada (volumen final 200 mL). A pH=2.

Figura 17. Sistemas de biolixiviación y testigo para la chatarra de bronce.

6.5.2.2 Medición de parámetros de biolixiviación.

A continuación, se muestra el diagrama de monitoreo de parámetros para los sistemas de biolixiviación y testigos.

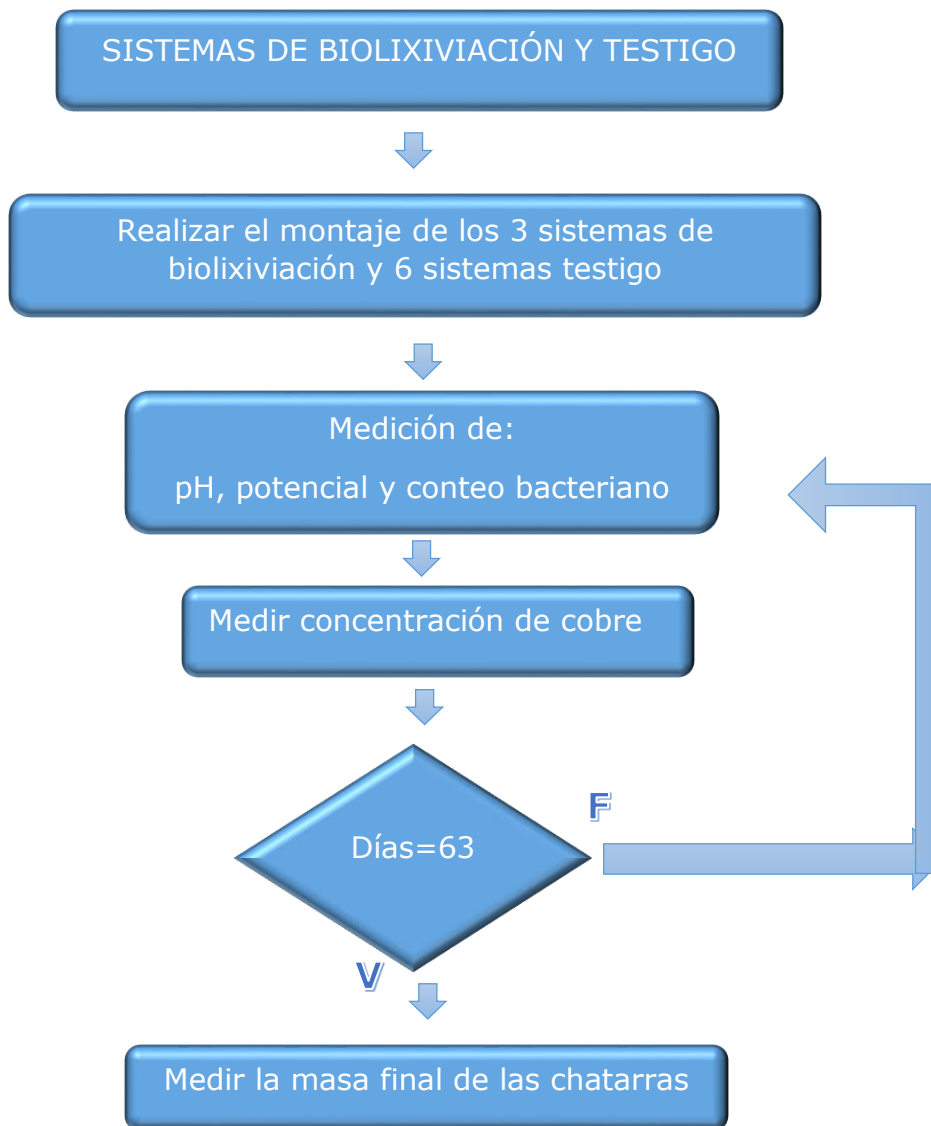


Figura 18 diagrama de monitoreo de parámetros para los sistemas de biolixiviación y testigos.

6.5.2.3 biolixiviación de chatarras base cobre en reactor tipo airlift.

6.5.2.4 Preparación del reactor.

La figura 19 muestra las masas iniciales y las diferentes chatarras base cobre las cuales se introdujeron en el reactor

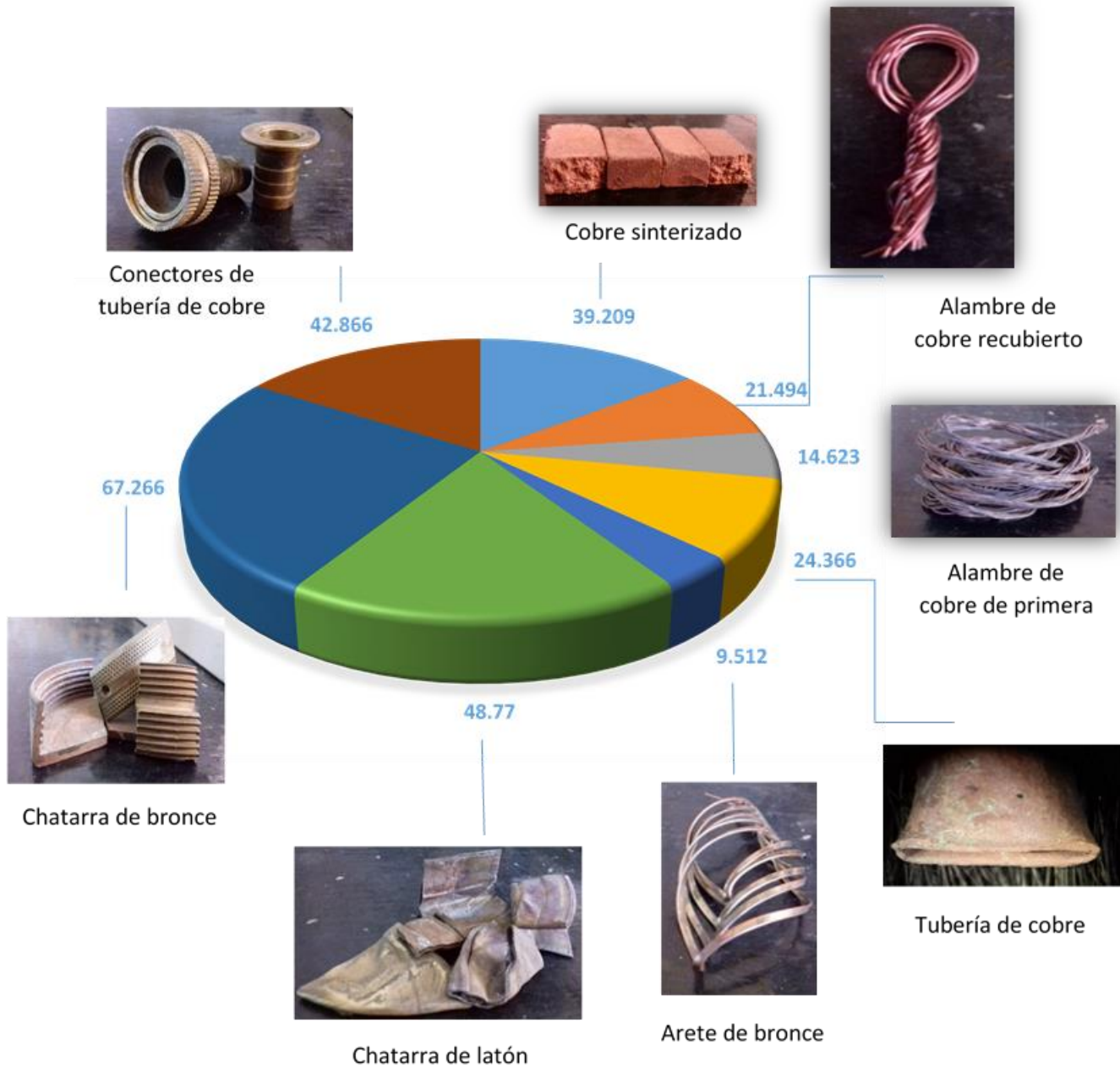


Figura 19. Chatarras iniciales en el reactor.

6.5.2.5 Medición de parámetros en el reactor.

A continuación, se muestra el diagrama de monitoreo de parámetros para el reactor.

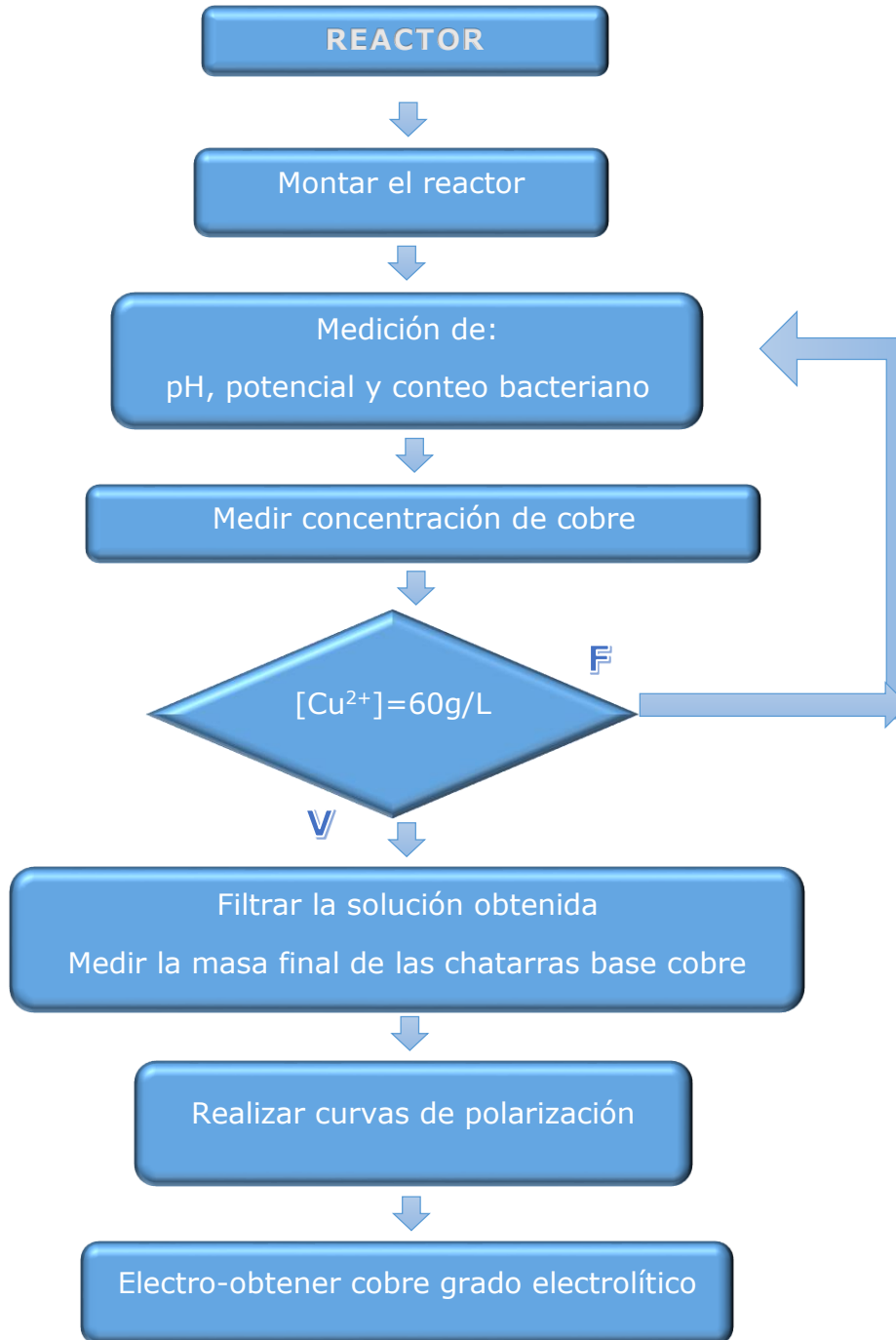


Figura 20 diagrama de monitoreo de parámetros para el reactor.

6.5.2.6 Solución de sulfato de cobre obtenida en el reactor.

Al término de la experimentación en el reactor, en la solución de sulfato de cobre obtenida se midió la concentración de cobre y se proseguirá al trazo de las curvas de polarización y electro-obtención.

6.5.2.7 Trazo de curvas de polarización.

Para realizar las curvas de polarización, se empleó una celda con un ánodo de plomo y un cátodo del metal de interés (placa de Cu y placa de Zn, 1cm^2) en una solución del metal del ion el cual se requiere depositar. Se grafica en el eje de las abscisas el logaritmo del valor absoluto de la densidad de corriente y en el de las ordenadas el valor del potencial E , a una velocidad de barrido de 10 mV/s .

6.5.2.8 Electro-obtención de cobre.

Para realizar el proceso se utiliza corriente eléctrica generada por una fuente de poder para reducir sobre la superficie del cátodo los cationes Cu^{2+} contenidos en una solución acuosa, generando el depósito de cobre metálico empleando como electrodos una placa de acero inoxidable como ánodo y un cilindro de plomo como cátodo.

7. RESULTADOS.

7.1 Biolixiviación de varias chatarras base cobre en matraz.

7.2 Medición de parámetros de biolixiviación.

7.2.1 Evolución de pH.

La figura 21 muestra los resultados de evolución del pH de los sistemas de biolixiviación.

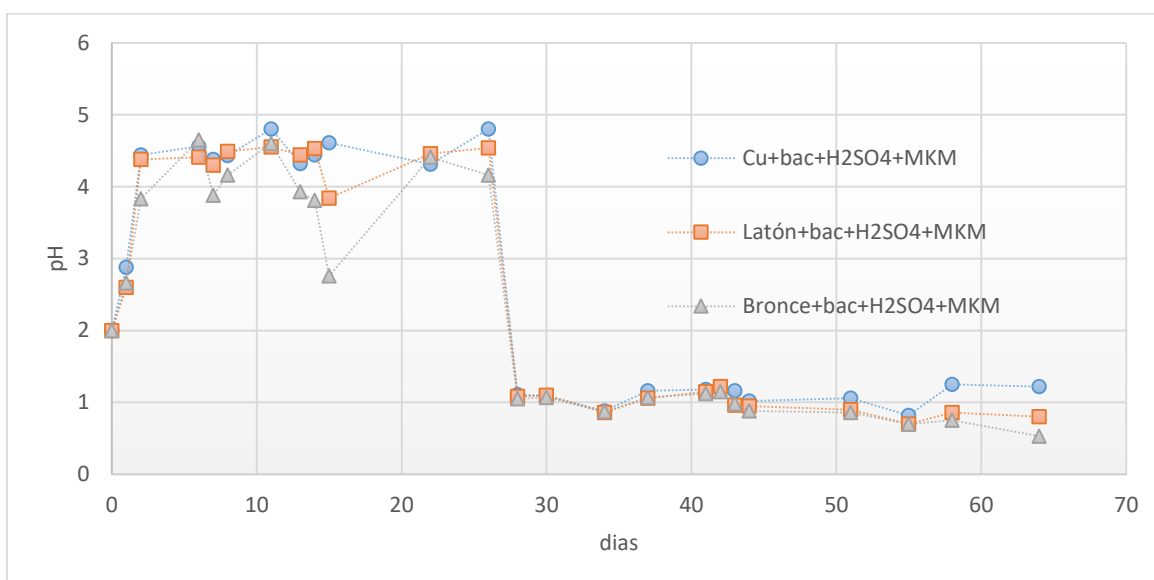


Figura 21. Evolución del pH de los sistemas de biolixiviación.

Las 3 curvas de evolución de pH de los sistemas de biolixiviación comenzaron la experimentación con un valor de pH=1, en días posteriores la solución se alcalinizó hasta alcanzar valores de pH cercanos a 4.5, posterior al día 28 los valores de pH en las tres curvas aumentaron la concentración de H^+ con valores de pH cercanos a 1.

Las bacterias aprovechan la difusión de oxígeno en la solución favoreciendo la formación de una capa pasivante en la superficie de las

chatarras base cobre. Para que lo anterior ocurra se requiere una reacción de óxido-reducción, en los sistemas se llevó a cabo la oxidación de los metales cobre, latón (cobre y zinc) y bronce (cobre y estaño) con la formación de los cationes Cu^{2+} , Zn^{2+} y Sn^{4+} , la reacción complementaria de reducción para el cobre es a partir de O_2 formándose O^{2-} y la reacción complementaria de reducción para la oxidación de los metales cinc y estaño es la producción de H_2 a partir de H^+ . El O^{2-} con los cationes H^+ formaron H_2O . Los productos formados H_2O y H_2 a través de las reacciones de reducción antes mente mencionadas, disminuyen la concentración de H^+ en solución provocando un aumento en la alcalinidad de los sistemas de biolixiviación.

Después del día 28 la población bacteriana comenzó su adaptación al medio de biolixiviación, lo que explica la acidificación en el medio a un pH alrededor de 1, las bacterias producen ácidos orgánicos (láctico, acético, cítrico y succínico (Davis J.R. 2001)) con los cuales regulan el pH del medio. El pH = 1 es el óptimo para las bacterias, las cuales estabilizan el pH en los sistemas de biolixiviación.

La figura 22. muestra los resultados de evolución del pH de los sistemas testigo.

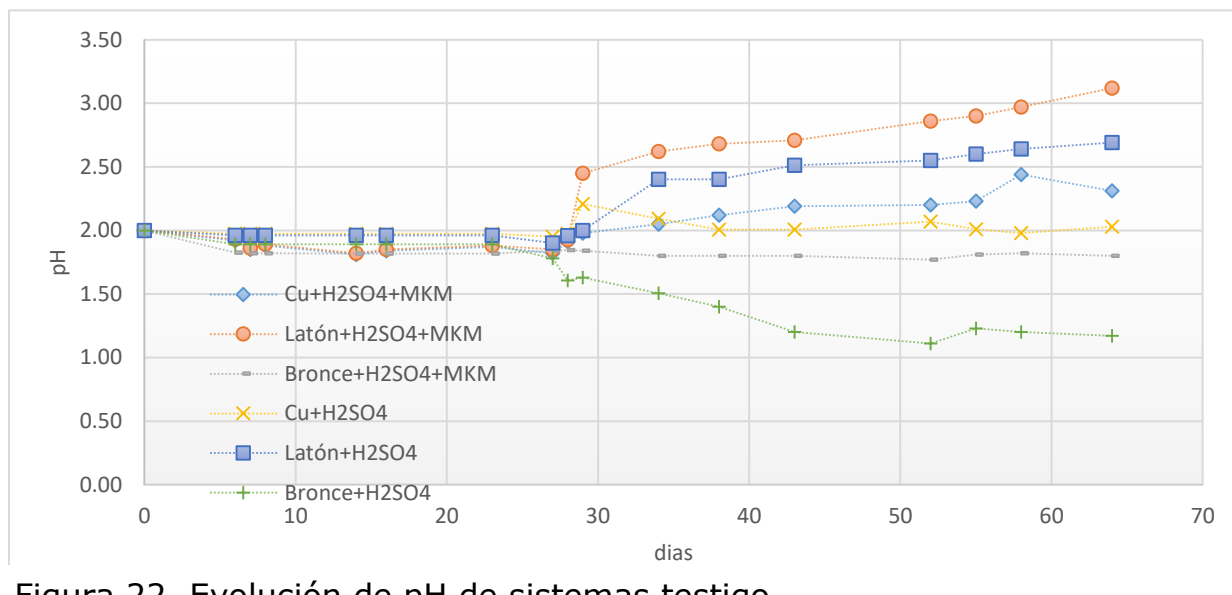


Figura 22. Evolución de pH de sistemas testigo.

El sistema testigo de chatarra de hilo de cobre en medio ácido mantuvo los valores de pH inicial a lo largo de la experimentación, es decir, no se presentó consumo o liberación de ion hidronio.

En los sistemas testigo de alambre de cobre los cuales contenía MKM y MKM en medio ácido, se observa que la alcalinidad se debió al oxígeno disuelto en la solución, este difundió a la superficie del metal generando una reacción de oxidación del cobre metálico produciendo una capa pasivante de óxido de cobre en la superficie de la chatarra a partir del día 28.

En el diagrama de Pourbaix para el cobre (anexo 1) se observa que a pH=2 la línea de equilibrio entre las especies Cu-Cu²⁺ se encuentra por debajo de la línea de equilibrio del agua O₂/H₂O, indicando termodinámicamente que se llevará a cabo una reacción óxido-reducción, oxidando al cobre metálico a cobre iónico, llevándolo a solución y reduciendo el oxígeno en agua.

En la reacción redox (ecuación 9) los electrones liberados de la oxidación del metal son empleados en la producción de agua mediante la reducción del oxígeno, la disminución de la concentración de H^+ en solución aumenta la alcalinidad de la solución en los dos sistemas testigo con chatarra de cobre.



Los dos sistemas testigo con presencia de chatarra de latón sufrieron una alcalinización mayor en comparación a los otros dos sistemas testigo de bronce y alambre de cobre. El zinc de la aleación en el latón reacciona con el ion hidronio, oxidándose el cinc y reduciendo el ion hidronio a hidrógeno gaseoso ecuación 10.



La reacción de oxidación de zinc genera electrones los cuales son empleados en la producción de hidrógeno gaseoso, aunado a la producción de agua debido a la oxidación de cobre mostrado en la ecuación 10. La combinación de la oxidación de los dos metales requiere de un importante consumo del ion hidronio por lo que disminuye su concentración en la solución y se alcaliniza el medio.

En los diagramas de Pourbaix del zinc y del cobre se observa que la línea de equilibrio Zn-Zn²⁺ se encuentra con valores de potencial inferior con respecto a los valores de potencial que la línea de equilibrio entre Cu-Cu²⁺ teniendo el equilibrio de cinc una menor energía libre de Gibbs promoviendo una oxidación selectiva, siendo el óxido de cinc el más estable termodinámicamente siendo el primer óxido en formarse, seguido del óxido de cobre.

La superficie de las chatarras de bronce en la solución presenta una capa pasivante formada por el óxido de estaño (ecuación 11) mejorando las propiedades anticorrosivas de la chatarra de bronce.



El óxido de estaño SnO_2 tiene propiedades ácidas (teoría ácido-base de Lewis) al presentarse el estaño con un estado de oxidación Sn^{4+} se hidroliza formando el ácido estánnico (ecuación 12) modificando los valores de pH de los sistemas testigos a partir del día 28.



Las tres chatarras de cobre (alambre de cobre, latón y bronce) de los sistemas testigo en los medios MKM + H_2SO_4 presentan pH más alcalinos comparados a sus homólogos sistemas testigo en medio ácido, esta alcalinidad se debe a los iones presentes en el MKM, el SO_4^{2-} y HPO_4^{2-} los cuales tienen un carácter básico explicado con la teoría ácido-base de Lewis, mientras los iones K^+ y Mg^{2+} presentan un carácter neutro, no afectando los valores de pH.

7.2.2 Evolución del potencial (E, mV).

La figura 23 muestra los resultados de evolución del potencial de los sistemas de biolixiviación.

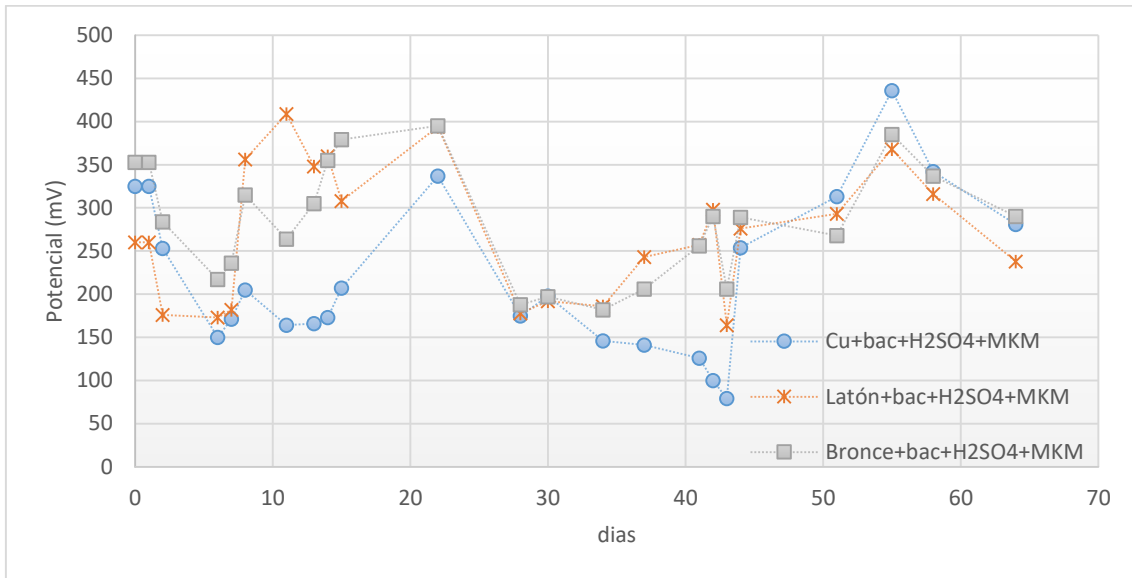


Figura 23. Evolución del potencial de los sistemas de biolixiviación.

En los tres sistemas de biolixiviación los primeros días se observó una disminución en los valores de potencial indicando un proceso de reducción. El oxígeno disuelto en las soluciones fue empleado por las bacterias, formando en el alambre de cobre óxido de cobre, en el latón óxido de zinc y óxido de cobre y en el bronce óxido de estaño y óxido de cobre. El óxido de cobre y el óxido de zinc son solubles a pH ácidos. Los valores de potencial aumentan indicando un sistema con mayor oxidación ésto se observa con la disolución de cationes Cu^{2+} y Zn^{2+} (anexo 1 diagrama de Pourbaix) de acuerdo a la chatarra en el sistema.

Al desaparecer de las chatarras base cobre la capa pasivante generada anteriormente y mantenerse éstas en contacto en un ambiente ácido, se comenzará a generar de nuevo la capa pasivante sobre la superficie de las chatarras. Del día 28 al 43, se observa una disminución en los valores de potencial, seguida nuevamente de la disolución de los óxidos formados reflejado por el aumento en los valores de potencial en los días 44 a 64. La tendencia de los valores de potencial en los sistemas de biolixiviación

indicando un ciclo de formación de una capa pasivante-disolución de óxidos, catalizado por la presencia de bacterias.

La figura 24 muestra los resultados de evolución del potencial de los sistemas testigo.

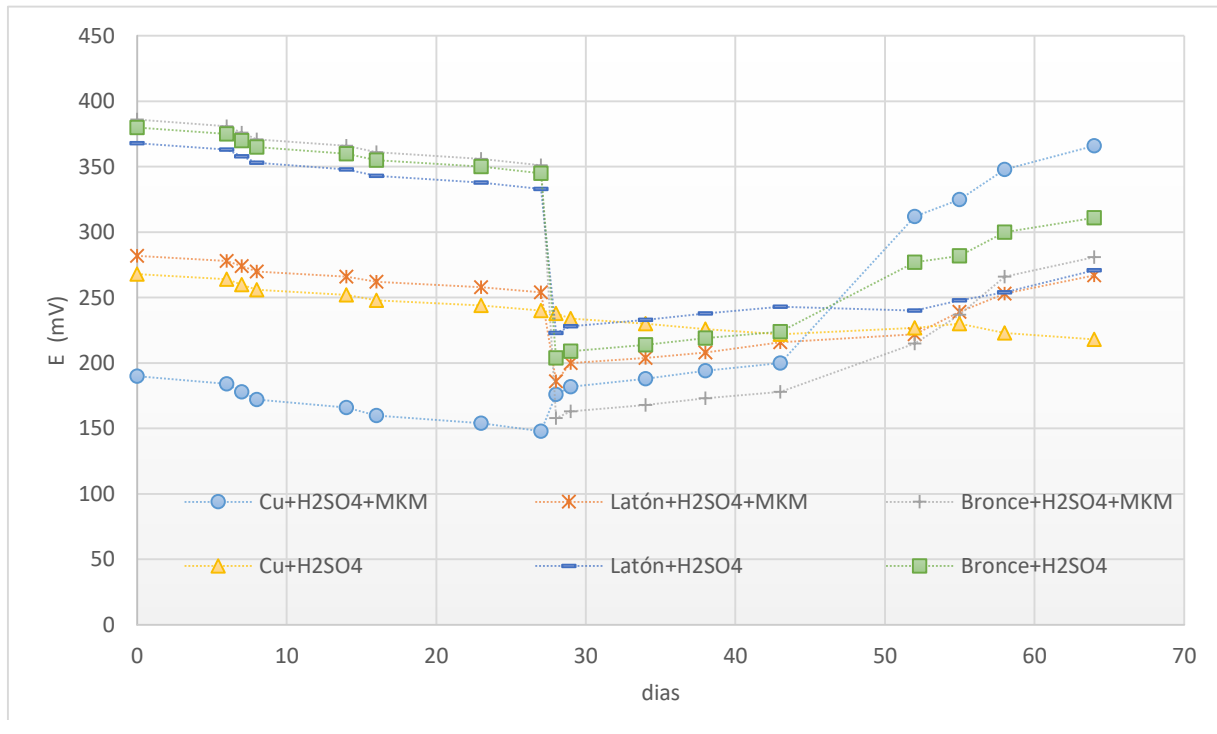


Figura 24. Evolución del potencial de los sistemas testigo.

Los sistemas testigo de alambre de cobre presentan inicialmente los valores de potencial más bajo. En el diagrama de Pourbaix del cobre (anexo 1) se observa que el potencial en los sistemas testigo está muy cerca de la línea de equilibrio Cu-Cu^{2+} ($E^\circ=163 \text{ mV}$) ubicándolos en una zona corrosiva indicando el comienzo de la reacción de oxidación del cobre (ecuación 9).

El potencial de los sistemas testigo con latón inicia con un valor de potencial mayor que los sistemas de alambre de cobre debido a la

presencia del zinc en la aleación. La reacción de equilibrio de Zn-Zn^{2+} tiene una menor energía libre de Gibbs de acuerdo al diagrama de Pourbaix del zinc (anexo 1) comparando con el equilibrio del Cu-Cu^{2+} por lo que se genera con mayor facilidad la oxidación de zinc en el latón obteniendo valores de potencial más altos con respecto a los obtenidos en la chatarra de cobre, llevándose a cabo la oxidación del zinc y del cobre en la superficie de la chatarra de latón.

Comparando los valores de potencial de los sistemas testigo de chatarra de bronce obtenidos, con el diagrama de Pourbaix de estaño (anexo 1), se observa que éstos se encuentran en la zona pasivante donde se forma el SnO_2 dado que el estaño se encuentra en su máximo estado de oxidación (Sn^{4+}) por tal razón, los sistemas testigo con chatarra de bronce presentan los valores más altos de potencial, seguidos por los sistemas de latón y en último lugar los de cobre.

Los seis sistemas testigo presentaron un comportamiento similar mostrando una ligera pendiente negativa hasta el día 27, la disminución de los valores de potencial indica disminución de oxígeno en solución y la formación de capas pasivantes en la superficie de la chatarra pudiendo estar formada de óxido de cobre, óxido de zinc u óxido de estaño de acuerdo a la composición química de cada una de las chatarras base cobre utilizadas. Posteriormente al día 28 se observa un aumento en los valores de potencial de los seis sistemas debido a la disolución de sus respectivos óxidos ó capas pasivantes, obteniendo sistemas cada vez más oxidados, con potenciales mayores.

7.2.3 Conteo poblacional de bacterias.

La figura 25 muestra los resultados de conteo poblacional de los sistemas de biolixiviación.

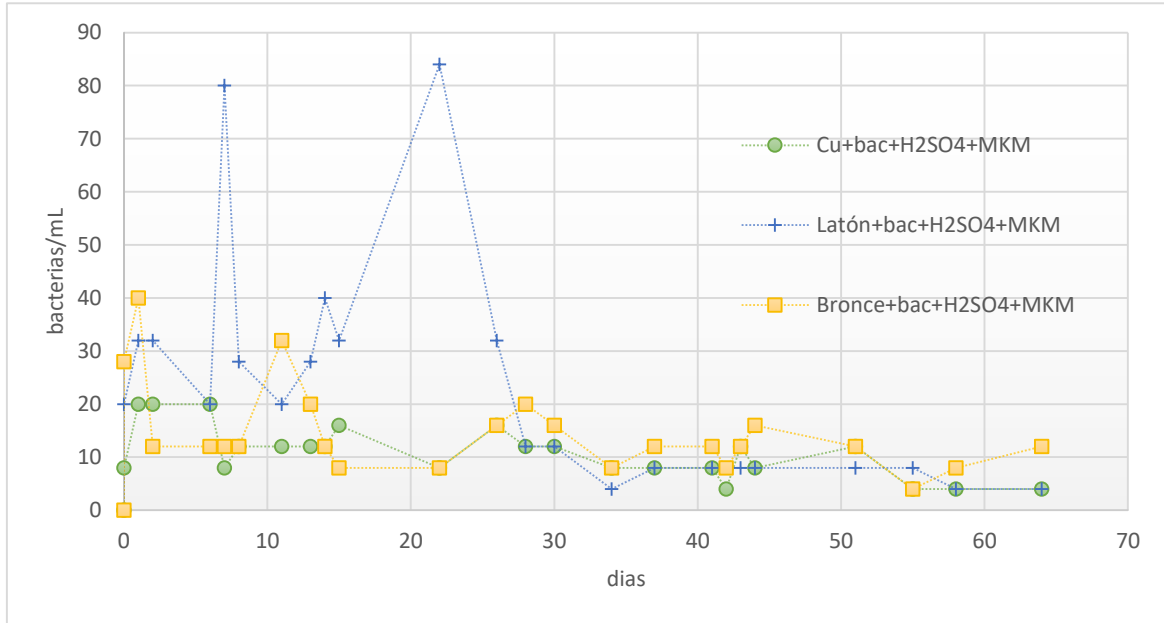


Figura 25. Conteo poblacional de los sistemas de biolixiviación.

El valor del conteo poblacional de bacterias se encuentra en un rango de 10-30 bacterias por mililitro en los tres sistemas estudiados. En los días 7 y 22 en el sistema con presencia de chatarra de latón se observa un aumento considerable en la población bacteriana, debido al contenido de zinc en el latón, el zinc es empleado por las bacterias como un nutriente, favoreciendo el crecimiento poblacional. Al disminuir el zinc en la chatarra debido del consumo de este por las bacterias al degradar la chatarra, la población bacteriana se redujo considerablemente, debido a la falta de nutrientes necesarios para mantener con vida a la población.

La cantidad de bacterias cuantificada en solución es menor comparada con mediciones normales de biolixiviación de menas de cobre con valores máximos de 1.2×10^9 bac/mL en el día 36 (Rivera Santillan R.E.(2000)).

El cobre metálico es empleado en hospitales debido a su propiedad bactericida, promoviendo zonas con asepsia. Esta propiedad explica la baja población bacteriana obtenida en los sistemas de biolixiviación de chatarras estudiadas.

7.2.4 Concentración de cobre disuelto.

La figura 26 muestra los resultados de concentración de cobre de los sistemas de biolixiviación.

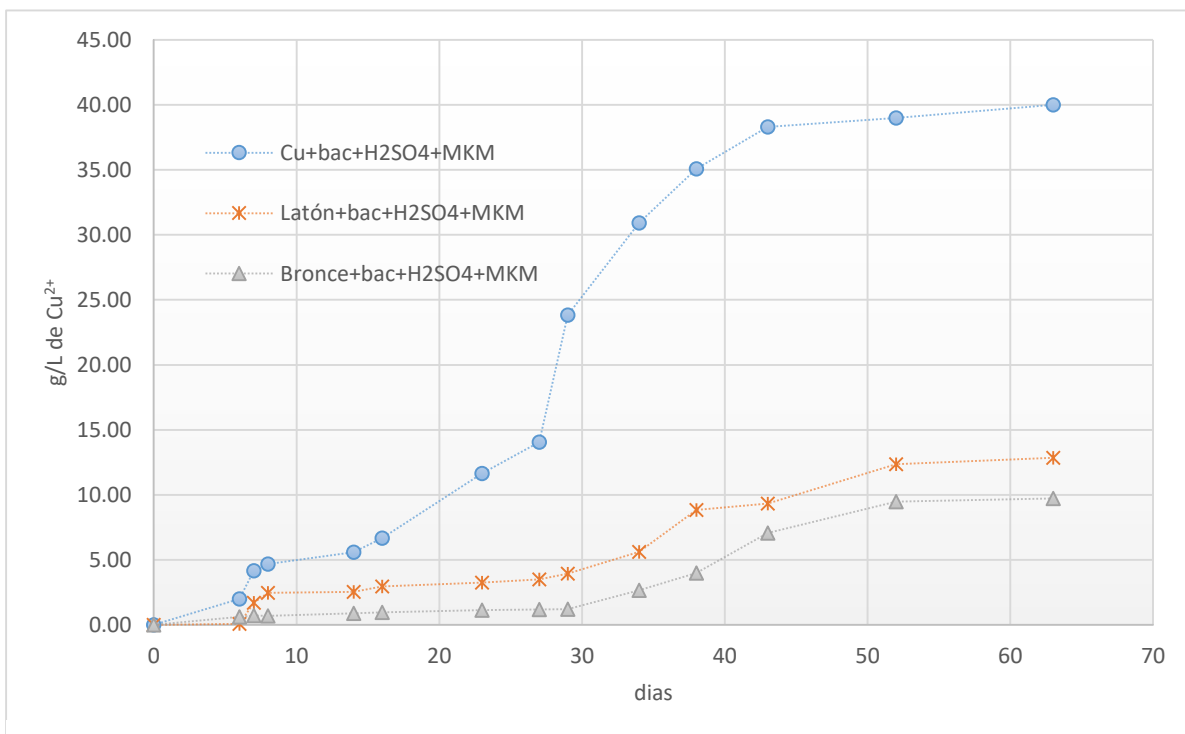


Figura 26. Concentración de cobre de los sistemas de biolixiviación.

Del día cero al día 27 se tuvo el periodo de adaptación de las bacterias. A partir del día 27 se observó un incremento en la concentración de cobre. En la figura 21(pág.70) de evolución del pH de sistemas de biolixiviación se observa al día 27 la acidificación del medio siendo este día el fin de adaptación de la cepa bacteriana. En la figura 23(pág.75) de potencial de sistemas de biolixiviación en el día 27 se tiene una transición entre la

oxidación del metal y la reducción en el medio, la disminución de potencial de la solución nos indica la formación de la capa de óxidos pasivante en el sistema de biolixiviación los cuales se disuelven aumentando la concentración de Cu^{2+} . Las bacterias, a partir del día 27 promueven una rápida disolución de las chatarras base cobre.

El sistema de biolixiviación con chatarra de alambre de cobre, tuvo una velocidad de disolución más rápida en comparación a los otros dos sistemas. La concentración de cobre en el sistema de biolixiviación con alambre de cobre se vio favorecida por tener la mayor área de contacto con la solución, obteniendo por ende una mayor área de contacto en la cual se podían adherir las bacterias y formar los biofilm, para alcanzar una mayor concentración de cobre iónico en la solución obteniendo la mayor concentración de cobre en solución de 40 g/L. El bronce al ser la chatarra de cobre con una capa pasivante estable en medio ácido, es la chatarra la cual obtuvo la menor concentración de cobre en solución 9 g/L al finalizar la experimentación.

Concentración de cobre disuelto en los sistemas testigos.

La figura 27 muestra los resultados de concentración de cobre en los sistemas testigo.

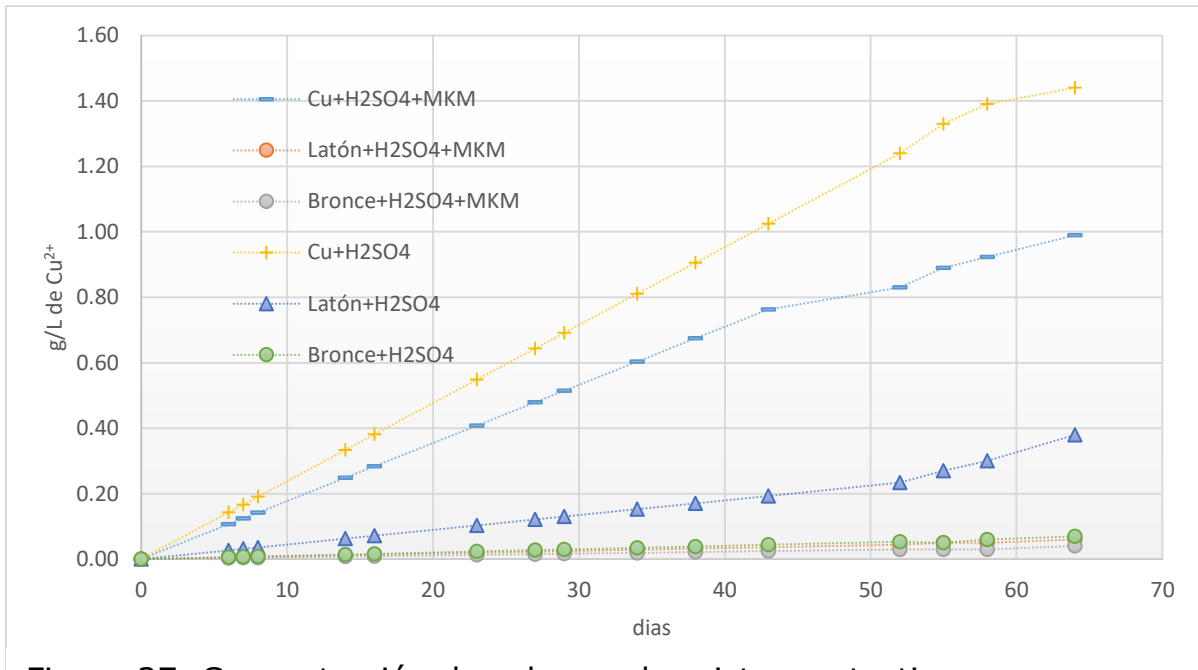


Figura 27. Concentración de cobre en los sistemas testigo.

De la regresión lineal de los resultados de disolución de cobre obtenidas para cada sistema testigo para determinar los tiempos para obtener una concentración de cobre 40 g/L de Cu^{2+} en solución.

Chatarras base cobre testigo en medios MKM más ácido (H_2SO_4)

Alambre de cobre

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.0158 * \text{días} + 0.0309 \quad R^2 = 0.9918 \quad \text{ecuación 13}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 40 \text{ g/L} \quad \text{días} = 2529.68 \quad \text{años} = \mathbf{6.9}$$

Latón

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.0009 * \text{días} - 0.0007 \quad R^2 = 0.9958 \quad \text{ecuación 14}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 40 \text{ g/L} \quad \text{días} = 44445.22 \quad \text{años} = \mathbf{121.76}$$

Bronce

$$[Cu^{2+}] = 0.0006 * \text{días} - 0.00007 \quad R^2 = 0.9886 \quad \text{ecuación 15}$$

$$[Cu^{2+}] = 40 \text{ g/L} \quad \text{días} = 66666.78 \quad \mathbf{años = 182.64}$$

Chatarras base cobre testigos en medios ácidos

Alambre de cobre

$$[Cu^{2+}] = 0.0235 * \text{días} + 0.0069 \quad R^2 = 0.9981 \quad \text{ecuación 16}$$

$$[Cu^{2+}] = 40 \text{ g/L} \quad \text{días} = 1701 \quad \mathbf{años = 4.66}$$

Latón

$$[Cu^{2+}] = 0.0053 * \text{días} - 0.0133 \quad R^2 = 0.9702 \quad \text{ecuación 17}$$

$$[Cu^{2+}] = 40 \text{ g/L} \quad \text{días} = 7549.67 \quad \mathbf{años = 20.68}$$

Bronce

$$[Cu^{2+}] = 0.001 * \text{días} - 0.0002 \quad R^2 = 0.991 \quad \text{ecuación 18}$$

$$[Cu^{2+}] = 40 \text{ g/L} \quad \text{días} = 40000 \quad \mathbf{años = 109.58}$$

El estudio de dos sistemas testigo para cada chatarra de cobre empleada dará un indicador de la lixiviación ocurrida por ataque químico, realizado por el H⁺ en solución en el primer testigo y la combinación de éste con los iones del medio nutriente para el segundo testigo.

Los sistemas que contenían la chatarra de alambre de cobre tuvieron la mayor concentración de Cu^{2+} en solución, con una concentración de 1.44 g/L de Cu^{2+} para el sistema en medio ácido y 0.99 g/L de Cu^{2+} para el sistema en presencia del medio MKM con ácido, las dos concentraciones obtenidas en un tiempo de 63 días.

La concentración de cobre en solución para el sistema testigo en medio ácido con chatarra de latón fue de 0.38 g/L de Cu^{2+} al término de los 63 días de experimentación y 0.06 g/L de Cu para el sistema testigo el cual se encontraba en medio MKM con ácido. Los sistemas testigo los cuales contenían chatarra de latón tuvieron una concentración menor de cobre en comparación a los sistemas testigo con alambre de cobre, al ser el latón una aleación de Cu-Zn y tener una menor energía de Gibbs la lixiviación por la oxidación de zinc se llevará a cabo primero, obteniendo por tanto una menor lixiviación de cobre en las chatarras de latón en comparación a la chatarra de alambre de cobre.

El bronce es la chatarra base cobre más estable en medio ácido y medio MKM con ácido, la formación de la capa pasiva de SnO_2 en la superficie de la chatarra le da al bronce las propiedades anticorrosivas, obteniendo así los rendimientos en las lixivitaciones de cobre más bajos para los sistemas testigo con una concentración de 0.04 y 0.07 g/L de Cu^{2+} en solución, al término de la experimentación de 63 días, siendo el sistema de bronce en medio ácido el que alcanzó la mayor lixiviación de cobre de los dos sistemas testigo de bronce.

De los 6 sistemas testigo, los tres sistemas conteniendo las chatarras base cobre en medio ácido presentaron las mayores extracciones de cobre comparando cada una con su homóloga en medio MKM con ácido observadas en la figura 27. Los cálculos realizados con las ecuaciones obtenidas mediante regresión lineal nos ayudan a hacer una estimación

del tiempo requerido para obtener una concentración de 40 g/L de Cu^{2+} en solución, dando como resultados periodos de 4.66 años y 6.9 años para las chatarras de alambre de cobre, mientras que para las chatarras de latón 20.68 años y 121.76 años, en el caso de la chatarra de bronce 109.58 y 182.64 años. Siendo la chatarra de bronce la que posee las mejores propiedades anticorrosivas seguida por la chatarra de latón y cobre para los sistemas testigos.

Las chatarras de cobre en medio ácido presentan una mayor lixiviación de cobre, viéndose reflejado por concentraciones de cobre en solución más altas comparadas con sus homólogas chatarras en sistemas testigo en solución MKM más ácida. Los dos compuestos empleados para la preparación del medio MKM fungen como inhibidores, el sulfato de magnesio (MgSO_4) actúa sobre la superficie de las chatarras base cobre disminuyendo la corrosión mediante la formación de una capa o película de alta resistencia eléctrica la cual funciona como una barrera para la corriente de corrosión y el fosfato mono ácido de potasio (K_2HPO_4) actúa como inhibidor anódico formando el compuesto prácticamente insoluble en agua fosfato de cobre ($\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$) en la superficie de las chatarras base cobre con una constante de solubilidad $K_s = 1.4 \times 10^{-37}$.

Concentración de cobre (g/L) de sistemas de biolixiviación y sistemas testigo

La figura 28 muestra los resultados de concentración de cobre en los sistemas testigo y sistemas de biolixiviación.

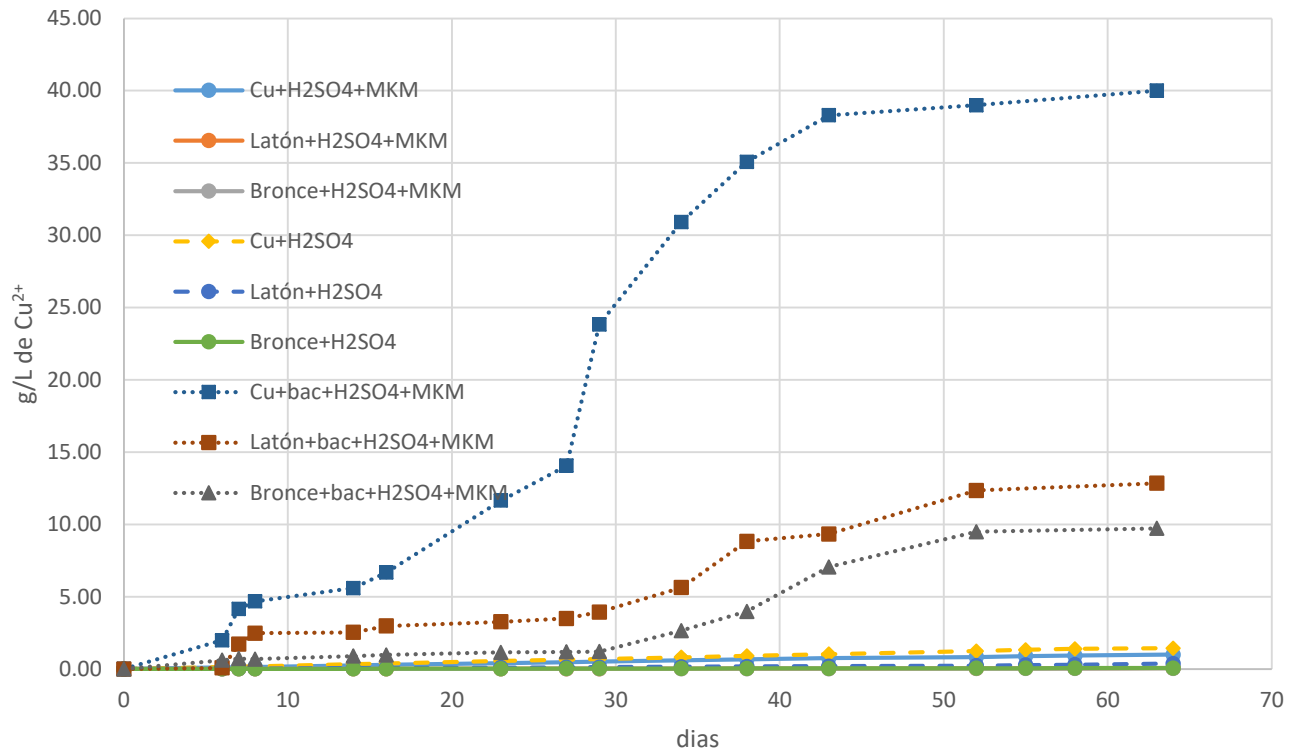


Figura 28. Concentración de cobre en los sistemas testigo y sistemas de biolixiviación

En los sistemas de biolixiviación con bacterias previamente adaptadas a una concentración de cobre en solución, se observa la mayor concentración de Cu^{2+} en solución. La concentración de cobre en solución de los sistemas testigos, comparada con los sistemas de biolixiviación al término de la experimentación no es considerable. Las mayores velocidades de lixiviación de cobre y por tanto mayor concentración de Cu^{2+} , se obtiene para las chatarras en presencia de bacterias.

La concentración de cobre para las chatarras base cobre en los sistemas de biolixiviación comparada con los sistemas testigo es 27 veces mayor para alambre de cobre, 31 veces para el latón y 138 veces para el bronce en los sistemas en los cuales había presencia de bacterias. La biolixiviación resulto mejor que el ataque químico presentando la

disolución de cobre más rápida. La biolixiviación proporciona ventajas económicas en producción, se tienen mayores concentraciones de cobre en solución y la única diferencia operacional con la lixiviación común es el uso de bacterias que ayudan catalizando reacciones o generando compuestos que ayudan a la lixiviación.

7.3 Modelo de ataque bacteriano.

La figura 29 muestra el modelo de ataque bacteriano propuesto en este trabajo

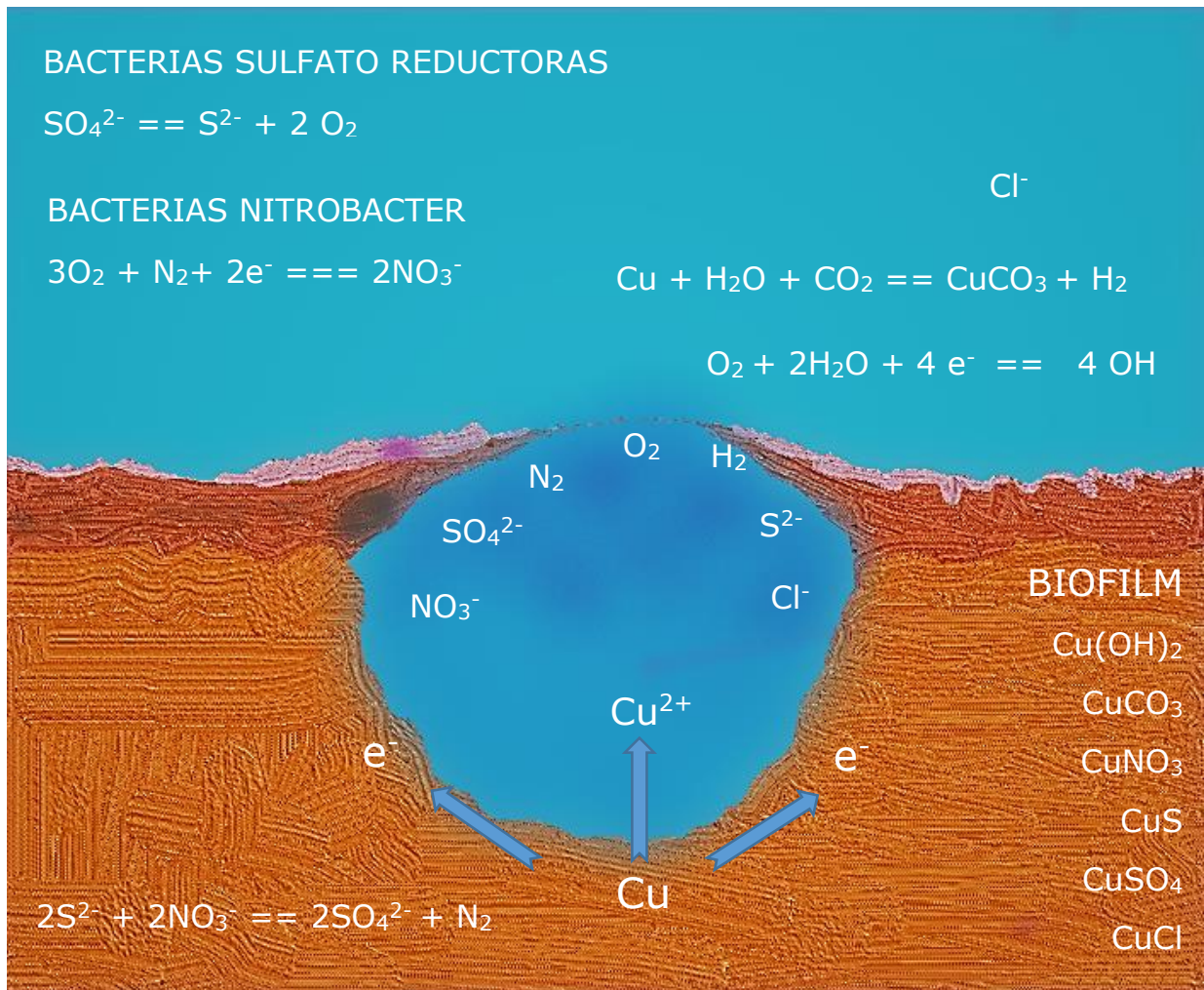


Figura 29. Modelo de ataque bacteriano.

Las bacterias tienen un papel importante en la disolución de cobre contenido en las chatarras a solución iónica. Las bacterias catalizan la lixiviación generando compuestos los cuales atacan las chatarras base cobre como ion nitrato (NO_3^-), ion amonio (NH_4^+), ion sulfuro (S^{2-}), hidróxido (OH^-) carbonato (CO_3^{2-}) y ácidos generados por las bacterias láctico, acético, cítrico y succínico (Davis J.R. 2001), mostrado en el modelo de biolixiviación de cobre figura 29.

Con este modelo se propone la formación de un biofilm que esté compuesto de hidróxido de cobre $\text{Cu}(\text{OH})_2$, carbonato de cobre CuCO_3 , nitrato de cobre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, sulfuro de cobre CuS y sulfato de cobre CuSO_4 generado por diversas reacciones químicas-biológicas en el sistema de biolixiviación, las bacterias nitrobacter y sulfato-reductoras generan un biopolímero en el cual estos compuestos (sales) quedan atrapados aumentando el volumen del biofilm.

El Cl^- en solución ataca al cobre metálico generando degradación (corrosión por picadura). El cobre al oxidarse en Cu^{2+} libera dos electrones los cuales son empleados en la reacción de reducción de O_2 en presencia de H_2O generando hidróxido de cobre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ observado en el modelo de ataque bacteriano.

El CO_2 de la atmósfera se disuelve en la solución generando una reacción óxido-reducción con el cobre metálico, el cobre se oxida generándose la especie carbonato de cobre y el agua se reduce generando H_2 gaseoso.

El biofilm está dividido en dos partes una aerobia y la otra anaerobia, siendo la parte superior la zona aerobia de color rosa (figura 29), en esta parte del biofilm se encuentran las bacterias nitrobacter y se lleva a cabo la nitrificación generando ion nitrato NO_3^- el cual, al tener carácter oxidante, oxida al cobre generándose nitrato de cobre.

La parte inferior de biofilm en la zona anaerobia donde se encuentran bacterias sulfato-reductoras las cuales generan ion sulfuro S^{2-} a partir del ion sulfato SO_4^{2-} y liberan gas oxígeno O_2 .

Las bacterias generan ácidos orgánicos (Davis J.R. 2001): láctico ($C_3H_6O_3$), acético (CH_3COOH), cítrico ($C_6H_8O_7$) y succínico ($C_4H_6O_4$), los cuales atacan al cobre metálico. Los ácidos orgánicos reaccionan con las sales básicas de cobre generadas en la biolixiviación $Cu(OH)_2$ y $CuCO_3$, generando un balance en la solución por lo cual se observaron valores iniciales de pH de biolixiviación básicos y posteriormente una acidificación alcanzando valores de pH más ácidos.

Dentro de la cavidad-biofilm el ion nitrato reacciona con el ion sulfuro S^{2-} produciendo el ion sulfato SO_4^{2-} y nitrógeno gaseoso N_2 .

La producción de los gases H_2 , N_2 y O_2 generan presión dentro de la póstula del biofilm. En la figura 29 se observa en la parte superior una capa pequeña, al aumentar la presión el biofilm cede y deja salir la solución contenida, posteriormente se vuelve a generar el biofilm estableciendo un ciclo, estos ciclos se observan en la figura 23(pág.75) en los valores de potencial donde se tiene la tendencia cíclica.

7.4 Biolixiviación de chatarras base cobre en reactor tipo airlift.

7.4.1 Medición de parámetros en el reactor.

7.4.1.1 Evolución de pH en el reactor.

La figura 30 muestra los resultados de evolución del pH durante la biolixiviación en el reactor.

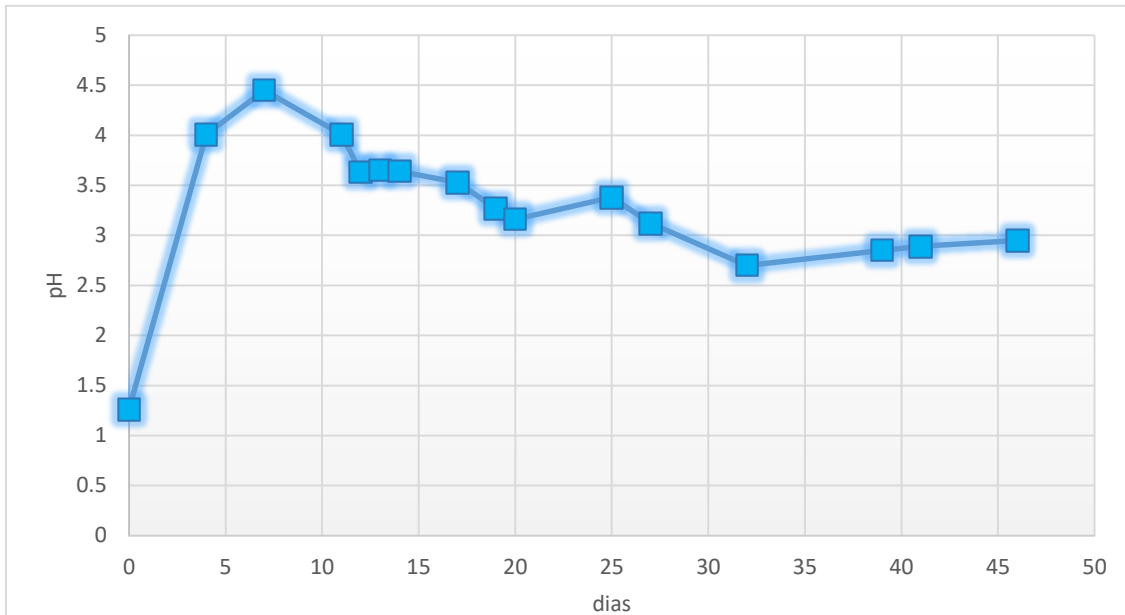


Figura 30. Evolución del pH durante la biolixiviación en el reactor.

La figura 30 muestra los resultados de evolución de pH durante la biolixiviación de las diversas chatarras de cobre en el reactor. La solución en el reactor se basicifica en los primeros días debido al consumo de H^+ requerido para la lixiviación del cobre (ecuación 9 y 10).



Posteriormente se observa la acidificación debida a la adaptación y crecimiento poblacional de bacterias (figura 32). A partir del día 20 los valores de pH en el reactor son cercanos a 3, indicando el valor de pH=3 óptimo para la población bacteriana.

7.4.1.2 Evolución de potencial (E, mV) en el reactor.

La figura 31 muestra los resultados de evolución del potencial durante la biolixiviación en el reactor.

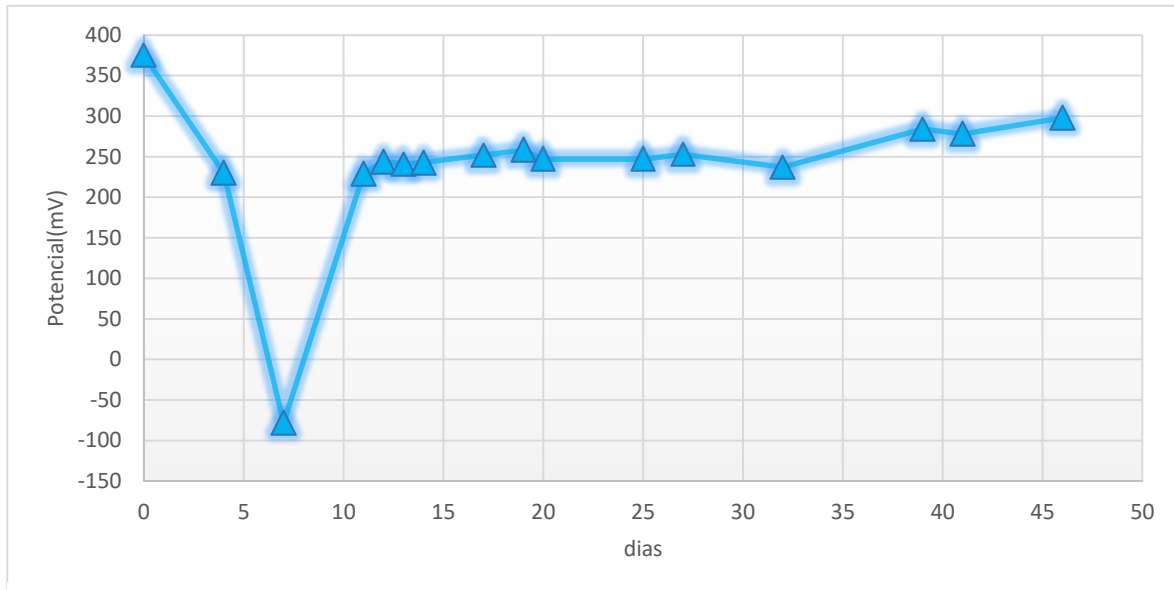


Figura 31. Evolución del potencial en el reactor

El potencial inicia con un valor de 350 mV el cual es similar o igual a los valores iniciales de potencial de los sistemas de biolixiviación con las tres diferentes chatarras de cobre empleadas. Al emplear una mezcla de diferentes chatarras de cobre se esperaría un valor cercano a los obtenidos en los experimentos realizados anteriormente de sistemas de biolixiviación de alambre de cobre, latón y bronce.

Los siguientes días hasta el 7 el potencial en el reactor disminuyó debido a la formación de la capa pasivante en las chatarras de cobre influenciadas por la presencia de las bacterias, para el día 11 los valores del potencial eran de 250 mV estos valores se encuentran en el diagrama de Pourbaix del cobre en la zona de corrosión, indicando de la lixiviación de las chatarras de cobre, del día 11 al 46 sólo tuvo un incremento de 50 mV en

el potencial lo que indica que se mantuvo en la zona de corrosión y llevándose a cabo durante todo este tiempo la lixiviación de las chatarras de cobre, no se obtienen valores mayores de potencial debido a la limitación del oxígeno difundido en solución.

Observamos que en el reactor el potencial no presenta el comportamiento senoidal que se observó en los sistemas previamente empleados, el reactor presenta ciertas ventajas, no se requiere la formación de la capa pasivante en las chatarras.

7.4.1.3 Conteo poblacional de bacterias en el reactor.

La figura 32 muestra los resultados de crecimiento de la población bacteriana en el reactor.

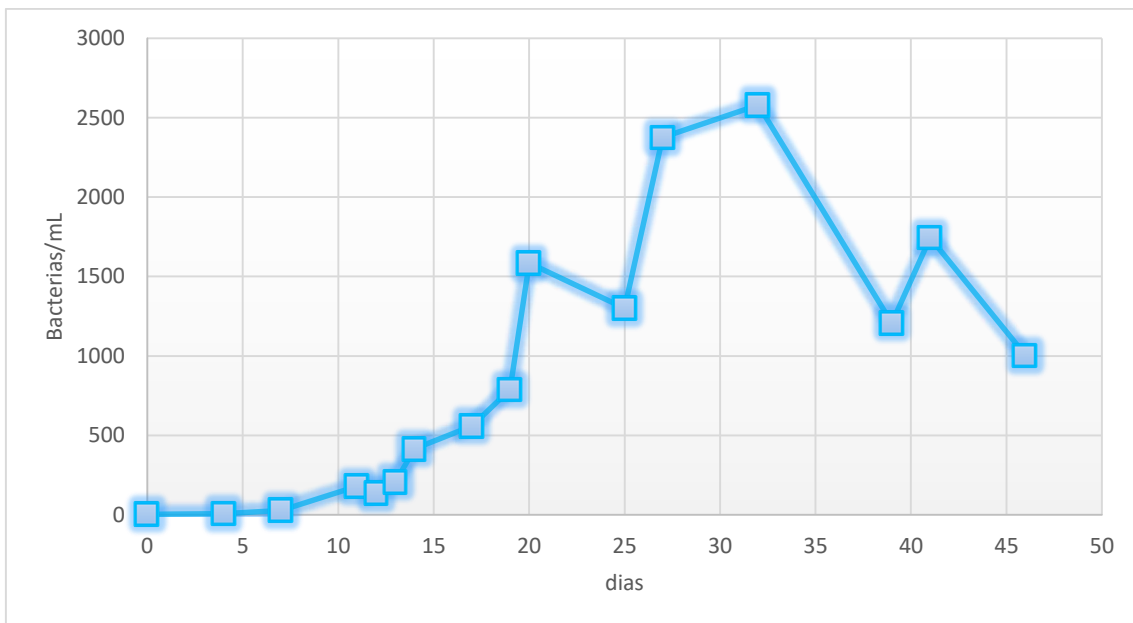


Figura 32. Crecimiento de la población bacteriana en el reactor.

Se inició con una concentración de 4 bacterias/mL, al paso de los días la población bacteriana comenzó a crecer hasta llegar a un punto máximo de 2580 bacterias/mL en el día 38, y posteriormente comenzó un

decremento en la población bacteriana, se observándose en la figura 32 las etapas de vida de las bacterias. Del día 0 al 7 se tiene una etapa de adaptación de las bacterias al medio, del día 7 al 27 se tiene la etapa de crecimiento logarítmico, del 27 al 36 la etapa estacionaria y finalmente del 36 al 41 la etapa de muerte.

A pesar de que las bacterias se encontraban en un medio con un metal bactericida éstas se adaptaron a las condiciones hostiles y realizaron satisfactoriamente su adaptación, crecimiento poblacional y función lixivante.

7.4.1.4 Concentración de cobre disuelto en el reactor.

La figura 33 muestra los resultados de concentración de cobre en el reactor.

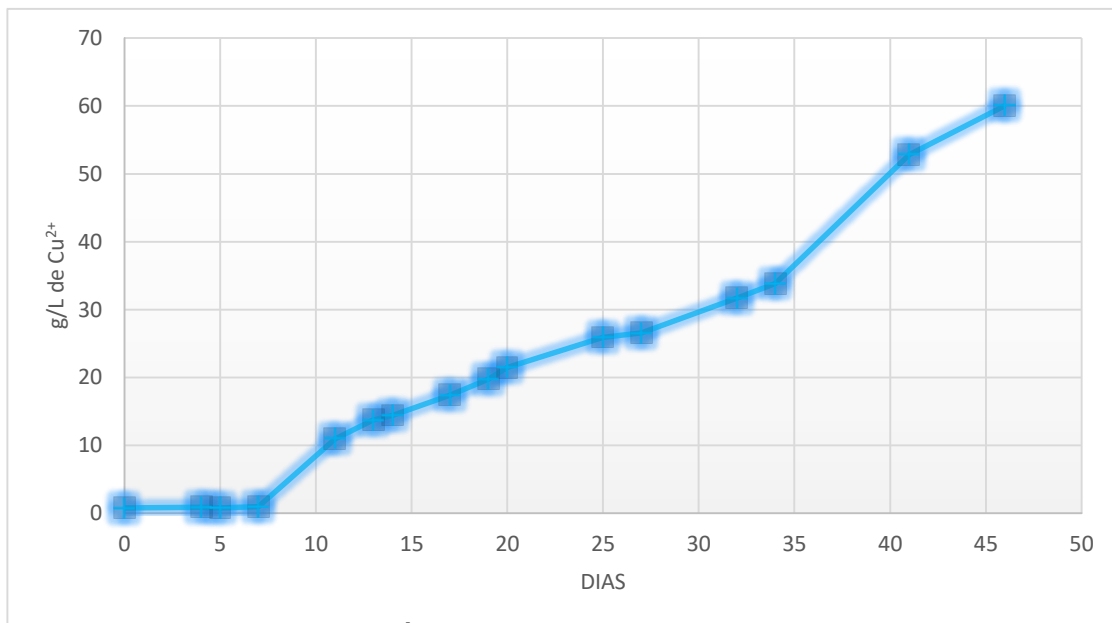


Figura 33. Concentración de cobre en el reactor.

Los resultados muestran que el día 0 al 7 prácticamente no se lixivió el cobre, estos días las bacterias se encontraban en el periodo de adaptación por lo cual no realizaban aun la lixiviación del cobre, posterior a estos días se obtuvo una concentración creciente lineal de cobre en el reactor, llegando a tener una concentración de cobre en solución de 60g/L. Al día 46, la experimentación se detuvo por la formación de cristales de sulfato de cobre en la boca del reactor indicando tener, en las condiciones del reactor, una solución sobresaturada de sulfato de cobre.

Concentración de cobre en el reactor y en los sistemas de biolixiviación g/L de Cu^{2+}

La figura 34 muestra los resultados de concentración de cobre en el reactor y en los sistemas de de biolixiviación.

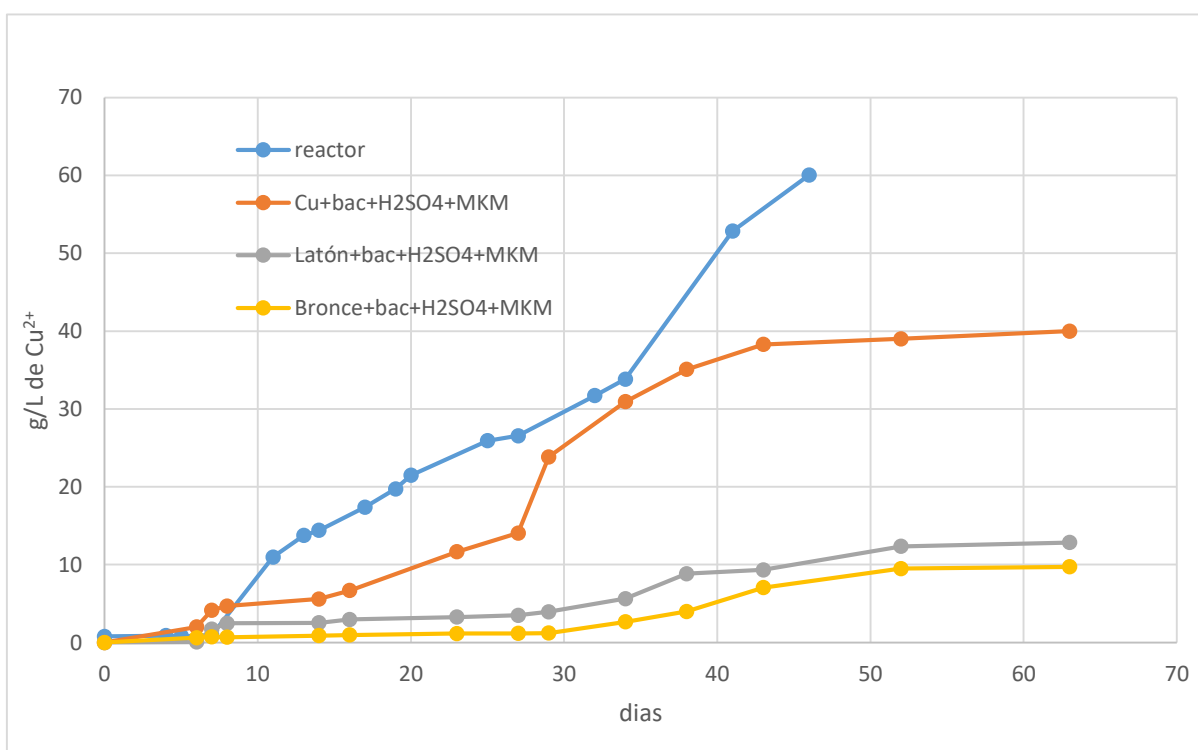


Figura 34. Concentración de cobre en el reactor y en los sistemas de de biolixiviación.

Mediante la regresión lineal de la curva de evolución de concentración de cobre del reactor presentada en la figura 33, se obtuvo una ecuación para la determinación del tiempo necesarios para alcanzar la concentración de cobre deseada en el reactor. Calculando los días necesarios para obtener la concentración de cobre al finalizar los sistemas de biolixiviación.

$$[Cu^{2+}] = 1.2836 * \text{días} - 4.5199 \quad R^2 = 0.9645 \quad \text{ecuación 19}$$

[40g/L]= 34.7 días para obtener la concentración de cobre en el sistema de biolixiviación de alambre de cobre

[12.8g/L]= 13.5 días para obtener la concentración de cobre en el sistema de biolixiviación de latón

[9.73g/L]= 11.1 días para obtener la concentración de cobre en el sistema de biolixiviación de bronce

En el reactor al ser un sistema en movimiento se eliminan algunos procesos los cuales se llevan en sistemas estáticos como el transporte de masa de los reactivos a través de la capa límite solución-sólido hacia la superficie del sistema y el transporte de masa de las especies producidas a través de la capa límite hacia el seno de la solución, los procesos difusivos son eliminados al tener un sistema convectivo laminar, así como turbulento aumentando la velocidad de lixiviación del cobre.

Por tanto el empleo para la disolución de cobre a partir de chatarras base cobre mediante la implementación de un reactor disminuye el tiempo de lixiviación para el cobre. Para obtener la concentración de cobre alcanzada en los sistemas de biolixiviación, se requiere una exposición de las chatarras base cobre en el reactor de 34.7 días, 13.5 días y 11.1 días para

igualar las concentraciones de cobre de los sistemas de biolixiviación de alambre de cobre, latón y bronce respectivamente.

Las dimensiones del reactor pueden ser escaladas a nivel industrial para su empleo en la concentración de cobre por biolixiviación, para un posterior depósito electrolítico. Con los datos de concentración de cobre obtenidos en el reactor se puede emplear dos diferentes tiempos de cosecha según conveniencia. Con un periodo de 10 días obteniendo concentración de cobre 8.3 g/L con un posterior procesamiento en planta ESDE (concentración por solventes y depósito electrolítico) o realizar la cosecha al día 46 para obtener un electrolito rico de 40 g/L.

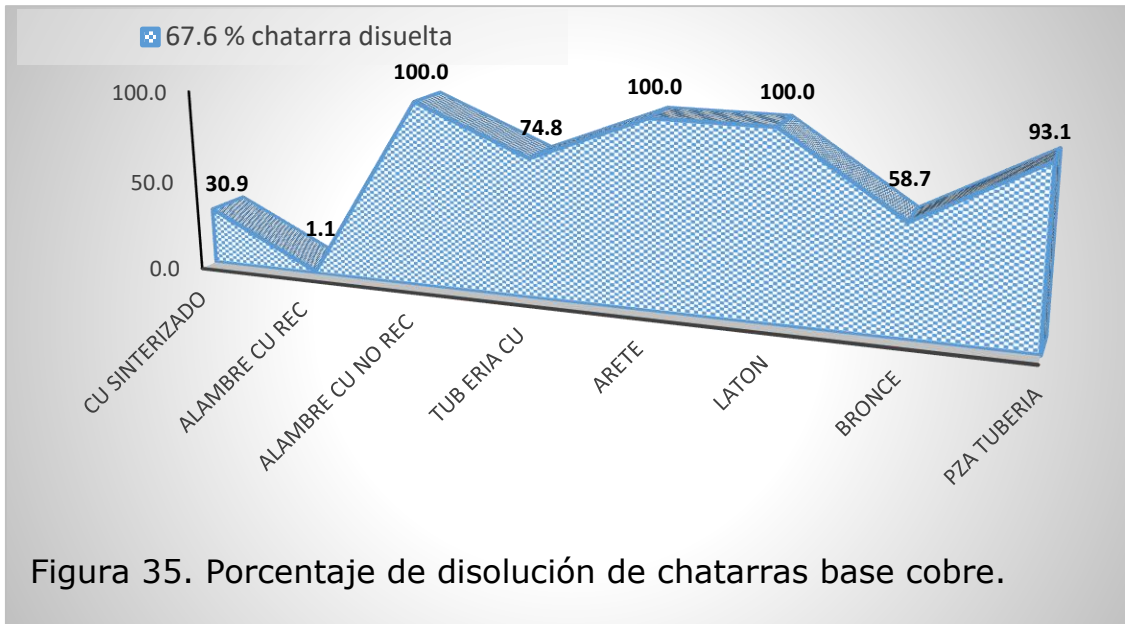
La concentración de oxígeno disuelto en la solución es constante en el reactor, al tener un sistema de transporte de masa convectivo se satisface la demanda biológica de oxígeno por parte de las bacterias, obteniendo poblaciones bacterianas con mayor número de población en comparación con los sistemas de de biolixiviación.

7.4.2 Caracterización de residuos en el reactor.

7.4.2.1 Chatarras biolixiviadas.

Residuos de las chatarras de cobre al final la biolixiviación en el reactor

La figura 35 muestra los resultados de porcentaje de disolución de chatarras base cobre.



Residuos de chatarras finales en el reactor

A continuación, se muestran imágenes (figuras 36-39) de los residuos de biolixiviación de chatarras obtenidos en el reactor en 46 días de experimentación.

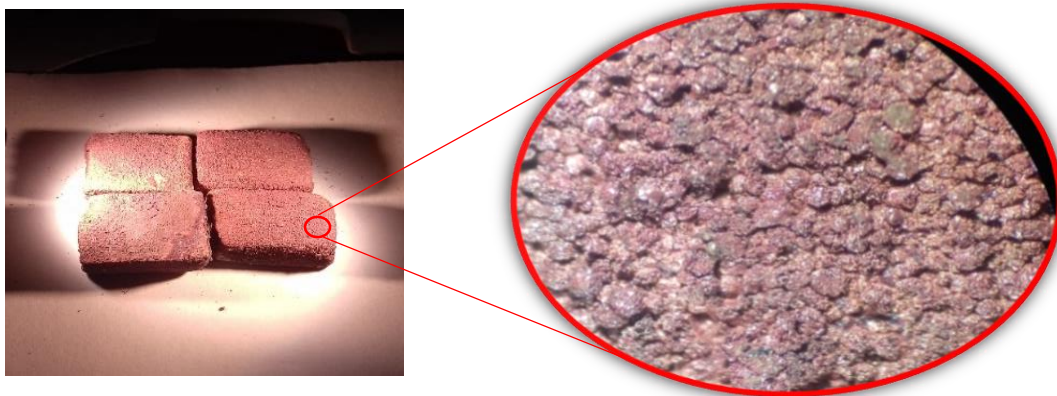


Figura 36. Cobre sinterizado al término de la experimentación en el reactor.

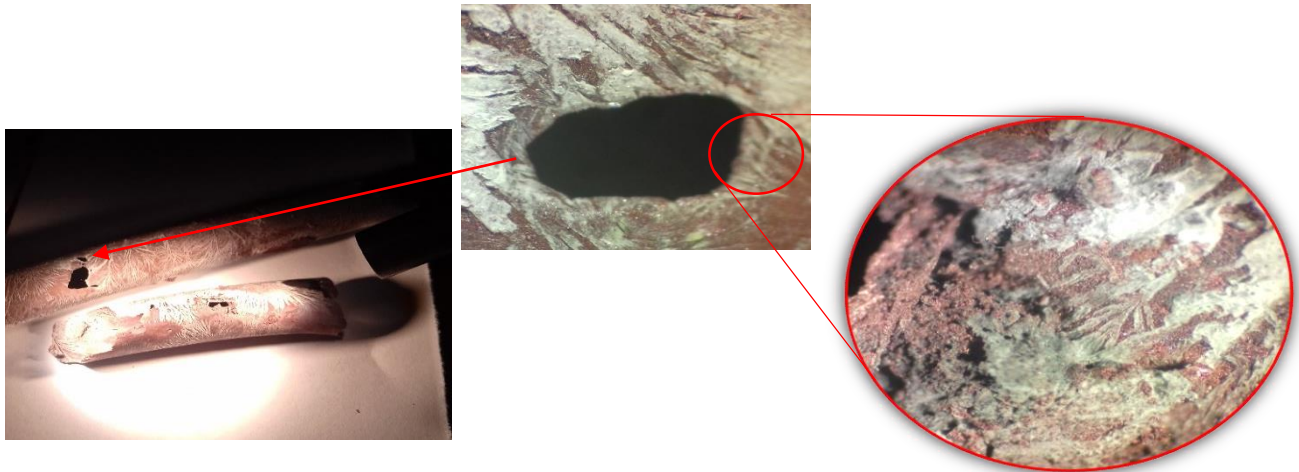


Figura 37. Tubería de cobre al término de la experimentación en el reactor.



Figura 38. Bronce al término de la experimentación en el reactor.



Figura 39. Alambre de cobre recubierto con barniz al término de la experimentación en el reactor.

Al finalizar la experimentación en el reactor se obtuvo un porcentaje de lixiviación total en las chatarras del 67.6% al final del día 46, el arete de bronce, las piezas de latón y el alambre de cobre de primera tuvieron un 100% de lixiviación.

Al iniciar la experimentación se emplearon cuatro piezas rectangulares de chatarra de cobre sinterizado, al finalizar la experimentación se obtuvo un 30% de lixiviación. La figura 36 muestra una morfología macroscópica de éste con una superficie granular y porosa. La porosidad en la chatarra base cobre ocasiona una lixiviación homogénea en toda la superficie de la pieza, la morfología al final de las piezas es muy similar a la inicial.

Las tuberías de cobre (figura 37) presentaron un 74.8% de lixiviación en el reactor, al inicio de la experimentación se introdujeron 3 tubos de cobre empleados en la distribución de agua en el hogar, una de las tres piezas fue disuelta completamente, las otras dos piezas presentan cavidades provocados por la biolixiviación, las bacterias atacaron al metal tal como se explicó en el modelo de ataque bacteriano en la figura 29 (pág.86).

Las imágenes iniciales de las chatarras de bronce (figura19 pág.67) muestra superficies lisas y homogéneas no se observan imperfecciones. Al término de la experimentación de la lixiviación en el reactor la textura macroscópica de la chatarra ha cambiado, presenta superficies porosas y con manchas. Las bacterias atacaron superficialmente al bronce logrando al finalizar la experimentación un 58.7% de biolixiviación, la lixiviación obtenida es considerablemente alta para un metal con buenas propiedades anticorrosivas como es el bronce.

La figura 39 muestra un alambre de cobre recubierto de barniz al finalizar la experimentación en el reactor. El barniz es una forma muy eficiente para proteger al metal de la atmósfera evitando la corrosión. Al ingresar el alambre con el recubrimiento de barniz, éste impidió el contacto de la

superficie del metal con la solución y las bacterias por lo cual no pudieron adherirse a la superficie del alambre de cobre, provocando una baja lixiviación de esta chatarra de 1.1% de lixiviación. En los extremos del alambre el cobre estuvo expuesto por lo tanto las bacterias lograron adherirse y comenzar con la lixiviación, conforme fueron lixiviando al cobre las bacterias fueron introduciéndose progresivamente por el alambre de cobre dejando un cascaron de barniz observado en la figura 39.

Para que se lleve a cabo la biolixiviación en este tipo de chatarras recubiertas por barniz o por materiales poliméricos, se deben quitar previo a la experimentación, estas capas o reducir de tamaño las chatarras obteniendo mayores áreas de contacto disponibles para las bacterias, obteniéndose así mayores porcentajes de lixiviación.

7.4.2.2 Solución de sulfato de cobre obtenida en el reactor.

La figura 40 muestra la solución rica en cobre obtenida mediante biolixiviación en reactor la cual contenía partículas insolubles en el fondo del recipiente, las cuales fueron removida por filtración. Posteriormente la solución fue empleada para realizar las curvas de polarización mostradas en las figuras 42 y 43, y como electrolito rico en la electro-obtención del cobre electrolítico.



Figura 40. Solución rica en cobre obtenida por biolixiviación en reactor.

7.4.3. Trazo de curvas de polarización.

La figura 41 muestra el montaje del sistema electroquímico empleado para obtener los valores de sobrepotencial y corriente para generar las curvas de polarización plasmadas en las figuras 42 y 43.



Figura 41. Sistema electroquímico (celda, generador de barrido y potenciostato galvanostato) utilizado para obtener curvas de polarización.

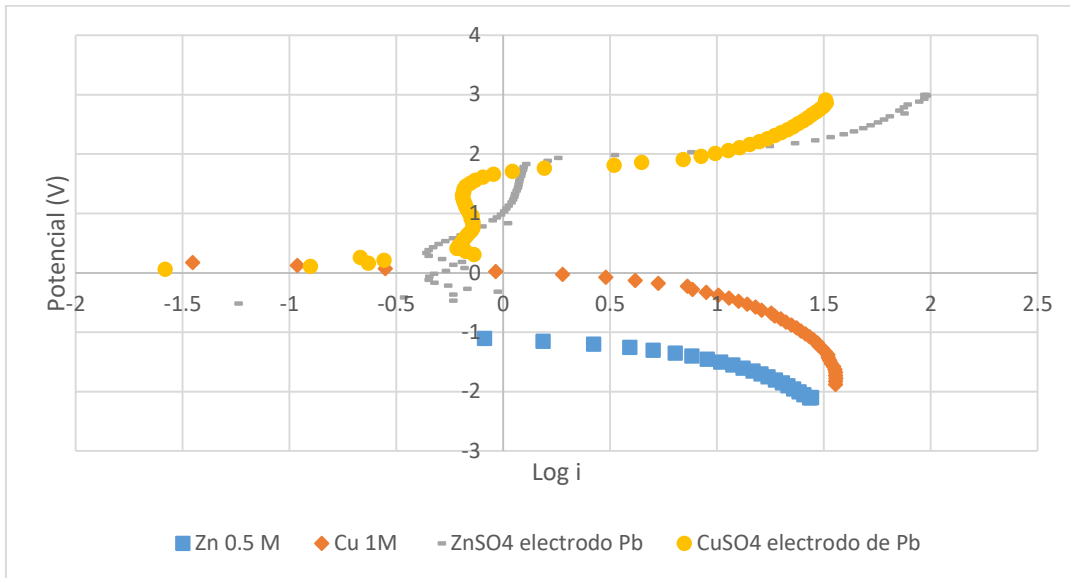


Figura 42. Curva de polarización (sobrepotencial vs densidad de corriente) de dos celdas empleando en la primera celda una solución de sulfato de zinc con una concentración molar de 0.5 y para la segunda celda una solución de sulfato de cobre con una concentración 1M, en ambas celdas se empleó un ánodo de plomo y cátodo de acero inoxidable.

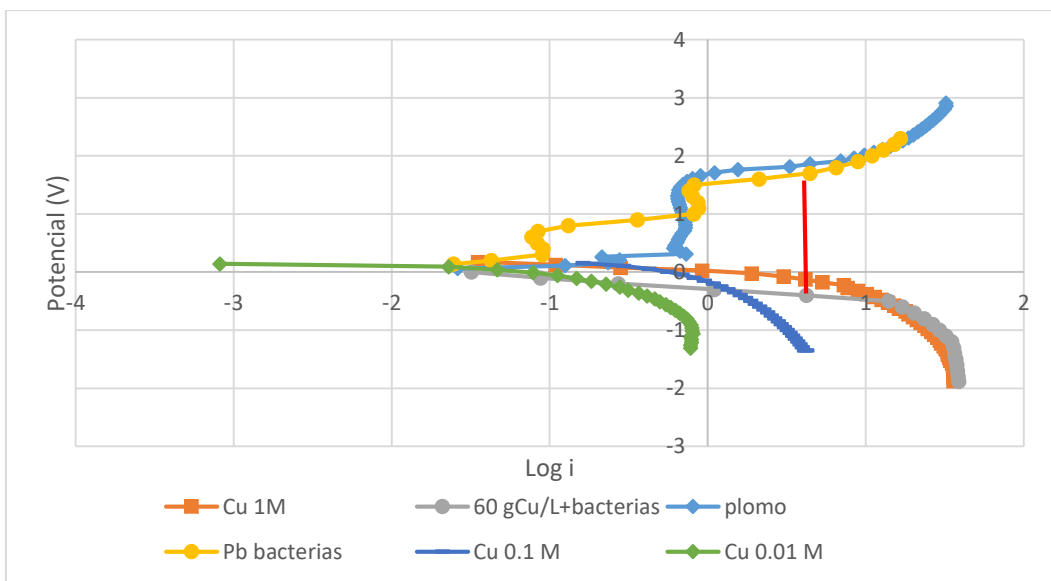


Figura 43. Curva de polarización de celdas con sulfato de cobre a diferentes concentraciones de cobre 0.01, 0.1, 1 M y 60 g/L de cobre con presencia de bacterias mesófilas, en las cuatro celdas se utilizaron ánodos de plomo y cátodos de acero inoxidable. La línea vertical muestra voltaje aplicado y la densidad aplicada para depositar cobre en el cátodo.

De la posición relativa de los equilibrios Cu^{2+}/Cu , H^+/H_2 (diagrama de Pourbaix del cobre, anexo1) se concluye que es posible reducir Cu^{2+} en solución a Cu^0 mediante hidrógeno gaseoso. La reacción de reducción es:



Para determinar el voltaje y corriente a emplear en una celda para depositar cobre electrolítico se requieren hacer curvas de polarización empleando el sistema mostrado en la figura 41. Donde se generó un barrido de la zona anódica y catódica obteniendo valores de voltaje y corriente generándose posteriormente curvas de polarización mostrados en las figuras 42 y 43.

En la solución obtenida en el reactor coexisten iones cobre y zinc por lo cual se requiere obtener una electro-obtención selectiva, la figura 42 muestra las curvas de polarización de dos celdas una de sulfato de cobre 1M con ánodo de plomo y otra celda con sulfato de zinc con una concentración a 0.5 M. El voltaje mínimo requerido para depositar zinc es de +2.5 volts y el valor de logaritmo de densidad de corriente es de 0 Amp/cm^2 , para obtener cobre electrolítico se requiere de un depósito selectivo de cobre. Para no depositar zinc metálico en la placa de acero inoxidable se debe aplicar un voltaje menor a 2.5 volts.

La figura 42 se observa las curvas de polarización de sulfato de cobre y zinc, donde se encuentra una separación de las líneas catódicas de 1 volt aproximadamente, las curvas anódicas muestran una variación considerable a valores cercanos a cero referentes a densidad de corriente, la curva anódica de sulfato de zinc se encuentra con valores más bajos referentes a voltaje, colocándonos en el valor de cero en el eje x se presentará una separación entre la curva anódica y catódica de sulfato de zinc de un valor aproximado de 2 volts, para obtener una electro-obtención sin depósito de zinc metálico se requieren valores de voltaje de

2 ó menores a éste y con valores de logaritmo de densidad de corriente mayores a 0.2 mA/cm².

La figura 43 muestra las curvas de polarización de sulfato de cobre a diferentes concentraciones de cobre, la corriente límite presenta menor valor de logaritmo de densidad de corriente con forme disminuye la concentración de cobre. Al escalar la celda empleada en la figura 44, se deben tener en cuenta el cambio del corriente límite con respecto a la concentración de cobre para mantener con poca variación la concentración de cobre mediante el empleo de un sistema de flujo continuo.

Las curvas de polarización de cobre 1M y la solución obtenida en el reactor con 60g/L mostradas en la figura 41 presentan los mismos valores de corriente límite y una pequeña variación con los valores de potencial ocasionado por la presencia de las bacterias, la línea roja vertical muestra un valor de 2 volts el cual será aplicado para la posterior electro-obtención de cobre donde se observa que se requiere aplicar un mayor voltaje en la solución obtenida en el reactor, los cuerpos de las bacterias generan una resistencia adicional por la cual se obtuvo la diferencia de valores de potencial de la solución obtenida en el reactor y la generada con sulfato de cobre con una concentración uno molar.

7.4.4 Electro-obtención de cobre.

La figura 44 muestra la celda donde se electro-obtuvo cobre, el voltaje y corriente aplicada y el cobre metálico obtenido.

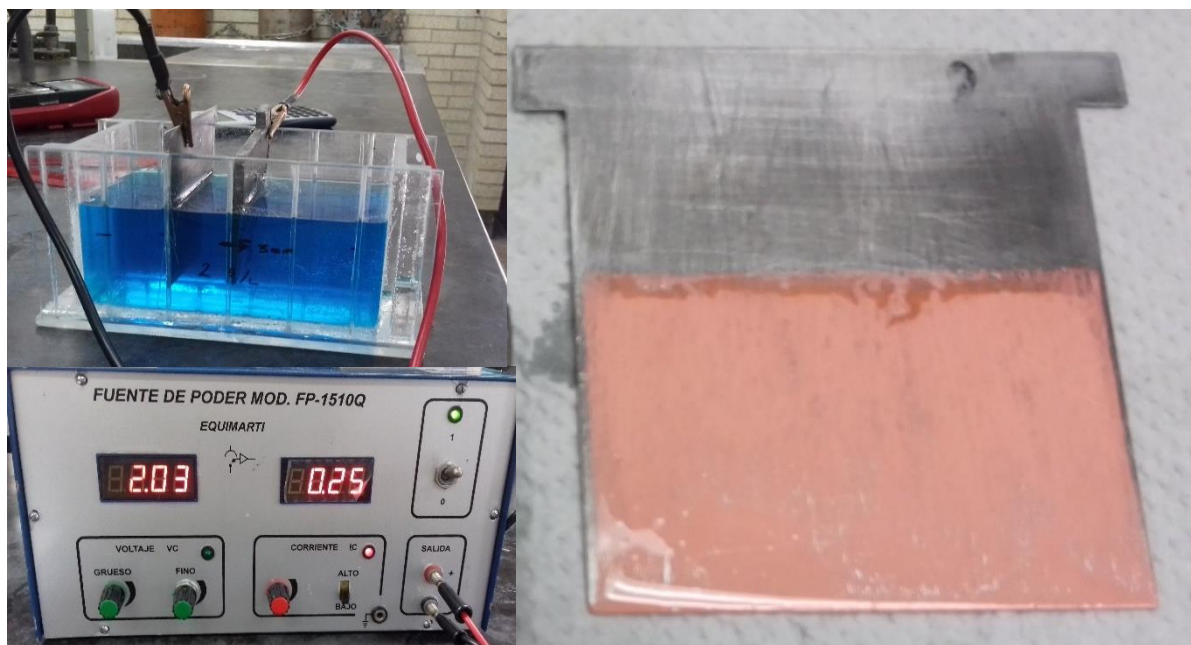
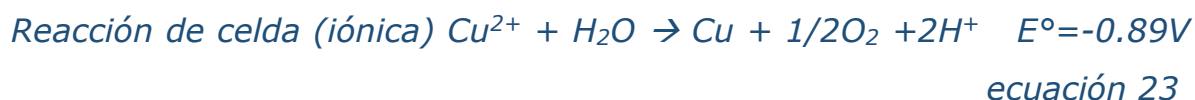


Figura 44. Obtención de cobre electrolítico en una celda empleando un cátodo de acero inoxidable y ánodo de plomo, a partir de una solución de sulfato de cobre (60 g/L Cu). Aplicando un voltaje de 2.03 Volts y una corriente de 0.25 Amp.

En la figura 44 se muestra la celda donde se llevó a cabo la electro-obtención de cobre en donde los cationes (Cu^{2+}), se desplazan hacia el cátodo (con carga negativa) y los aniones van hacia el ánodo (cargado positivamente), en el cátodo ocurre la reacción de reducción del cobre principalmente y en el ánodo ocurre la oxidación (generación de oxígeno):



El depósito de cobre ilustrado en la figura 44 revela una superficie tersa y homogénea debida a una nucleación heterogénea en la superficie y en los cuerpos de las bacterias postrados en la superficie del cátodo, no se observan dendritas o crecimientos anormales de los granos ni sulfato de cobre impregnado en la superficie.

7.4.5 Caracterización de cobre obtenido.

Eficiencia del depósito

Cobre obtenido experimentalmente

$Cu_{exp} = 0.144$ gramos

Cobre a obtener experimentalmente calculado con la segunda ley de Faraday de electrolisis

$Cu_{teo} = 0.148$ gramos

$$m = \frac{I \cdot t \cdot Pm}{n \cdot F} \quad \text{ecuación 25}$$

$$m = \frac{(0.25 \text{ Amp})(1800 \text{ s})(63.54 \text{ g/mol})}{(2)(96500 \text{ C})} = 0.148 \text{ gramos}$$

$$\text{Eficiencia del proceso} = Cu_{exp}/Cu_{teo} * 100 \quad \text{ecuación 26}$$

$$\text{Eficiencia del proceso} = \frac{0.144 \text{ g}}{0.148 \text{ g}} * 100 = 97.3\%$$

Al comparar los resultados teóricos a los obtenidos experimentalmente obtuvimos una eficiencia del proceso del 97.3% la pérdida de la eficiencia se debe a factores físicos como químicos tales como la resistencia de los cables conectores, ánodo de plomo y cátodo de acero inoxidable, el control de los valores de voltaje y corriente en la celda, los sólidos en suspensión y la circulación del electrolito.

Análisis para determinar la pureza del cobre grado electrolítico

La figura 45 y la tabla 8 muestran los análisis realizados para caracterizar la placa de cobre electro-obtenido y su pureza. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X, obteniendo un análisis cualitativo de los elementos presentes en la placa de cobre electro-obtenida y análisis cuantitativo por absorción atómica para determinar las partes por millón presentes en la placa y determinar si obtuvimos un cobre grado electrolítico.

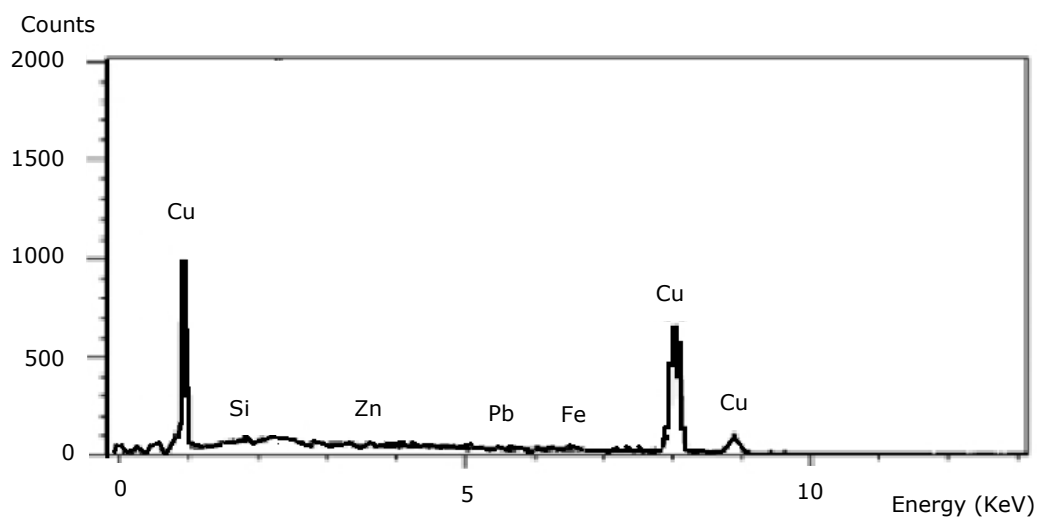


Figura 45. Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) para la placa de cobre electro-obtenida.

Tabla 8. Especificación estándar para el cátodo de cobre electrolítico

NORMA ASTM B115-00				
Especificación estándar para el cátodo de cobre electrolítico				
Composición química				
Elemento		Grado 1	Grado 2	Obtenido
Cobre	Cu	99.95%		99.98%
Ppm				
Selenio	Se	2	10	Na
Telurio	Te	2	5	Na
Bismuto	Bi	1	3	Na
Total del grupo		3	---	
Antimonio	Sb	4	15	Na
Plomo	Pb	5	40	37
Arsénico	As	5	15	Na
Hierro	Fe	10	25	15
Níquel	Ni	10	20	Na
Estaño	Sn	5	10	Na
Azufre	S	15	25	Na
Plata	Ag	25	70	Na
Zinc	Zn	---	---	116
Máximo total admisible		65	-----	

Na: no analizado

El microanálisis cualitativo por MEB-EDS (figura 45) muestran los elementos que se encuentran en la placa de cobre electro-obtenido los cuales tiene cobre, hierro, zinc plomo y silicio, al hacer un análisis por vía húmeda se determinó cuantitativamente, que se obtuvo una pureza de cobre de 99.98%, el plomo de 37 ppm el cual proviene del ánodo de la celda al disolverse el plomo en la solución, para reducir el contenido de plomo en el cátodo de cobre se debe agregar sulfato de cobalto. Se obtuvieron 15 ppm de hierro el cual proviene de la chatarra de cobre como microaleante y se disuelve en la solución. De zinc se obtuvo 116 ppm el cual es el metal con mayor porcentaje en el depósito, la norma ASTM B-

115 (Tabla 8) establece los máximos límites permitidos, la norma no contempla esta norma al zinc como impureza, comparando los valores en ppm obtenidas y los establecidos en la norma, se cumple con los establecidos para cobre electrolítico grado 2.

8. CONCLUSIONES.

A partir de la solución de sulfato de cobre obtenida en el reactor mediante la biolixiviación de chatarras base cobre, se logró obtener cobre electrolítico grado 2 estipulado en la norma ASTM B115-00 mediante una electro-obtención.

Las bacterias mesófilas empleadas se adaptaron al ambiente hostil del metal bactericida (cobre), viéndose reflejado en los resultados sistemas de biolixiviación de chatarras de alambre de cobre, latón y bronce.

El conteo poblacional de bacterias en solución en los sistemas de biolixiviación fue de 10-30 bacterias/mL y en el reactor de 2580 bacterias/mL para el día 32.

Las bacterias aumentaron la velocidad de lixiviación de cobre, en los sistemas de biolixiviación, alcanzando mayor concentración de cobre en solución que en los sistemas testigo: 27 veces más en el alambre de cobre, 31 veces más en el latón y 138 veces más en el bronce.

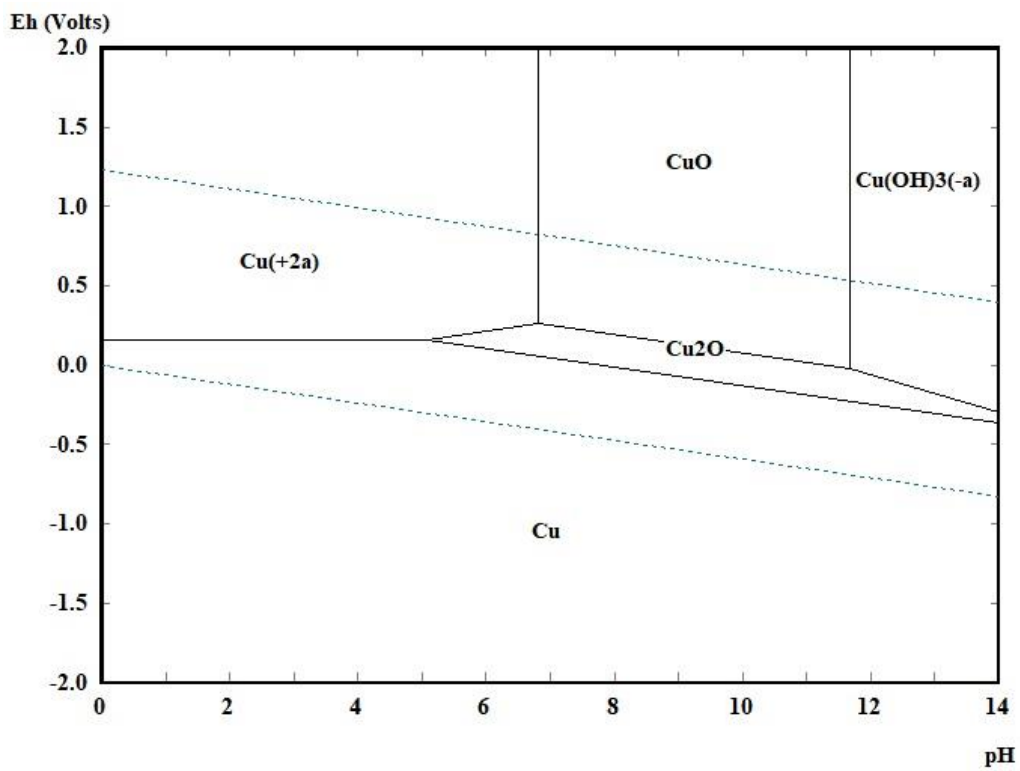
El reactor empleado (sistema dinámico) mejoró los tiempos de extracción de cobre, igualando en 11, 13 y 35 días la concentración de 40, 12 y 9 g/L Cu obtenida en 46 días en los sistemas de biolixiviación chatarra de alambre de cobre, chatarra de latón y chatarra de bronce, respectivamente.

En el reactor se obtuvo una concentración de cobre de 40 g/L en el día 35 y de 60g/L, al término de la experimentación, al día 46. Estos resultados indican que el reactor es el mejor sistema para obtener un electrolito rico en cobre, empleado para la electro-obtención de cobre grado electrolítico.

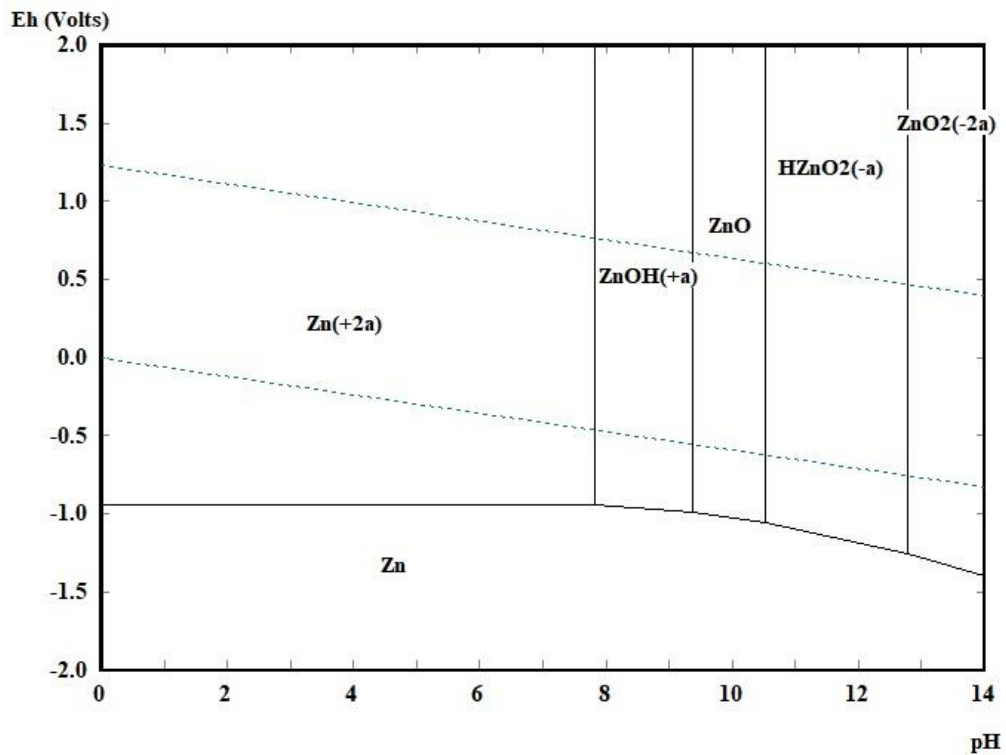
Con los resultados obtenidos se propuso un modelo de ataque bacteriano para explicar la participación de las bacterias en la biolixiviación y el mecanismo por el cual se lleva a cabo ésta.

9. ANEXO 1.

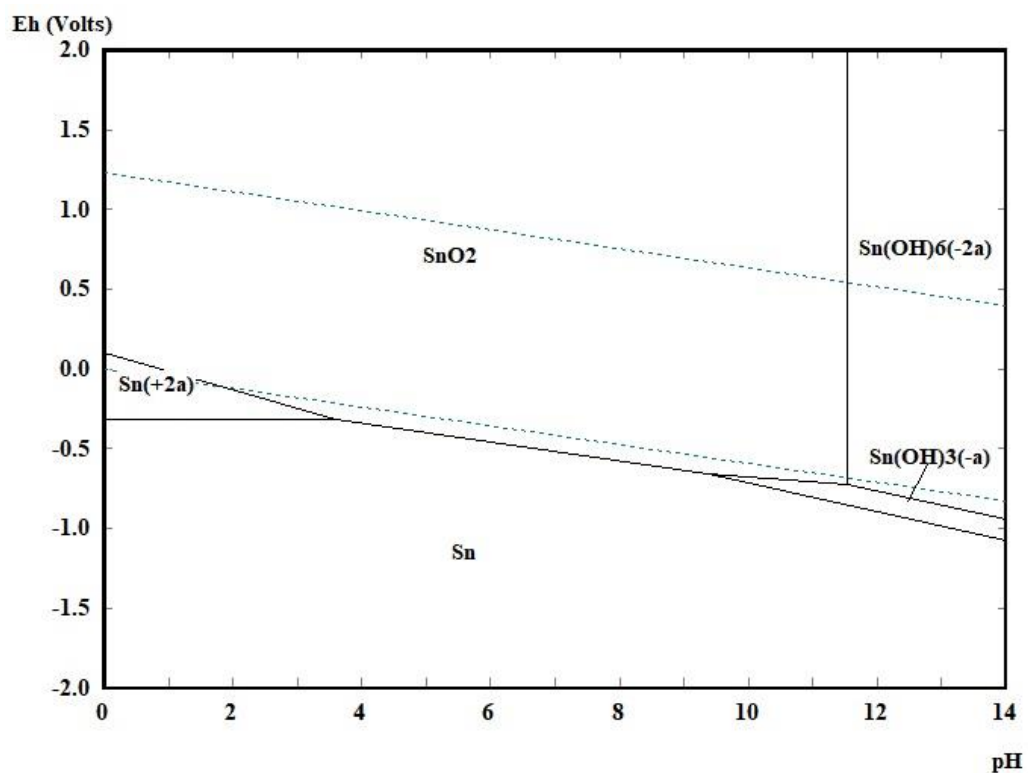
Diagramas de Pourbaix de Cu con una concentración de 1×10^{-6} M



Diagramas de Pourbaix de Zn con una concentración de 1×10^{-6} M



Diagramas de Pourbaix de Sn con una concentración de 1×10^{-6} M



10. BIBLIOGRAFÍA.

Libros

Biswas A. K. and Davenport W. G. (1993), Extractive metallurgy of copper, England, Oxford. Limusa.

Brock, T. and Madigan M. (1993). Microbiología. México, prentice Hall hispanoamérica.

Davis J.R. (2001). Copper and copper alloys, Ohio, ASM International

Day J. and Tylecote R. F. (1991), The Industrial Revolution in Metals (The Institute of Metals, London).

Elías Castells X. (2009). Reciclaje de residuos industriales. Diaz de Santos. Madrid España.

Howard mendehnull J. (1980). Understanding copper alloys, the manufacture and use of copper and copper alloy sheet and strip, United Statesof America, New York: joh wiley & sons, inc

Román Ortega F.1 (1992). Introducción a la recuperación y reciclado de los metales no férreos. Instituto Tecnológico Minero. Madrid

Schweitzer P. (2004) corrosion resistance tables, metals, nonmetals, coatings, mortars, plastics, elastomers and linings, and Fabrics. New York.

Winston Revie R. (2001), uhlig's corrosion handbook, Ottawa, Canada, joh wiley & sons, inc

Artículos científicos

Beltrán Postigo. J. R. (2013) Control de Impurezas en Refinación Electrolítica del Cobre, II Encuentro internacional Metalurgia plantas y procesos Perú Lima.

Chávez Carreón D. (2016), informe anual 2016, Cámara Minera de México. LXXIX asamblea general ordinaria.

Espinosa Márquez J., Revah S. y Le Borgne S. (2010) Rutas metabólicas de oxidación del azufre en bacterias quimiolitotrófas, relevancia ambiental y biotecnología. Mensaje bioquímico, XXXIV 101-120

Flores J. E., Patiño Carachure C., Alfonso I., Rodríguez J.A. y Rosas G. (2012) study of sulphate-reducing bacteria corrosion in the Weld joint for API X-70 steel, Revista de metalurgia, 48(5), 325-332.

Malouf E. E. and Prater J. D. (1961) Role of bacteria in the alteration of sulphide minerals. Metals 13 (5) 353-357.

Meservey R. (2001). Cooper recycling system demonstration project. WM '01 conference

Rivera Santillan R. E.(2000). Lixiviación microbiológica de un concentrado de calcopirita a 35° y 68°C. *X congreso internacional de metalurgia extractiva 87-94*

Rivera Santillán R. E., Ballester Pérez A., Blazquez Izquierdo. L. (2000) lixiviación microbiológica de un concentrado de calcopirita a 35 y 68 °C, X congreso internacional de metalurgia extractiva. 87-94.

Rivera Santillán R. E., Patricio Ramírez F. and Olvera Pérez I. (2013) Low Grade Copper Sulfide Ore Bioleaching in a New Bioreactor. *Advanced Materials Research (Volume 825) Chapter 3: Industrial Biohydrometallurgy: Studies, Practices and Operation.*

Olson G. J. and Kelly R. M. (1986) microbiological metal transformations: biotechnological applications and potential biotechnol progress 2(1) pp 1-15.

Tributsch H. (2001) direct versus indirect bioleaching *Hydrometallurgy* 59, 177-185

Tesis

Arreguin Ruiz. (2009). Biolixiviación de sulfuros metálicos de alta pureza contenidos en el material lixivante de la mina La Caridad en baja Ley, (tesis de Licenciatura) Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.

Arriagada Hernandez P.A. (2006) diseño, construcción y optimización de una celda de electro-obtención de cobre con cátodo particulado móvil

basada en electrodo diálisis reactiva (tesis de Licenciatura) Universidad de Chile, Santiago de Chile

Becerril González J. M. (2007) estudio comparativo de la cinética de biolixiviación del concentrado de calcopirita avino en presencia de tres cepas de bacterias mesófilas provenientes de los complejos mineros Tizapan y Nochebuena, (tesis de Licenciatura) Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.

Grageda Zegarra M.S. (2007), diseño, desarrollo experimental y modelación matemática de una celda de electro obtención de cobre basada en edr y caracterización físico-química del electrodo de depósito. (tesis doctoral) Universidad de Chile, Santiago de Chile.

Gerónimo Santiago M. D. (2017). Estudio de biooxidación de un concentrado de magnetita con bacterias mesófilas para la eliminación de sulfuros (tesis Licenciatura) Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.

López Juárez A. (1999) lixiviación bacteriológica de un mineral sulfurado de cobre, (tesis de Licenciatura) Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.

López Juárez A. (2008) Aportación al estudio de los mecanismos de biolixiviación de concentrados de cobre, calcopirita (CuFeS_2), en presencia de agentes catalíticos. (tesis doctoral) Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.

Reyes Cuevas E.P., Taco Vásquez I. R. (2009). Administración de desechos metálicos en el distrito metro politano de Quito (tesis de licenciatura) Escuela Politécnica Nacional, Quito.

Santander Morales Carolina Beatriz (2008), estudio experimental de corrosión en metales de uso industrial por desulfobio desulfuricans, (tesis de Licenciatura) Universidad de Chile, Santiago de Chile.

Soto Barinotto J.R. (2012), caracterización y optimización de parametros de SX/EW para la obtención de cobre electrolítico a nivel laboratorio, (tesis Licenciatura) Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Peru.

Zhang Yifei (2015). Análisis ambiental de la producción de cobre (tesina de master) Universidad Politécnica de Catalunya, Barcelona.

Páginas web consultadas en septiembre del 2017

<https://eurometaux.eu/>

<http://www.coppercouncil.org/> (international Wrought Copper Council)

<http://copperalliance.org>

<http://www.icmm.com> (international council on mining & metals)

<http://www.icsg.org> (International Copper Study Group)

<https://www.copper.org/>

<http://www.consejominero.cl/>

<https://www.cochilco.cl/Paginas/Inicio.aspx>(Comisión Chilena del Cobre)

www.lme.com (london metal exchange)

<http://www.portalminero.com>

<http://www.bir.org> (bureau of international recycling)

<https://www.usgs.gov/> (United States Geological Survey)

<http://www.aenor.es/aenor/normas/normas/fichanorma.asp?tipo=N&codigo=N0058217#.Wxj5QSAh1PY>