



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

Lixiviación Ácida de Minerales Oxidados de Cobre
(Crisocola) con poca disolución de Fe al utilizar KHSO_4 .

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO DE MINAS Y METALURGISTA

P R E S E N T A:

ARTURO ORTIZ MARTÍNEZ



DIRECTOR DE TESIS: M. C. JORGE ORNELAS TABARES
CO-DIRECTOR: ING. GUADALUPE CONTRERAS ORDAZ

MÉXICO D.F.

ENERO 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN

Designación de sinodales de Examen Profesional

A los señores profesores:

Presidente	M.C. MIGUEL MARQUEZ MARTINEZ	
Vocal	M.C. JORGE ORNELAS TABARES	
Secretario	QUIM MARIA GUADALUPE CONTRERAS ORDAZ	
1o. suplente	M.C. JOSE DE JESUS HUEZO CASILLAS	
2o. suplente	ING. MANUEL GUILLERMO LANDA PIEDRA	

Me permito informar a ustedes que han sido designados sinodales del Examen Profesional del señor ORTIZ MARTINEZ ARTURO registrado con número de cuenta 09727278-0 en la carrera de INGENIERÍA DE MINAS Y METALURGIA quien ha concluido el desarrollo del tema que le fue autorizado.

Ruego a ustedes se sirvan revisar el trabajo adjunto y manifestar a esta Dirección, si es el caso, la aceptación del mismo.

Con el fin de asegurar el pronto cumplimiento de las disposiciones normativas correspondientes y de no afectar innecesariamente los tiempos de titulación, les ruego tomar en consideración que para lo anterior cuentan ustedes con un plazo máximo de cinco días hábiles contados a partir del momento en que ustedes acusen recibo de esta notificación. Si transcurrido este plazo el interesado no tuviera observaciones de su parte, se entendería que el trabajo ha sido aprobado, por lo que deberán firmar el oficio de aceptación del trabajo escrito.

Doy a ustedes las más cumplidas gracias por su atención y les reitero las seguridades de mi consideración más distinguida.

Atentamente,

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cd. Universitaria, D.F. a 22 de Noviembre de 2011.

EL DIRECTOR


Mtro. José Gonzalo Guerrero Zepeda

Dedico este trabajo a todas las personas con quienes comparto mi historia, porque al terminar esta etapa de mi vida, iniciaré un nuevo camino con todos los que deseamos un mundo mejor. Les agradezco a todas las personas que me han apoyado, porque gracias a ellos me siento preparado para dar tanto y más como he recibido.

Gracias

A mi madre María de la Paz Martínez Morales, a mis profesores de la facultad de ingeniería, en especial al maestro Jorge Ornelas Tabares y a la maestra Guadalupe Contreras Ordaz. También le agradezco a la Dra. Teresa Pi Puig por su apoyo con el estudio de difracción de rayos X.

ÍNDICE DEL CONTENIDO

Lista de Figuras	vi
Lista de Tablas	ix
Resumen	1
Objetivo	2
Metas	2
Justificación	2
Introducción	3
1 PROPIEDADES, PRODUCCIÓN, MERCADO Y USOS DEL COBRE	4
1.1 Propiedades del Cobre	4
1.1.1 Estructura electrónica	4
1.1.2 Propiedades físicas	4
1.2 Reservas Mundiales de Cobre	7
1.3 Producción Mundial de Cobre	7
1.3.1 Cobre primario	9
1.3.2 Cobre secundario	10
1.4 Mercado internacional del cobre	10
1.4.1 Concentrados	10
1.4.2 Cobre blister y ánodos de cobre	11
1.4.3 Cobre refinado	12
1.5 Valor de la producción de cobre	13
1.6 Usos del Cobre	14
1.7 Minerales de Cobre	15
1.8 Yacimientos porfídicos de cobre	18

2. HIDROMETALURGIA DE MINERALES OXIDADOS DE COBRE	21
2.1 Solventes para la Lixiviación de los Minerales de Cobre	22
2.2 Procesos de Disolución de Minerales de Cobre	25
2.3 Tratamiento del Producto de Lixiviación	35
2.4 Obtención del Metal	44
2.5 Lixiviación en Medio Ácido Sulfúrico de las Especies Mineralógicas de Cobre Porfídico	48
2.5.1 Importancia de la Ganga	52
2.5.1.1 Influencia en el Consumo de Ácido	53
2.5.1.2 Influencia en la Cinética de Disolución	54
2.5.2 Actuación del Fierro en Solución	58
2.5.2.1 La Solubilidad de la Jarosita y la Regulación del Eh y pH	59
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	63
3.1 Metodología	63
3.2 Muestras de material	65
3.3 Reactivo	66
3.4 Densidad de la pulpa	70
3.4 Equipo	72
4. REPRESENTACIÓN GRÁFICA Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	75
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	93
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

Lista de figuras

No. Figura	Pie de figura	Página
1.1	Precios del cobre en dólares por tonelada en el periodo comprendido entre enero de 2000 y julio de 2010	14
1.2	Esquema típico de un yacimiento porfídico de cobre, cercano a la superficie, erosionado y sometido a fenómenos de meteorización y oxidación.	19
2.1	Contenido de Cu de los productos intermedios en (%).	26
2.2	Diagrama potencial de oxidación-pH para el sistema Cu-S-O en agua a 25 °C. Los números 1 y -6 indican la concentración de Cu en una solución 10^{-6} molar. En el equilibrio existe sólo azufre elemental en el área sombreada. El CuFeS_2 tiene casi la misma área de existencia del Cu_2S .	30
2.3	Cono Kennecott para la precipitación de cobre de soluciones diluidas.	38
2.4	Diagrama de flujo para la extracción de cobre de soluciones diluidas en la fase orgánica y para producir un electrolito para el proceso de reducción electrolítica de Cu. (— flujo acuoso, ---- flujo orgánico).	41
2.5	Diagrama de equilibrio a pH constante.	42
2.6	Influencia de la concentración de sulfatos en el diagrama de equilibrio.	43
2.7	Influencia de la concentración de LIX 64.	44
2.8	Extracciones de cobre experimentales en función del tiempo, para distintas especies mineralógicas de concentrados de cobre, en condiciones similares.	52
2.9	Datos experimentales de consumos de ácido propios de la ganga para tres tipos de roca habituales en yacimientos de cobre.	54
2.10	Reactividad al ácido creciente en función de la mayor alteración de los silicatos de la roca y energías de formación inversamente proporcionales a esa mayor alteración.	56
2.11	Velocidades de solubilización para algunos silicatos comunes, en función del pH.	57
2.12	Resultados experimentales de recuperación de Cu y consumo de ácido en 3 minerales de crisocola hospedados en gangas: moderada, leve y no reactiva, respectivamente.	58

No. Figura	Pie de figura	Página
2.13	Diagrama Eh/pH para el sistema Cu-S-H ₂ O, a 25 °C en el que se muestra las fases estables de los sulfuros de cobre, asumiendo: $\sum a_{\text{azufre}} = 10^{-1}$.	59
2.14	Diagrama del sistema Fe-S-H ₂ O, que muestra la evolución de la composición de la solución de lixiviación, en términos del Eh y del pH, a medida que progresa la lixiviación de una muestra de minerales sulfurados.	62
3.1	Pulpa del material 1, preparada con la solución acuosa del sulfato ácido de potasio.	64
3.2	Lixiviación con agitación (dinámica) del mineral oxidado de cobre.	65
3.3	Mineral oxidado de cobre a -10 mallas sumergido en solución acuosa de bisulfato de potasio (KHSO ₄)	65
3.4	Solución de bisulfato de potasio para la lixiviación sin agitación, preparada con 2.922 g de sulfato ácido de potasio (KHSO ₄) y aforando con agua destilada en un matraz de 50 ml.	69
3.5	Balanza analítica Sartorius BP 210 S con un vaso de precipitados de 100 ml.	72
3.6	Vaso de plástico con pulpa de mineral en el que se realizaron las lixivitaciones con agitación. (a), vaso con pulpa mineral. (b), solución rica en cobre.	72
3.7	Batidoras Black & Decker de tres velocidades para realizar la agitación de la pulpa mineral: 900, 950 y 1000 RPM.	73
3.8	Bomba de vacío para filtrar las soluciones de cobre sin permitir el paso del mineral de ganga.	73
3.9	Espectrómetro de masas Perkin Elmer AAnalyst 300, utilizado para analizar las concentraciones de Cu y Fe en las soluciones.	74
4.1	Representación gráfica de los datos mostrados en la Tabla 4.1, con las recuperaciones de cobre versus tiempo de lixiviación. Cada una de las gráficas se realizó con una velocidad de agitación en revoluciones por minuto de A) 900, B) 950 y C) 1000 RPM.	78
4.2	Representación gráfica de los datos mostrados en la Tabla 4.1, con las recuperaciones de hierro versus tiempo de lixiviación. Cada una de las gráficas mostradas se realizó con una determinada velocidad de agitación en revoluciones por minuto. A) 900, B) 950 y C) 1000 RPM.	79
4.3	Representación gráfica de los valores de recuperación de cobre y hierro en función del tiempo de lixiviación sin agitación en días, con una concentración de 2.922 g de KHSO ₄ .	80
4.4	Recuperación de cobre a diferentes velocidades de agitación variando el tiempo de residencia del mineral.	81
4.5	Gráfica de recuperación de cobre en función del tiempo de lixiviación, que muestra las curvas con sus respectivos valores de pH medidos al terminar el proceso de lixiviación.	82
4.6	Gráfica de recuperación de hierro en función del tiempo de lixiviación, que muestra las curvas con sus respectivos valores de pH medidos al terminar el proceso de lixiviación.	82
4.7	Diagrama de Pourbaix, en donde se observa la variación del potencial de oxidación vs. pH para el sistema Cu-Si-S-H ₂ O [Cu]=10 ⁻⁶ M, [S]=10 ⁻⁶ M, y [Si]= 10 ⁻⁶ y 10 ⁻⁸ a 25 °C.	88

No. Figura	Pie de figura	Página
4.8	Diagrama de diferencia de potencial vs. pH para el sistema acuoso Fe-O-H a una concentración de 0.001 [mol/kg] a 25 °C.	89
4.9	Extracciones de cobre experimentales en función del tiempo, para distintas especies mineralógicas de concentrados de cobre, en condiciones similares.	92

Lista de tablas

Número de Tabla	Encabezado	Página
1.1	Propiedades físicas y mecánicas del cobre puro.	6
1.2	Reservas de Cobre de los doce principales países productores del metal.	7
1.3	Producción mundial de recursos minerales en 2007.	8
1.4	Los doce principales países productores de cobre y su aportación a la producción mundial.	9
1.5	Principales países exportadores e importadores de minerales y concentrados de cobre.	11
1.6	Principales países exportadores e importadores de cobre blister y ánodos.	12
1.7	Principales países exportadores e importadores de cobre refinado.	12
1.8	Valores de la producción de los metales más importantes extraídos en México en millones de dólares en 2009.	13
1.9	Porcentaje de uso de acuerdo a la propiedad del cobre.	14
1.10	Clasificación general del cobre y sus aleaciones.	15
1.11	Cantidad de cobre que se usa dependiendo en las diferentes aplicaciones.	15
1.12	Principales minerales de cobre. La calcopirita es por mucho el mayor recurso de cobre.	16
1.13	Clasificación de los minerales de acuerdo a su composición mineralógica.	17
2.1	Equivalente energético de proceso para la conversión del concentrado de cobre (25% Cu) a cátodos de cobre refinados.	21
2.2	Lixiviación de Minerales oxidados de cobre.	27
2.3	Velocidad de cementación para diferentes procesos.	38
2.4	Descripción y estructuras de los solventes LIX y KELEX para la extracción de cobre.	40

Número de Tabla	Encabezado	Página
3.1	Resultados de la medición de masa del picnómetro con material 2 y agua.	70
4.1	Recuperación de cobre y hierro al variar la concentración del KHSO_4 , la velocidad de agitación y el tiempo de lixiviación.	76
4.2 A	Solubilidad de manera cualitativa para compuestos iónicos comunes en agua a 25 °C (Chang, R., 2007).	84
4.2 B	Solubilidad en g/l y producto de solubilidad para diferentes compuestos metálicos (Pawlek, F., 1983).	84
4.3	Propiedades ácido-base de las sales	86
4.4	Valores de pH con diferentes disociaciones del sulfato ácido de potasio.	87
5.1	Parámetros óptimos para lixiviación con agitación.	93
5.2	Parámetros óptimos para la lixiviación sin agitación.	94

RESUMEN

Aproximadamente 90% del cobre producido en el mundo se obtiene de sulfuros minerales. En el tratamiento metalúrgico de sus minerales, los procesos piro se emplean en un 80%, mientras que el uso de los hidro es del 20%. Es importante mencionar que una ventaja de los procesos pirometalúrgicos es que el metal ya se obtiene en lingote, mientras que por un proceso hidrometalurgico se tiene que calentar el precipitado para fundirlo y obtener un lingote, este aspecto es importante de considerar por la alta temperatura de fusión, 1083°C, del cobre.

Estos procesos que tradicionalmente se emplean para procesar un concentrado y obtener el cobre en forma metálica, actualmente se les aplican muchas regulaciones ambientales, lo que ha originado investigar nuevas formas de tratamiento. Después de una sobreexplotación de los yacimientos de sulfuros de cobre, ahora también los minerales oxidados de cobre han comenzado a cobrar importancia.

La revisión bibliográfica mostró que investigadores en todo el mundo han publicado gran cantidad de trabajos, tendientes a encontrar nuevos procesos para recuperar el cobre a partir de sus minerales, estas nuevas propuestas consideran un menor impacto ambiental y menor consumo de energía. Pocos trabajos emplean reactivos sólidos para el tratamiento de los minerales.

En el caso de los minerales oxidados de cobre, no se ha publicado el uso del bisulfato de potasio para recuperar el cobre como sulfato en solución. En este trabajo de tesis, se presenta una propuesta en la que se utilizó una solución de bisulfato de potasio para lixiviar un mineral que contiene silicato de cobre, obteniéndose buenos resultados. Sobre todo porque el medio ácido que se alcanza sólo permite que el fierro presente en el mineral pase en pequeñas cantidades a solución.

OBJETIVO

Recuperación de cobre y disminución de los iones Fe en solución de un mineral de baja ley por lixiviación, con bisulfato de potasio.

METAS

1. Mediante la reacción de hidrólisis de la sal bisulfato de potasio, obtener un medio ácido para la formación de ácido sulfúrico.
2. Con el ácido sulfúrico formado se lixivia el cobre contenido en el mineral.
3. Seleccionar los mejores parámetros de temperatura, velocidad de agitación, tiempo de residencia, concentración del reactivo, etc., durante la lixiviación del mineral.

JUSTIFICACIÓN

Se considera que la lixiviación para minerales no sulfurados de cobre sólo es posible en medio ácido sulfúrico, sin embargo, esto trae como consecuencia la disolución del hierro y otros elementos asociados a este tipo de minerales. Esto es debido sobre todo a la baja acidez ($\text{pH} = 3$) que se obtiene al disolver esta sal en agua.

Introducción



En nuestra vida diaria tal vez no nos damos cuenta de que todas las cosas que usamos se han obtenido del medio ambiente que nos rodea, esto se debe a que la mayor parte de lo que obtenemos de la naturaleza lo transformamos en artículos que nos son más familiares.

Los elementos en la naturaleza forman compuestos que son llamados minerales, los cuales a su vez se aglomeran en cuerpos masivos conocidos como rocas y forman un yacimiento. A lo largo de la historia el hombre aprendió a identificar los minerales y las rocas, así mismo los elementos que contienen. Una vez que conoció los elementos comenzó a mezclarlos para obtener nuevos objetos que le son útiles para la vida diaria. Para el hombre todos los elementos tienen cierta importancia dependiendo del uso que se les dé.

Cada vez es mayor la demanda de elementos y es necesario encontrar y delimitar los depósitos de minerales que los contienen para una posterior extracción y comercialización. Una vez que se conoce un yacimiento mineral se procede a caracterizarlo por su geología y por los minerales que contiene y de aquí se sabe si algunos de ellos son de importancia económica. El siguiente paso es buscar el método de extracción de minerales más apropiado, esto corresponde a la Ingeniería de Minas. El conocimiento de la mineralogía del yacimiento también es importante para el método de beneficio a aplicar, lo cual nos permitiría separar la mena de la ganga. Finalmente se busca una manera de recuperar el cobre metálico que se encuentra en la mena mineral, dependiendo del tipo de mena, en la Metalurgia del Cobre se trata por procesos Pirometalúrgicos e Hidrometalúrgicos. Cuando ya se ha extraído él o los elementos de valor económico el siguiente paso es crear los objetos útiles para la vida diaria.

CAPÍTULO 1. PROPIEDADES, PRODUCCIÓN, MERCADO Y USOS DEL COBRE

1.1 Propiedades del Cobre

El cobre es un elemento con número atómico 29 y peso atómico 63.54, ocupa la primera posición del subgrupo IB en la tabla periódica de los elementos. El subgrupo IB también incluye los elementos plata y oro, y de hecho, el cobre comparte muchas características con estos metales nobles como resultado de su estructura atómica y electrónica.

1.1.1 Estructura electrónica

El núcleo del cobre está formado por 29 protones y de 34 a 36 neutrones y se rodea por 29 electrones. Los electrones están arreglados en una estructura descrita por la notación $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. El único electrón de la capa externa 4s es el causante de muchas de sus propiedades físicas importantes, incluyendo su alta conductividad eléctrica, su estabilidad química y su color rojizo.

La consecuencia más importante de la estructura electrónica del cobre es que lo hace comportarse como metal alcalino monovalente, excepto que su comportamiento se modifica por la existencia de capas de estado *d* llenas a una energía de aproximadamente 2 eV, bajo el estado de oxidación sin llenar 4s. Por ejemplo, los estados *d* llenos ocasionan la compresibilidad del cobre que lo hacen mucho menor que los otros metales monovalentes, tales como los metales alcalinos.

1.1.2 Propiedades físicas

Las propiedades del cobre (vea la Tabla 1.1) dependen de su pureza, ésta a su vez del tipo de proceso por el que se ha extraído de sus menas. De acuerdo a la cantidad de impurezas se pueden distinguir dos grupos de propiedades: por un lado las independientes del ordenamiento cristalino, por ejemplo, las propiedades termodinámicas y magnéticas. Por otro lado, las que dependen de los defectos cristalinos, entre las que se encuentran la conductividad térmica y

eléctrica, el comportamiento plástico y la resistencia a la corrosión (Günter, J., 2001).

Compresibilidad. Es una medida de la facilidad con que los átomos del metal pueden juntarse entre sí. Al igual que los otros átomos del grupo IB, el cobre tiene alta compresibilidad.

Densidad. A 298 K el valor varía entre 8.93 y 8.96 g/cm³, el último corresponde a un cobre con 99.999% de pureza, aunque por lo general se acepta una densidad de 8.94 g/cm³.

Propiedades térmicas. El Cobre se funde a los 1,083 °C, su punto de ebullición es a 2,595 °C. La conductividad térmica del cobre puro varía de 2,780 W/m K aproximadamente a 0 K a 177 W/m K a 2,273 K, con un valor máximo de 19,600 W/m K a alrededor de 10 K. A temperatura ambiente de 298 K la conductividad térmica tiene el valor de 393.6 W/m K.

Magnetismo. El cobre es diamagnético debido a que su susceptibilidad magnética es negativa. Algunas de sus aleaciones exhiben un comportamiento ferromagnético, que se produce por los elementos de adición como Ni y Fe, o Mn y Al en el caso de la aleación de Heussler. La permeabilidad magnética del cobre puro es muy baja, lo cual es muy útil, debido a que en presencia de campos magnéticos la baja permeabilidad magnética evita pérdidas de energía.

Conductividad y resistividad eléctrica

En 1913, la conductividad estándar del cobre puro sin alear se fijó por la International Electrotechnical Commission (IEC) como: Cobre sin alear de 1 m de longitud, peso de 1 g y densidad de 8.89 g/cm³. El alambre exhibió una resistencia de 0.15328 Ω. Este valor se asignó como un volumen de 100% de la International Annealed Copper Standard, escrito como 100% IACS. Corresponde a un volumen de resistividad de 0.017241 Ω-mm²/m (Günter, J., 2001). La conductividad y resistividad dependen en gran medida de la pureza, las que se han mejorado considerablemente desde que se estableció la IACS. Actualmente el mayor valor medido a temperatura ambiente (20 °C) para un volumen de conductividad con un

cobre muy puro es de aproximadamente de 103.6% IACS; el correspondiente volumen de resistividad es de $0.016642 \Omega\text{-mm}^2/\text{m}$ (Günter, J., 2001).

Tabla 1.1. Propiedades físicas y mecánicas del cobre puro (Wellinger, K., Krägeloh, E., et al., 1971).

Densidad	kg/dm ³	Laminado: 8.3...8.96 Vaciado: 8.95			
Calor de fusión	kJ/kg	211.85			
Resistencia a la tracción	kp/mm ²	Vaciado 16...20	Recocido 20...25	Estirado en frío 40...49	
Fractura a la expansión	%	25...15	50...30	4...2	
Límite de expansión	kp/mm ²	4...6	10...15	30...45	
Resistencia al corte	kp/mm ²		20	30	
Dureza Brinell	kp/mm ²	36	40...50	80...120	
Módulo de elasticidad	kp/mm ²		11700 12600	12200 13000	
Capacidad calorífica específica	$\frac{\text{kJ}}{\text{kg grado}}$	20 °C 0.385	600 °C 0.431	1000 °C 0.469	
Coefficiente de expansión térmica	1/grado	0...100°C 166×10^{-7}	25...30°C 177×10^{-7}	0...600°C 186×10^{-7}	
Conductividad térmica (99.9% Cu) ⁽¹⁾	$\frac{\text{kJ}}{\text{m s grado}}$	20 °C 3.94	100 °C 3.77	700 °C 3.52	Cu+0.04 % O ₂ (20 °C): 3.91 Cu+0.02 % P (20 °C): 3.39
Resistencia eléctrica específica ⁽²⁾	$\Omega \text{ mm}^2 / \text{m}$	Al rojo vivo 20°C 0.017 0.018	500 °C Aprox. 0.053	Punto de fusión 1083 °C Líquido: 0.102 Sólido: 0.213	
		99.94 % Cu +0.02% P (20 °C): 0.023			
Coefficiente de temperatura para la resistencia eléctrica	1/grado	20 °C: 6.9×10^{-3}		99.92% Cu+0.04 O ₂ : 3.9×10^{-3} (20 °C) 99.94% Cu+0.02 P: Aprox. 3×10^{-3} (20...200 °C)	
1) Valor máximo para el cobre extremadamente puro					
2) Resistencia eléctrica R_T del Cu a elevadas temperaturas $T(^{\circ}\text{C})$ dada por la relación:					
$R_T = 0.0172 \left[1 + 0.0041(T - 20) + 0.00000043(T - 20)^2 \right]$					

1.2 Reservas Mundiales de Cobre

El cobre es abundante en la corteza terrestre en un promedio de 50 g/t, aunque en algunos lugares el cobre alcanzó mayores concentraciones que ya se han minado en su mayor parte a lo largo de la historia, de los cuales se han extraído 0.7 trillones de libras que representan el 12% del total que en la actualidad se estima son reservas mundiales totales (5.8 trillones de libras) (British Geological Survey, 2007). Para el año 2010 se estimaron reservas mundiales alrededor de 630 millones de toneladas, en la Tabla 1.2 se muestran las reservas de los doce principales países productores de Cobre.

Tabla 1.2. Reservas de Cobre de los doce principales países productores del metal (U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2011).

Posición	País	Reservas (miles de toneladas)
1	Chile	150000
2	Perú	90000
3	Australia	80000
4	México	38000
5	Estados Unidos	35000
6	China	30000
7	Indonesia	30000
8	Rusia	30000
9	Polonia	26000
10	Zambia	20000
11	Kazajistán	18000
12	Canadá	8000

1.3 Producción Mundial de Cobre

Después del hierro y del aluminio, el cobre es el metal más producido y usado en el mundo. En la Tabla 1.3 se aprecia cual es la importancia del cobre frente a otros metales y recursos minerales.

La producción de cobre se registra de varias formas, dependiendo de la etapa de la producción que se considera. De esta forma se establece la producción minera, de fundición y refinación. La producción en la etapa de la minería está en términos del contenido de cobre recuperable. La producción de la fundición se registra ocasionalmente como la cantidad de mata producida, pero es más frecuente ponerla en términos del cobre blíster primario y de los ánodos y del blíster secundario. La producción de Cobre refinado se mide en términos de la refinación térmica y/o electrolítica (Günter, J., 2001).

Tabla 1.3. Producción mundial de recursos minerales en 2007(Brown, T.J., et al., 2008).

Recurso Mineral	Toneladas
Berilio	500
Tierras raras	682
Arsénico	1,500
Bismuto	5,300
Cadmio	18,800
Litio	20,000
Plata	20,988
Uranio	48,800
Cobalto metálico	52,900
Tungsteno	56,800
Cobalto	61,000
Vanadio	69,000
Antimonio	174,000
Molibdeno	193,000
Niobio y Tántalo	231,900
Mica	310,000
Bromo	461,000
Estaño	332,000
Metales del grupo del platino	498,000
Sienita de nefelina	765,000
Magnesio primario metálico	837,000
Azufre	1,300,000
Mercurio	1,400,000
Circonio	1,524,000
Níquel	1,632,000
Diatomita	2,018,000
Grafito	2,100,000
Asbestos	2,300,000
Oro	2,340,000
Gas natural	3,033,000
Plomo	3,600,000
Fluorita	5,700,000
Barita	8,100,000
Talco	8,600,000
Cinc	11,000,000
Cobre	15,500,000
Minerales de titanio	19,640,000
Feldespato	22,492,000
Magnesita	23,500,000
Minerales de cromo y concentrados	24,000,000
Caolín	25,500,000
Yodo	26,400,000
Potasa	33,500,000
Manganeso mineral	33,800,000
Aluminio	38,200,000
Yeso	149,700,000
Roca fosfórica	159,000,000
Bauxita	213,000,000
Sal	247,700,000
Hierro	2,043,000,000
Petróleo	3,885,000,000
Carbón	6,357,000,000

Tabla 1.4. Los doce principales países productores de cobre y su aportación a la producción mundial (U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2011).

Posición	País	Producción de 2009 (millones de toneladas)	Producción de 2010 Valores estimados (millones de toneladas)
1	Chile	5.32	5.520
2	Perú	1.26	1.285
3	Estados Unidos	1.19	1.120
4	China	0.96	1.150
5	Indonesia	0.95	0.840
6	Australia	0.90	0.900
7	Rusia	0.75	0.750
8	Zambia	0.65	0.770
9	Canadá	0.52	0.480
10	Polonia	0.44	0.430
11	Kazajistán	0.41	0.400
12	México	0.25	0.230

1.3.1 Cobre primario

El cobre primario es el que se extrae de las minas directamente de los recursos minerales que se encuentran en la corteza terrestre. Éste y las chatarras de cobre son las materias primas consumidas en la fabricación de productos semiterminados, que son ampliamente conocidos como semifacturas, semifabricados, o simplemente “semis”. A la vez los semis se utilizan en la producción de una variedad de cobres y aleaciones de cobre para la manufactura de productos de la industria o para los consumidores.

El cobre primario se produce en cerca de cincuenta países, de los cuales nueve producen alrededor del 80% del cobre, cada uno con más de 500, 000 toneladas por año (Brown, T.J., 2010). Durante 2009 la producción mundial alcanzó un total de 15.87 millones de toneladas de cobre primario refinado (Edelstein, D. L., 2010). En el año 2010 se estima que la producción mundial alcanzó un total de 16.2 millones de toneladas de cobre primario refinado (U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2011).

En el año 2010 México obtuvo la producción de cobre más baja desde 1987, con 227 mil 750 toneladas. De la producción total de Cobre, aproximadamente el 15% se obtiene por la vía hidroelectrometalúrgica (Davenport, W.G., et al., 2002), por lo que la cantidad de Cobre en México extraída de esta manera es cercana a 34 mil 162 toneladas.

El avance en la minería y en las técnicas metalúrgicas ahora permite la extracción del cobre a partir de minerales de baja ley que, antes se consideraban ganga. Sin embargo en muchos casos el ciclo de la lixiviación se mide en años, lo que representa un atraso en la producción del metal por estos métodos (Brown, T.J., 2010).

1.3.2 Cobre secundario

El Cobre secundario es el producto que se obtiene de la fundición de la chatarra de este metal. La facilidad con la que se recicla el cobre y sus aleaciones es enorme, debido a que la mayor parte se utiliza en forma metálica o en aleaciones, cuyo valor intrínseco es demasiado alto como para animar la recuperación y el reciclado. En 2007 la cantidad de cobre obtenido por fundición fue de 12.2 millones de toneladas, incluyendo al cobre primario y al cobre secundario. Considerando que la producción total de cobre refinado alcanzó un total de 20.9 millones de toneladas y la de cobre primario de 15.5 millones de toneladas en 2007 (aproximadamente), se puede estimar que la cantidad de cobre secundario fue de 6.8 millones de toneladas (32.5% de la producción total de cobre).

1.4 Mercado internacional del cobre

El cobre entra en el mercado internacional principalmente en la forma de concentrados, blíster, ánodos, lingotes y cátodos refinados, y semis de cobre. Los tres principales mercados de cobre son el LME (London Metal Exchange) de Londres, el COMEX (Commodities Exchange) de Nueva York y la bolsa de metales de Shanghái. Estos tres mercados fijan diariamente el precio del cobre y los contratos futuros sobre el metal. El precio se fija en dólares/libra (Günter, J., 2001).

1.4.1 Concentrados

El comercio de los concentrados es realizado principalmente por las minas que no tienen una fundición asociada, caso en el que lo venden en el mercado mundial o para procesarlo en fundiciones extranjeras, minas que producen más de lo que sus fundiciones pueden procesar venden el sobrante. Los concentrados

también son vendidos cuando, por una u otra razón, las fundiciones que los recibían son cerradas. Los compradores en el mercado internacional de concentrados son países altamente industrializados sin suficientes reservas de minerales. En la Tabla 1.5 se muestra el flujo en los principales diez países productores que tuvieron intercambio comercial de los minerales y concentrados de Cobre con sus compradores más importantes en el año 2009.

Tabla 1.5. Principales países exportadores e importadores de minerales y concentrados de cobre (International Copper Study Group (ICSG), 2010).

Posición	País	
	Exportador	Importador
1	Chile	China
2	Perú	Japón
3	Indonesia	India
4	Australia	República de Corea
5	Canadá	Alemania
6	Brasil	España
7	Kazajstán	Filipinas
8	USA	Bulgaria
9	Argentina	Brasil
10	Mongolia	Suiza

1.4.2 Cobre ampollado y ánodos de cobre

El cobre ampollado es producido en convertidores. La conversión representa el primer paso de la refinación. Este producto está lleno de ampollas o ámpulas, de aquí su nombre. Contiene cerca del 98% Cu, y los metales preciosos contenidos en la mata.

El cobre ampollado es comercializado en forma de bloques, un tipo de lingote. El mercado internacional de cobre blíster es menor que el de los concentrados, debido a que las fundiciones están más inclinadas a localizarse más cerca de las refinerías que de las minas. En la Tabla 1.6 se muestra el flujo de las exportaciones e importaciones de cobre ampollado y ánodos en el mundo en el año 2009. El ánodo de cobre es un cobre refinado térmicamente hecho a partir del cobre ampollado.

Tabla 1.6. Principales países exportadores e importadores de cobre ampollado y ánodos (International Copper Study Group (ICSG), 2010).

Posición	País	
	Exportador	Importador
1	Chile	Bélgica
2	Bulgaria	China
3	Canadá	USA
4	Países Bajos	Canadá
5	España	México
6	Turquía	Países bajos
7	Eslovaquia	República de Corea
8	Finlandia	Australia
9	USA	Austria
10	Filipinas	Turquía

1.4.3 Cobre refinado

El término “cobre refinado” se refiere al metal con un contenido de cobre de al menos 99.99%, aunque algunas leyes especiales son tan puras como 99.9999%. El cobre refinado es el que se obtiene electrolíticamente, En la Tabla 1.7 se muestran los principales 10 países exportadores con sus compradores de cobre refinado para el año 2009.

Tabla 1.7. Principales países exportadores e importadores de cobre refinado (International Copper Study Group (ICSG), 201).

Posición	País	
	Exportador	Importador
1	Chile	China
2	Zambia	USA
3	Japón	Alemania
4	Rusia	Italia
5	Perú	Taiwán
6	Australia	República de Corea
7	Kazajstán	Turquía
8	Polonia	Francia
9	Bélgica	Países Bajos
10	Países Bajos	Tailandia

1.5 Valor de la producción de cobre

Los recursos energéticos son los que tienen un mayor valor, en su producción a nivel mundial y, además tienen un gran valor para el hombre, sin embargo, muchos de estos recursos energéticos no podrían usarse sin emplear los recursos naturales metálicos como es el caso del cobre. En la Tabla 1.8 se muestran valores de la producción de algunos metales en México durante el 2009 en millones de dólares, donde se aprecia que después del oro y la plata, el cobre es el metal con el que se generan mayores recursos económicos.

Tabla 1.8. Valores de la producción de los metales más importantes extraídos en México en millones de dólares en 2009 (Informe anual 2010, Cámara Minera de México)

Metal	Millones de dólares
Oro	1,599
Plata	1,276
Cobre	1,158
Hierro	360

El precio pagado por el cobre (en las bolsas de los metales) primeramente refleja los balances globales de la oferta y la demanda, que pueden ser afectados significativamente por la actividad especulativa, tipo de cambio de divisas y nuevos mercados. La demanda y el precio del cobre típicamente reflejan los ciclos de la economía global, y como resultado el precio del cobre ha experimentado mayores fluctuaciones históricamente. Todos los precios del cobre establecidos están basados en el London Metal Exchange en el precio diario del efectivo oficial. En la Figura 1.1 se muestra un gráfico con los precios en dólares por tonelada de cobre, entre el periodo que comprende de enero de 2000 a julio de 2010.

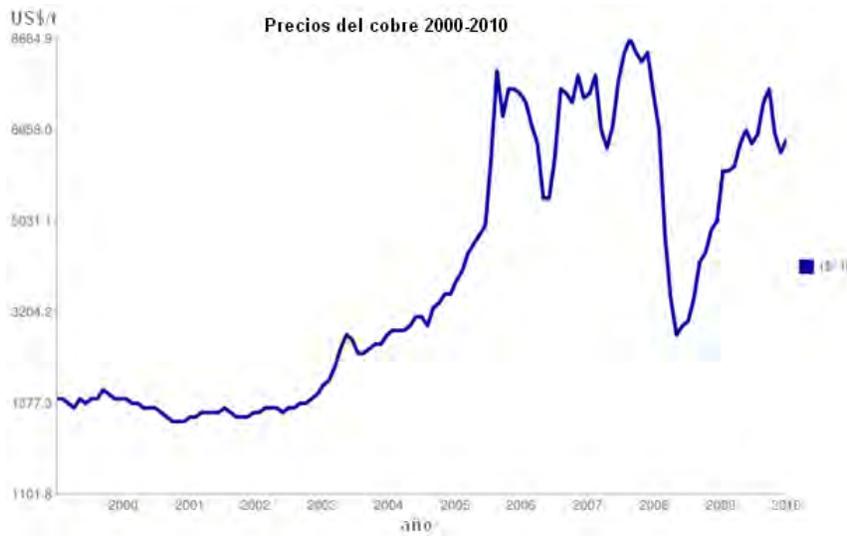


Figura 1.1. Precios del cobre en dólares por tonelada en el periodo comprendido entre enero de 2000 y julio de 2010 (Mongabay, 2010).

1.6 Usos del Cobre

El cobre es sobre todo importante debido a sus propiedades eléctricas, su alta resistencia a la corrosión, sus propiedades térmicas, estructurales, mecánicas y estéticas. En la Tabla 1.9 se muestran los porcentajes de uso del cobre de acuerdo a la propiedad explotada.

Tabla 1.9. Porcentaje de uso de acuerdo a la propiedad del cobre (Davenport, W.G., et al., 2002).

Propiedad explotada	% de uso
Conductividad eléctrica	61
Resistencia a la corrosión	20
Conductividad térmica	11
Propiedades estructurales y mecánicas	6
Estéticas	2

El uso del cobre como metal también depende de la composición química de sus aleaciones, ya que éstas mejoran sus propiedades tanto físicas como químicas, en la Tabla 1.10 se muestra la clasificación general de sus aleaciones. Un 30% del cobre se utiliza en aleaciones, de las que casi el 90% se trabajan en frío.

Los productos de cobre que genera la industria tienen múltiples aplicaciones en nuestra vida diaria, se usan en edificios, productos eléctricos y electrónicos, maquinaria industrial y equipo, equipo para el transporte, utensilios y equipos para alimentación, etc. Sus usos tienen aproximadamente la distribución marcada en la Tabla 1.11.

Tabla 1.10. Clasificación general del cobre y sus aleaciones (Autores varios).

A) Cobre de muy alta pureza
B) Cobre débilmente aleados
C) Aleaciones con alto contenido de cobre
D) Aleaciones cobre-cinc (latones) Aleaciones cobre-cinc-plomo (latones con plomo) Aleaciones cobre-cinc-especiales (latones especiales)
E) Aleaciones cobre-estaño (bronces)
F) Aleaciones cobre-aluminio (cuproaluminios)
G) Aleaciones cobre-níquel (cuproníqueles)
H) Aleaciones cobre-níquel-cinc-plomo (alpaca con plomo)

Tabla 1.11. Cantidad de cobre que se usa dependiendo en las diferentes aplicaciones (Davenport, W.G., et al., 2002).

Aplicación	% de uso
Construcción de edificación	40
Productos eléctricos y electrónicos	25
Maquinaria industrial y equipo	14
Equipo de transportes	11
Otros	10

El cobre es necesario para la vida de plantas y animales (fotosíntesis, proteínas); se usa también en productos farmacéuticos.

1.7 Minerales de Cobre

El cobre se combina con elementos para formar una gran variedad de minerales. De éstos se han identificado más de 150 especies que contienen cobre pero sólo un pequeño número de estos, siendo la calcopirita (CuFeS_2) el más importante, son de importancia económica (Brown, T.J., et al., 2010). En la Tabla 1.12 se presentan los minerales más importantes desde el punto de vista económico.

Tabla 1.12. Principales minerales de cobre. La calcopirita es por mucho el mayor recurso de cobre (Davenport, W.G., et al., 2002).

Tipo	Minerales comunes	Fórmula química	% Cu teórico
Sulfuros minerales primarios (sulfuros hipogénicos)	calcopirita	CuFeS_2	34.6
	bornita	Cu_5FeS_4	63.3
Minerales secundarios (sulfuros supergénicos)	calcocita	Cu_2S	79.9
	covelita	CuS	66.5
Cobre nativo	metal	Cu^0	100
Carbonatos	malaquita	$\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$	57.5
	azurita	$2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$	55.3
Hidroxi-silicatos	crisocola	$\text{CuOSiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.2
Hidroxiclорuros	atacamita	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	59.5
Óxidos	cuprita	Cu_2O	88.8
	tenorita	CuO	79.9
Sulfatos	antlerita	$\text{CuSO}_4\cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	53.7
	brocantita	$\text{CuSO}_4\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	56.2

Estos se presentan comúnmente en la corteza terrestre como menas de sulfuros y sulfuros complejos, menas oxidadas y en asociaciones con otros sulfuros metálicos, que constituyen los llamados sulfuros complejos, masivos o polimetálicos.

Se pueden ordenar en cuatro grupos de acuerdo a su composición química (Tabla 1.13). En el primer grupo se encuentran los sulfuros primarios calcopirita y bornita, que son los más abundantes en menas de pórfidos cupríferos y, los sulfuros secundarios calcocita y covelita. Todas estas especies mineralógicas se encuentran asociadas en mayor o menor proporción con pirita y a veces con sulfuros dobles de As y Sb.

Tabla 1.13. Clasificación de los minerales de acuerdo a su composición mineralógica (Llorente, D. E., et al., 1991, p. 63).

Mineral	Composición	%Cu
I. Sulfuros		
a) Simples		
calcocita	Cu_2S	79.86
covelita	CuS	66.48
b) Dobles (Cu/Fe)		
bornita	Cu_5FeS_4	63.33
calcopirita	CuFeS_2	34.64
c) Dobles (Cu/As-Sb)		
Enargita	Cu_2AsS_4	48.42
Tetraedrita	$\text{Cu}_8\text{Sb}_2\text{S}_7$	52.07
Estannita	$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	29.58
II. Oxidados		
Cuprita	Cu_2O	88.82
Tenorita	CuO	79.70
Azurita	$2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$	55.30
Malaquita	$\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$	57.60
Crisocola	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.10
Dioptasa	$\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	57.90
Brocantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	56.20
Calcantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.46
Antlerita	$3\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	53.76
Atacamita	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3 \text{Cl}$	59.50
Cobre metálico	Cu	
III. Sulfuros complejos	(Fe-Cu-Pb-Zn)	
IV. Mixtos	Óxidos-Sulfuros	

En el segundo grupo, los minerales oxidados, también representan una fuente importante de cobre, estas menas se presentan generalmente en forma de carbonatos, óxidos, hidroxil-silicatos y sulfatos, pero en menor extensión. La azurita, malaquita, crisocola y cuprita son los que tienen importancia industrial. Los sulfuros complejos forman el tercer grupo, los cuales son asociaciones de sulfuros primarios con otros sulfuros metálicos, principalmente pirita, blenda y galena. Son minerales finamente diseminados que presentan dificultades en su tratamiento. Por último, en el cuarto grupo, se incluyen menas mixtas compuestas de óxidos-sulfuros o sulfuros-óxidos, generalmente refractarias a un tratamiento convencional y que requieren procesos mixtos específicos, según que la ganga sea ácida o alcalina.

1.8 Yacimientos Porfídicos de Cobre

Es importante mencionar los yacimientos minerales de cobre porfídico, ya que en Latinoamérica son los más abundantes y, por lo tanto, son los de mayor interés económico para la región.

El típico yacimiento porfídico de cobre, en su estado original de formación, corresponde a un cuerpo intrusivo, de tipo monzonita/dacita, que contiene mineralización primaria finamente diseminada de calcopirita, CuFeS_2 , y de pirita, FeS_2 , con subproductos tales como molibdenita, MoS_2 , oro - generalmente en estado nativo - y plata, sea ésta nativa o como sulfuro, Ag° y Ag_2S .

Generalmente, este tipo de yacimiento primario ha sido sometido, por un largo tiempo geológico -medido en millones de años - a una intensa transformación producida por fenómenos de oxido-reducción. Entre éstos se pueden destacar, en primer lugar, los que suceden a profundidad, como son los de oxidación hidrotermal, que ocurren a altas presiones y temperaturas, muy superiores a las atmosféricas (Domic, E. M., 2001).

También contribuyen a estas transformaciones otros fenómenos de meteorización y oxidación, en condiciones más cercanas al ambiente atmosférico, particularmente cuando el yacimiento está más cercano a la superficie, o la erosión lo ha dejado expuesto a ella. La alteración que producen los diversos niveles del agua superficial, las sales que en ella se disuelven, sus contenidos de oxígeno disuelto y, muy probablemente, todo ello catalizado por la acción de bacterias - sulfo y ferro-oxidantes - dan origen a la situación general que se describe en la Figura 1.2 (Domic, E. M., 2001).

En esas condiciones esencialmente oxidantes, y actuando las bacterias como catalizadores, los sulfuros de cobre y fierro correspondientes a la mineralización primaria - básicamente constituida de calcopirita y pirita - sufren una transformación que en su forma más simple, puede ser representada así:



De esta manera, las soluciones acidas de sulfato de cobre, ya agotadas en su contenido de oxígeno, descienden y reaccionan con nuevos sulfuros, pero ahora en las condiciones reductoras que prevalecen bajo el nivel freático de la capa del agua subterránea (Domic, E. M., 2001).

Así se van gradualmente convirtiendo las especies minerales primarias- de pirita y calcopirita -en minerales secundarios - del tipo calcosina/covelina - según las siguientes expresiones que presentan una estequiometría esencialmente variable:

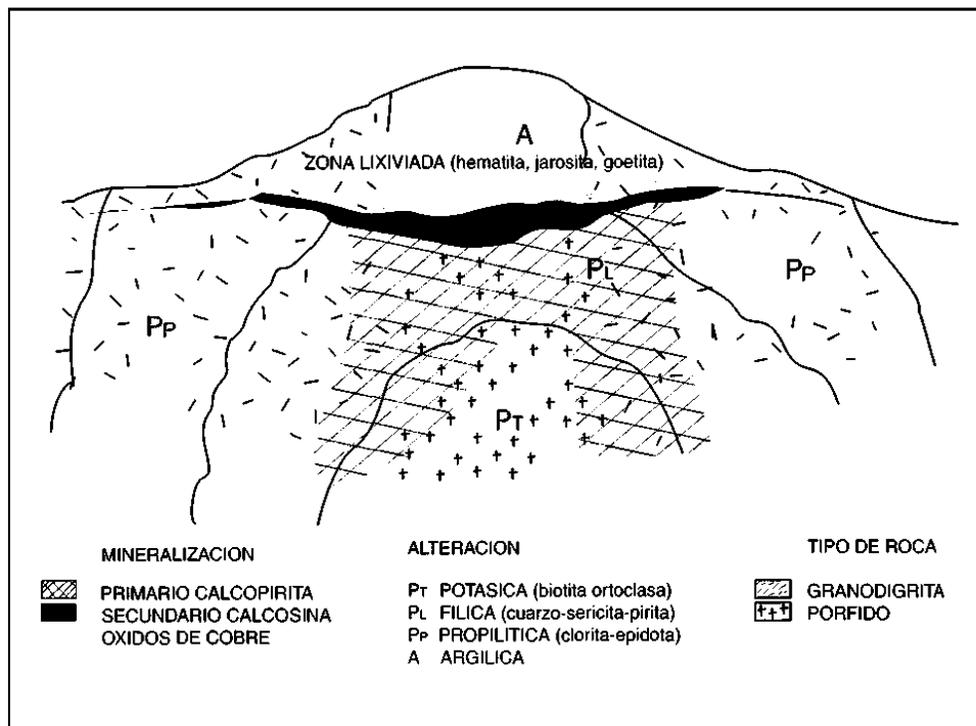
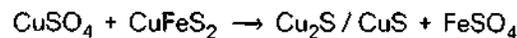
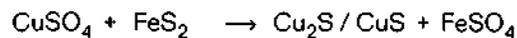


Figura 1.2. Esquema típico de un yacimiento porfídico de cobre, cercano a la superficie, erosionado y sometido a fenómenos de meteorización y oxidación (en Domic, E. M., 2001).



Una oxidación posterior de esta zona de enriquecimiento - también eventualmente catalizada por bacterias - puede conducir a la formación de los llamados *minerales oxidados*, tales como: crisocola, tenorita, brochantita, malaquita, atacamita, etc., según cuál sea el ambiente de impurezas y/o ganga

prevaliente en el entorno en que precipitaron: abundancia relativa de oxígeno, o bien disponibilidad de SiO_2 coloidal (ácido polisilícico), o de CO_2 , o bien de cloruros (por presencia de agua salada), etc. Este ambiente localmente diverso provocará, respectivamente, la formación de sulfatos y de óxidos, propiamente; de silicatos, de carbonatos, de cloruros y oxiclорuros, etc (Domic, E. M., 2001).

Asimismo, en esta etapa de transformaciones secundarias, queda de manifiesto la importancia que tienen también las reacciones entre el ácido sulfúrico y los minerales de la ganga, tales como las ortoclasas, ya que conducirán a la formación de arcillas (Domic, E. M., 2001).

Cuando el fracturamiento encauza las soluciones a través de una falla geológica que conduce, por ejemplo, a una zona de mayor permeabilidad de la roca o de depositación de gravas sedimentarias con alta permeabilidad entre los clastos, la migración de dichas soluciones se ve muy favorecida y puede producirse hasta alcanzar varios kilómetros, desde la zona en que se generaron las soluciones. En ese nuevo punto las condiciones físico-químicas del ambiente receptor pueden ser muy diversas a las originales y las soluciones se precipitan, generalmente en la forma de silicatos complejos que contienen significativas cantidades de hierro y de manganeso. Esta mineralización corresponde a los así denominados copper wad y copper pitch, además de crisocola, dioptasa y otras especies oxidadas complejas de cobre (Domic, E. M., 2001).

2. HIDROMETALURGIA DEL COBRE

La hidrometalurgia se ha desarrollado en el siglo pasado, mientras que la pirometalurgia tiene su origen en la antigüedad. No hay duda sobre la gran expansión y beneficios que ha traído la hidrometalurgia a la metalurgia extractiva. La lixiviación selectiva es un medio incalculable para recuperar los metales de baja ley, que no pueden ser físicamente beneficiados y que son inadecuados para su tratamiento pirometalúrgico; separaciones difíciles de lograr como Co-Ni, Zr-Hf, se han producido por métodos hidrometalúrgicos. Los procesos modernos emplean en algunos pasos procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos cada uno en su lugar más idóneo.

Se dice que la hidrometalurgia utiliza poca energía y que no contamina tanto como los procesos pirometalúrgicos. Los hechos demuestran totalmente lo contrario como se observa en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Equivalente energético de proceso para la conversión del concentrado de cobre (25% Cu) a cátodos de cobre refinados. (Kellog, H.H. 1982)

Proceso	Energía Total del Proceso [GJ/ton cobre]
·Pirometalúrgico y Electro-refinado.	
Fusión en horno de reverbero (carga de producto de tostación)	29.9
Fusión en horno Outokumpu (con O ₂)	25.3
Fusión instantánea con oxígeno, proceso INCO	22.1
Proceso Noranda (obtención de la mata, con O ₂)	25.5
Proceso Mitsubishi (con O ₂)	24.4
·Hidrometalúrgico.	
Arbiter-Anaconda (lixiviación con NH ₃ , reducción electrolítica)	72
Cymet (lixiviación con FeCl ₃)	36
Tostación-lixiviación-reducción electrolítica	35

Esta tabla muestra claramente que los procesos hidrometalúrgicos son más energéticos que los pirometalúrgicos. La creencia contraria proviene del concepto erróneo de que para alcanzar altas temperaturas es necesaria una gran cantidad de energía. Al calentar una solución acuosa de 25 a 75 °C, debemos calentar no sólo las sales disueltas sino también una cantidad mayor de 10 a 50 veces en agua, las velocidades de reacción son generalmente lentas lo que significa mayor tiempo de residencia y menor producción. En la pirometalurgia las reacciones a 1200°C son más rápidas y tienen un mejor aprovechamiento de la superficie del reactor y al quemar azufre de los minerales sulfurados trae una baja del consumo de combustible.

Con respecto a la baja contaminación la hidrometalurgia es superior si se compara con las fundidoras de principios del siglo XIX; las plantas modernas de beneficio de cobre utilizan aire enriquecido con oxígeno u oxígeno al 98%, lo cual disminuye el volumen de gases, pues son atrapados y limpiados antes de arrojarse a la atmósfera. Las escorias de cobre son comerciales, mientras que los residuos de lixiviación como jarositas, etc. representan un gasto extra en costos de deposición de jales, además los metales nobles no se recuperan por el proceso hidrometalúrgico.

2.1 Solventes para la Lixiviación de los Minerales de Cobre

Los solventes más utilizados en la lixiviación de minerales de cobre son:

- Ácidos diluidos

Para minerales oxidados siempre y cuando no contengan calcita o dolomita como ganga. El ácido más usado es el H_2SO_4 en el intervalo de concentración 2-10 %, que además es el más barato. Se utiliza en la lixiviación en terreros y en tanques por agitación.

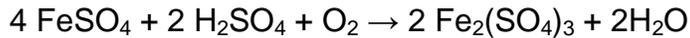
- Sulfato férrico en solución ácida (H_2SO_4)

Se utiliza para sulfuros y óxidos de cobre a excepción de minerales con carbonatos como ganga.

Los sulfuros se oxidan con el sulfato férrico:



el sulfato ferroso reacciona con el oxígeno del aire en presencia del H_2SO_4 para regenerar el sulfato férrico:



- Soluciones alcalinas amoniacaes con carbonato de amonio.

Se utiliza para minerales oxidados con ganga soluble en ácidos. El cobre se solubiliza formando un complejo $[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$ a partir del cual por calentamiento se desprende NH_3 y CO_2 quedando el cobre en forma de óxido o en forma elemental en polvo al reducirse con gases.

Al utilizar un solvente específico para la extracción económica del cobre, es necesario tratar minerales de baja ley, ya que los minerales ricos en cobre dificultan la lixiviación por lo siguiente:

- Son necesarias grandes cantidades de solvente
- El tiempo de reacción es mayor

Finalmente los costos de amortización de las grandes plantas, así como los gastos de transporte de la pulpa y otros solventes no tienen relación con los costos de ruta pirometalurgica.

Si a los minerales ricos en cobre se les trata con una solución concentrada, se disolverán algunos metales indeseables, así como también algo de la ganga, lo cual aumentará los gastos de refinación. Por otro lado, utilizar soluciones concentradas produce una disminución de la solubilidad del metal.

Una vez que el cobre está en solución formando determinada sal, se puede dejar en esa forma o bien reducirlo a su estado elemental:

MEDIOS REDUCTORES

- | | |
|--|--|
| 1) Reductores que permiten la regeneración del solvente | 2) Reductores que no permiten la regeneración del solvente |
| -Reducción por presión con H ₂ y CO | -Reducción con chatarra de hierro |
| -Reducción térmica y condensación de solventes amoniacales | (Cementación) |
| -Reducción electrolítica | |

Velocidad de Reacción. Para la transformación en tiempo y volumen de la masa (solute) en las operaciones de lixiviación y precipitación, éstas pueden ser, ya sea transformaciones heterogéneas en la interfase sólido/líquido o reacciones homogéneas en solución; los siguientes pasos pueden ser sobre todo determinados por la velocidad:

- Transporte del solvente a la interfase sólido-líquido.
- Reacción sobre la superficie del sólido.
- Transporte del producto de reacción a la solución

De acuerdo a la primera ley de Fick la velocidad de difusión es proporcional a la velocidad de disolución dependiendo de:

- Coeficiente de difusión ca. 10^{-5} cm²/seg (es función de la temperatura)
- Superficie de reacción libre
- Capa límite de difusión
- Gradiente de concentración en la interfase y solución.

Los parámetros que mejoran la velocidad de disolución son:

- Aumento en la superficie de reacción por trituración o molienda (ya que la velocidad de disolución es proporcional al tamaño de grano)

- Por agitación de la solución, la capa límite de difusión disminuye de $\delta \approx 0.05$ cm en reposo a 0.001 cm en soluciones fuertemente agitadas.

- A mayores temperaturas y agitación el gradiente de concentración y la fuerza impulsora de la transformación se incrementan.

2.2 Procesos de Disolución de Minerales de Cobre

Los procesos hidrometalúrgicos se seleccionan en función del tipo y ley (concentración) del mineral, en general podemos dividir en 4 pasos principales los diferentes procesos hidrometalúrgicos:

- PREPARACIÓN DE MINERALES. Trituración, molienda, tratamiento térmico (tostación oxidante, clorante, o sulfatante)
- LIXIVIACIÓN. Dump, Heap, Vat, agitada, a presión.
- TRATAMIENTO DEL PRODUCTO DE LIXIVIACIÓN. Concentración, refinación.
- OBTENCIÓN DEL METAL. Precipitación, Recristalización, Cementación, Reducción electrolítica, Reducción con gas.

Los yacimientos de minerales oxidados son explotados con explosivo con el objeto de reducir el tamaño de la roca y mejorar así la velocidad de disolución. Los sulfuros son triturados y molidos hasta obtener el 100 % < 74 μm para poder así flotarlos y obtener concentrados con un contenido de 25–30% de Cu. En la Figura 2.1 se representa el consumo de energía en GJ/t de Cu en barra a partir de minerales oxidados y sulfurados. En las abscisas se presenta el contenido de cobre de cada paso de los procesos. El consumo de energía en la preparación de minerales a partir de óxidos está representado por la línea unida por tres esferas oscuras de abajo hacia arriba, alcanzando un valor de 35-40 GJ/t de Cu en terrero, antes de lixivarse y extraerse por solventes. Para minerales sulfurados (esferas blancas) se utiliza casi el 80 % de energía en el proceso de minería y concentración, obteniéndose un concentrado de 25-30 % de Cu.

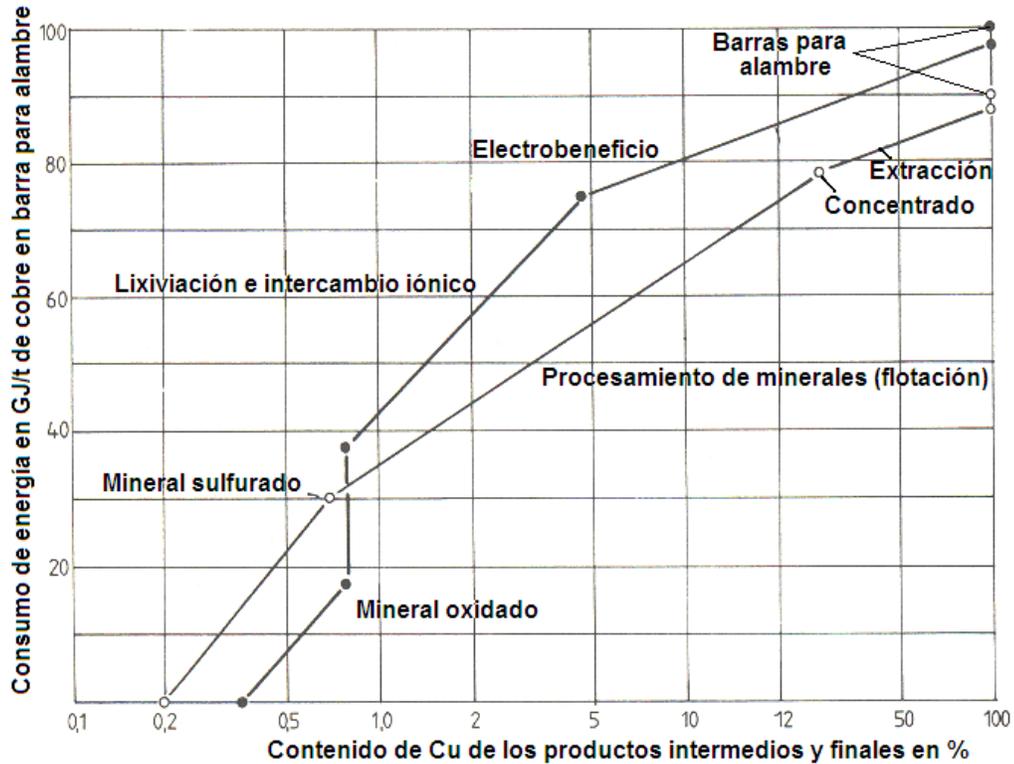


Figura 2.1. Contenido de Cu de los productos intermedios en (%). (Hilbrans H. y Paschen, P. 1981)

Métodos de lixiviación para minerales oxidados.

- a) Lixiviación in situ.
- b) Lixiviación Dump-Heap
- c) Lixiviación Vat
- d) Lixiviación por agitación

Los métodos a y b utilizan la misma técnica. El mineral pasa por un proceso de reducción de tamaño para exponer los minerales de cobre a soluciones de ácido sulfúrico que contiene bacterias, el ácido cae por gravedad a través de los minerales. Un requisito indispensable es que la solución final se pueda recolectar y que la ganga no consuma mucho disolvente. En la lixiviación in situ, el material se reduce de tamaño por explosiones, y no es transportado, lixivándose en el mismo lugar.

En la lixiviación Dump se utilizan los restos de minerales de las operaciones mineras a cielo abierto, estos se amontonan o apilan en millones de toneladas distribuyendo el solvente sobre la superficie, para que se desplace a través de los minerales en forma de gotas.

La lixiviación Heap es semejante a la Dump, sólo que en la Heap en lugar de utilizar restos de minerales, se utilizan minerales oxidados, los cuales se trituran y se apilan en montones de 100,000 a 500,000 toneladas. El tamaño del mineral es menor (~10 cm) siendo la lixiviación más rápida.

La solución final de Cu de los 3 casos es de 1-5 kg Cu/m³ el cual se separa por medio de extracción por solventes o cementación.

Las velocidades de aplicación del solvente son para Dump e in situ de 0.05-0.5 m³/día·m² y para Heap de 0.1 a 0.2 m³/día·m² de superficie horizontal. La Tabla 2.2 muestra otros detalles de los procesos de la lixiviación de cobre.

La lixiviación Vat tiene como objetivo producir una solución con un alto contenido de cobre (30-50 kg Cu/m³) para utilizarla directamente como electrolito. La concentración de H₂SO₄ es alta como se observa en la Tabla 2.2, el tamaño de grano es de ~1 cm y la lixiviación se lleva a cabo en paralelepípedos de 25 m de largo, 15 m de ancho y 6 m de altura, cuya capacidad es de 3000-5000 t de mineral. Por éste proceso se han recuperado hasta 150,000 t de Cu/año en solución en Chuquicamata (Chile) a partir del mineral antlerita 3 CuO·SO₃·2 H₂O.

Tabla 2.2. Lixiviación de Minerales oxidados de cobre (Biswas, A. K. y Davenport, W. G. 1976).

Método de lixiviación	Mineralización	% Cu en el mineral	Concentración de H ₂ SO ₄ en el lixivante (Kg m-3)	Concentración de Cu en la solución cargada (Kg m-3)	Tiempo de lixiviación	Tamaño representativo de la operación	Cobre lixiviado (toneladas/día)	Referencia	Producción de cobre mundial estimada por el método (toneladas/día)
In situ	Oxido (con algo de sulfuro)	0.5-1	1-5	1-2	5-25 años	4 × 10 ⁶ toneladas de mineral	20	Ranchers (1972) Asarco (1972)	50,000
Dump	Óxido/sulfuro desecho de mina	0.2-1	1-5	1-2	3-20 años	5 × 10 ⁶ toneladas de desperdicio	100	Power (1964)	250,000
Heap	Óxido	0.5-1	2-10	2-5	½-1 años	3 × 10 ³ toneladas de mineral	20	Cu Metal (1966) Rawling (1969)	50,000
Vat	Óxido	1-2	50-100	30-40	5-10 días	6-12 vats	10-120	Verney <i>et al.</i> (1969) Argall (1973)	150,000
Agitación	Óxido (Concentrado)	20-30	50-100	30-50	2-5 h	45 tanques de lixiviación 47 espesadores	350	Theys (1970)	300,000
	Producto de tostación	30-40	50-100	30-50	2-5 h				

Debido al poco tiempo de lixiviación (5-10 días) los sulfuros de cobre no se pueden lixiviar por este proceso.

La lixiviación por agitación de óxidos de cobre concentrados, se limita a partículas muy finas (90% $-75\mu\text{m}$) de óxido de cobre o a productos de tostación de cobre, ésta tostación se utiliza para formar CuSO_4 , el cual es soluble en agua-ácido sulfúrico (H_2SO_4), el ácido sulfúrico se puede obtener a partir de los gases de tostación.

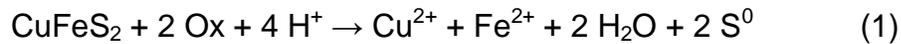
Los costos de operación y capital son muy bajos para métodos como Dump, in Situ y Heap por lo que son preferidos sobre todo para minerales de baja ley. Las lixivitaciones Vat y por agitación son más costosas, pero están limitadas a minerales de alta ley o concentrados. Los minerales oxidados pueden lixiviarse por cualquier método, los sulfuros en menor cantidad se pueden lixiviar por el método Dump o in situ, ya que necesitan mayor tiempo de residencia. El desarrollo en la extracción por solventes permite concentrar soluciones muy diluidas de cobre.

2) Métodos de lixiviación para minerales sulfurados.

La hidrometalurgia del cobre no se ha limitado a minerales oxidados de cobre de baja ley, sino que también se han desarrollado procesos para el tratamiento de concentrados del mineral más abundante del cobre (calcopirita CuFeS_2) y difícil de lixiviar. Así un proceso capaz de lixiviar calcopirita se puede aplicar a cualquier otro mineral sulfurado de cobre.

Los métodos de lixiviación para óxidos de cobre no se pueden adaptar para concentrados de sulfuros de cobre, debido a la diferente naturaleza química de ambos. La lixiviación de los sulfuros debe realizarse de manera selectiva para no solubilizar los elementos de la ganga, o sea con solventes diluidos. Los principales minerales son: CuFeS_2 , Cu_2S , CuS , Cu_5FeS_2 , los cuales reaccionan fácilmente con reactivos diluidos a excepción de la calcopirita, ya que es el compuesto de mayor estabilidad.

La oxidación de la calcopirita puede ser selectiva o completa de acuerdo a las siguientes reacciones:



Ox = átomo de oxígeno equivalente de diferentes medios oxidantes.

En la oxidación selectiva el sulfuro de la calcopirita es parcialmente atacado, mientras que en la oxidación completa el sulfuro pasa a ión sulfato, o iones de sulfosales según la reacción:



En la oxidación completa, el Fe^{2+} puede pasar a Fe^{3+} en pasos adicionales. La selectividad se refiere siempre a la oxidación o no oxidación del sulfuro. A partir de las dos reacciones anteriores de oxidación se observa que, la primera reacción consume sólo una cuarta parte del medio oxidante, ningún ión se forma que tenga que ser eliminado de la solución circulante, el consumo de iones hidrógeno es una ventaja, si es que el metal se obtiene por reducción electrolítica. Existen sin embargo limitaciones técnicas para la oxidación selectiva, de acuerdo a la Figura 2.2, esta reacción (en base al equilibrio termodinámico) es imposible que se lleve a cabo, ya que la reactividad del primer azufre formado es pequeña, lo cual provoca que se pueda llevar a cabo sólo en soluciones ácidas, cuyo potencial de oxidación se debe adecuar, el potencial de oxidación de la atmósfera tiene poco efecto en ésta reacción. A valores mayores de pH, o sea en soluciones amoniacales, las cuales tienen la ventaja de que el hierro no se solubiliza, la oxidación sólo puede ser completa, o sea se forma sulfato de amonio.

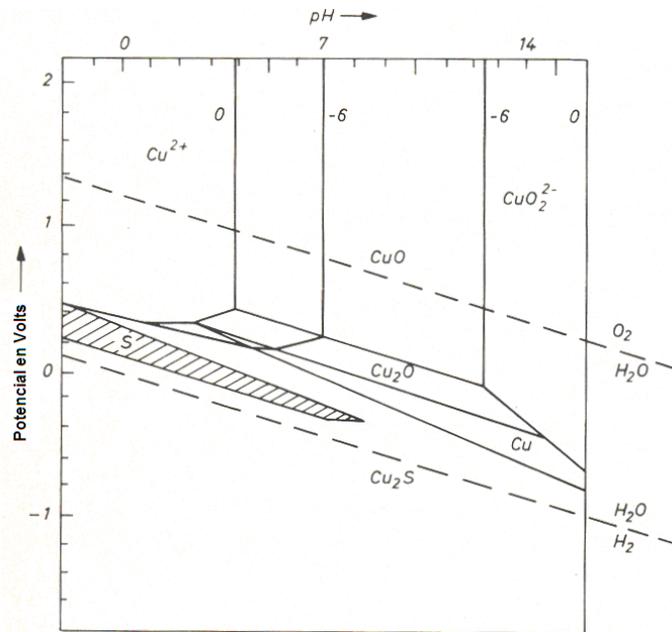
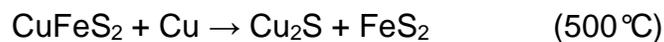


Figura 2.2. Diagrama potencial de oxidación-pH para el sistema Cu-S-O en agua a 25 °C. Los números 1 y -6 indican la concentración de Cu en una solución 10^{-6} molar. En el equilibrio existe sólo azufre elemental en el área sombreada. La CuFeS_2 tiene casi la misma área de existencia del Cu_2S . (Gotthard Bjorling, 1977)

En la reacción 2 no se obtiene ningún residuo, a diferencia de la reacción 1 (en la que queda insoluble el S^0) y en la solución amoniacal donde queda el $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ambos precipitados dificultan la acción del medio oxidante.

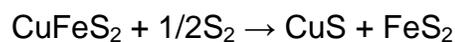
Reacciones de Reducción y de Sulfuración.

La calcopirita puede reaccionar con metales en suspensión acuosa por ejemplo con cobre de acuerdo a la reacción:



formándose una mezcla de sulfuros de gran reactividad.

También a temperaturas altas reacciona la calcopirita con vapor de azufre:



formándose también una mezcla de sulfuros muy reactivos.

Métodos de oxidación selectiva.

El problema de esta lixiviación es que el CuFeS_2 es atacado muy lentamente por reactivos oxidantes débiles. Si se quiere acelerar la reacción aumentando el potencial de oxidación la reacción 2 se efectúa. Otra manera de abordar el problema es aumentando la reactividad de la calcopirita y seleccionando un medio oxidante adecuado a la reacción 1.

- Oxidación con oxígeno

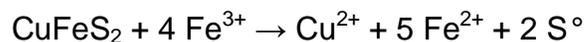
Ya que el oxígeno puro tiene un alto potencial de oxidación, la solución debe activarse previamente para limitar la oxidación de la reacción 1. El proceso L.M. (Lurgi-Mitterberg) muele finamente al concentrado de calcopirita en un molino oscilatorio, debido a esto se producen defectos en la red cristalina activando la calcopirita. La lixiviación se lleva a cabo en una autoclave a baja presión en presencia de H_2SO_4 y oxígeno del aire. La acidez es tan baja que el hierro se precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y se produce con buen rendimiento una solución de sulfato de cobre, la cual pasa a electrólisis.

Experimentos en planta piloto han mostrado que bajo condiciones adecuadas de infraestructura este método es competitivo con la ruta pirometalúrgica.

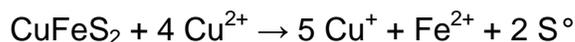
- Oxidación con iones metálicos

1) En solución clorante.

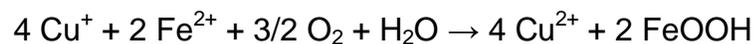
Metales que pueden pasar a un estado de oxidación superior (como Fe y Cu) se pueden utilizar como medios oxidantes de gran selectividad ya que sus potenciales de oxidación pueden influenciarse por factores como relación de concentración de los estados de oxidación, concentración total, temperatura y pH. Para los iones Fe(III) se escribe la ecuación formal:



y para los iones Cu(II) se escribe la ecuación formal:



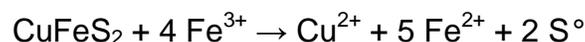
Para asegurar la solubilidad del ión Cu^+ la solución debe contener una alta concentración de iones cloruro. La reoxidación de los iones en su estado de oxidación más bajo se puede realizar de manera anódica o con aire, en otras condiciones diferentes a las cuales se lleva a cabo la lixiviación. Los iones Cu(I) se oxidan fácilmente con aire. La solución lixiviante se puede regenerar y precipitar el hierro como hidroxio-óxido a pH constante, cuando se tiene una relación Cu/Fe de 2:1 de acuerdo a la siguiente reacción:



Un estudio reporta una extracción del 100% en dos horas a 106°C . El FeCl_3 es muy corrosivo y los depósitos de Cu y Fe en el cátodo son en forma de polvo.

2) En solución de sulfatos.

Las soluciones con sulfatos son menos corrosivas, que las de los cloruros. El cobre depositado electrolíticamente es más compacto. La lixiviación no tiene mucho éxito quizá debido a que el Cu_2SO_4 no es tan soluble en comparación al CuO . La lixiviación no se lleva a cabo en autoclaves y ningún componente extraño es adicionado lo cual representa ventajas en el proceso. La reacción con calcopirita es como sigue:



Algunos estudios han mostrado que a 90°C la disolución es muy rápida, pero conforme transcurre la reacción se forma una capa de azufre alrededor de los granos de calcopirita que no han reaccionado. La lixiviación llega a ser muy lenta debido posiblemente a la resistencia a la difusión que opone el espesor de la capa no porosa del azufre. Los esfuerzos para eliminar el S° de manera mecánica o por reacción química no han tenido éxito. Se ha encontrado que partículas muy pequeñas en las cuales el espesor de la capa de azufre no exceda los $5 \mu\text{m}$ produce velocidades de lixiviación satisfactorias.

3) En solución de nitratos.

El ácido nítrico ofrece muchas posibilidades para variar el potencial de oxidación y, con este, la selectividad de la lixiviación por medio de los cambios de concentración, temperatura y pH; éste último con la adición de H_2SO_4 . La lixiviación se puede realizar a valores altos de pH, lo cual permite que parte del hierro no se disuelva. Se forman gases nitrosos los cuales se utilizan para producir ácido nítrico. La lixiviación de calcopirita con este ácido produce azufre elemental y hierro disuelto el cual se precipita como jarosita $3 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Después de lixiviar 4 horas a 90°C se obtiene una extracción del 80%.

- Métodos de oxidación completa

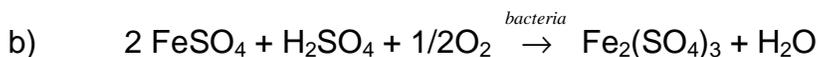
1) Lixiviación de sulfuros de cobre por bacterias.

Las condiciones de oxidación para lixiviación Dump son dadas por el aire de la atmósfera y un tipo de bacterias (*Thiobacillus ferrooxidans*). Aunque el mecanismo no se conoce completamente se supone que ocurre de acuerdo a las siguientes reacciones:

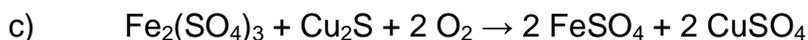
- Los iones ferrosos entran en solución por la acción química del ácido sulfúrico y del oxígeno sobre los minerales de sulfuro de hierro



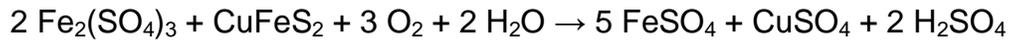
- La bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* ataca químicamente a los iones ferrosos para formar iones férricos



- Los iones férricos actúan como solventes para minerales sulfurados



ó



El FeSO_4 de la reacción c puede oxidarse a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sin presencia de bacterias, pero sus enzimas catalizan la reacción y aceleran la velocidad de reacción. Las pruebas muestran que los minerales de cobre no son atacados directamente por la bacteria, como parece ser el caso para el azufre y sulfuros de hierro. El agua de las minas de sulfuros contiene esta bacteria. Esta agua se usa junto con el H_2SO_4 (dil) para formar el solvente y promueve los cultivos iniciales de la bacteria.

Para obtener un óptimo de la acción bacteriana la lixiviación debe realizarse bajo las condiciones que permitan la reproducción de la bacteria:

- pH entre 1.5 y 3.5
- Temperatura entre 25-40°C
- Suministro de O_2 (por aereación de las soluciones o desagando continuamente el apilamiento del mineral)
- Evitando la exposición de las soluciones a la luz solar.

Además un buen contacto entre la solución, la bacteria y la partícula sólida debe existir para una rápida lixiviación.

La naturaleza cíclica de las reacciones b) y c) permiten la formación de H_2SO_4 y de los iones hierro.

Parte del ácido sulfúrico se pierde al reaccionar con la ganga, lo cual es útil para el control del pH. Sin embargo las soluciones tienden a saturarse con sulfato férrico el cual tiende a precipitarse como sulfato férrico básico, a veces este precipitado puede perturbar el flujo del solvente a través del mineral. Este problema se resuelve en parte, haciendo pasar ocasionalmente una solución reductora (NaHSO_3) a través del apilamiento de minerales.

2) Lixiviación en soluciones amoniacales.

Desde hace 25 años el proceso Sherrit-Gordon obtiene Ni, Co y Cu a partir de concentrados complejos. Una modificación de este proceso es el Arbiter, en este último se utilizan concentrados de Cu de preferencia minerales diferentes a la calcopirita, los cuales pasan a reactores que dispersan oxígeno y amoníaco. Todo el azufre del concentrado pasa a sulfato y se obtiene una solución de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ y sulfato de amonio, el hierro forma un precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. La solución que queda, al separar los residuos de lixiviación, pasa por una extracción por solventes, en donde el cobre pasa a la fase orgánica; la solución libre de cobre se evapora y enfría para cristalizar el sulfato de amonio y se vende o bien se añade cal para regenerar el amoníaco. Los costos de inversión son muy elevados para la planta de extracción por solventes y de reducción electrolítica; por lo que se ha propuesto insuflar gas SO_2 en la solución amoniacal de cobre para precipitar un complejo de Cu(I) con sulfito de amonio; cuando este complejo se trata con ácido sulfúrico se obtiene Cu^0 , sulfato de amonio y SO_2 . El cobre se obtiene en forma de polvo, con gran pureza, ya que la reacción con el SO_2 es muy selectiva.

En el caso de calcopirita el tiempo de residencia en el proceso Arbiter es de 8 a 10 h obteniéndose una recuperación de 85%. (Yannopoulos, J. C. y Agarwal, J. C. 1976)

2.3 Tratamiento del Producto de Lixiviación

De acuerdo a sus concentraciones en Cu, las soluciones de los procesos hidrometalúrgicos se dividen en dos:

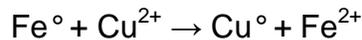
- Soluciones con una alta concentración en Cu ($30\text{-}50 \text{ kg Cu/m}^3$) obtenidas por lixiviación Vat o por lixiviación por agitación, las cuales pueden pasar a una reducción electrolítica después de ser refinadas.

- Soluciones con baja concentración en Cu ($1\text{-}5 \text{ kg Cu/m}^3$) obtenidas por lixiviación Dump, in situ, y Heap, las cuales no pueden pasar a una reducción electrolítica por su baja concentración.

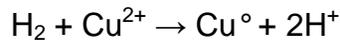
Ambos tipos de soluciones contienen impurezas del mineral principalmente Fe, Cd, Pb, y Zn, estas impurezas pueden eliminarse por dos métodos principales:

- Cementación
- Extracción con disolventes.

La cementación del cobre de sus soluciones se describe por la siguiente ecuación



el Fe[°] es generalmente chatarra de acero y es el más utilizado por ser más barato, en comparación al Al o Zn. El Cu[°] tiene la siguiente composición: 85-90% Cu, 0.2-2% Fe, 0.5% SiO₂ + Al₂O₃, resto O₂; al precipitarse lo hace en forma de polvo, el cual pasa a un horno de fusión (o un convertidor) para fundirlo en ánodos de cobre blister y refinarlo electrolíticamente. Otra manera de refinar cobre cementado es redisolviendolo en una solución básica seguida de una reducción con H₂

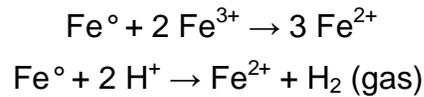


la impureza Fe precipita en la solución básica como Fe(OH)₃, el Cu reducido tiene una pureza del 99.9% y se encuentra en forma de polvo (< 150 μm). La fuerza impulsora de la reacción de cementación es el potencial electroquímico de la reacción, el cual está dado por la diferencia de los potenciales de media celda para el cobre y hierro; estos potenciales están relacionados a su potencial electroquímico estándar (+0.34 Cu y -0.41 V para Fe) y a las actividades de los iones en solución por la ecuación de Nerst:

$$E = +0.75 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{2+})}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

La reacción de cementación es espontánea hasta alcanzar un valor de E=0 o sea el equilibrio. La relación de las actividades de los iones en solución en el equilibrio y a 25 °C es de 10²⁵ lo cual significa que la reacción continúa hasta que casi todos los iones cobre se han precipitado. Los rendimientos de la cementación en la industria son del orden de 90%. Desde el punto de vista electroquímico son

necesarios 0.88 kg de Fe por kg de Cu sin embargo en la industria se utilizan de 1.5-2.5 kg de Fe debido a las siguientes reacciones laterales:



el oxígeno atmosférico da consumo en exceso del hierro, debido a que lo oxida directamente o bien produce iones Fe^{3+} los cuales también consumen hierro metálico

Cinética de la Cementación

La reacción de cementación demanda una transferencia de electrones entre el hierro disuelto y el cobre precipitado. Esto causa que el cobre se cimente sobre la superficie del hierro, en lugar de hacerlo en el volumen de la solución. El flujo del fluido y la superficie del hierro se deben adecuar para eliminar rápidamente el cobre depositado; se ha encontrado que una velocidad alta de flujo en chatarra de acero con esquinas filosas dan el mejor tipo de precipitado. El paso que controla la velocidad de la reacción es la difusión de los iones cobre a la superficie del acero; el cambio de concentración de los iones cobre en la lixiviación esta dado por:

$$\frac{dC_{\text{Cu}^{2+}}}{dt} = -kAC_{\text{Cu}^{2+}}$$

donde:

$C_{\text{Cu}^{2+}}$ = concentración del Cu (kg/m^3) en la solución al tiempo t

k = constante específica de velocidad la cual depende de las condiciones de flujo de fluidos y temperatura; está dada en (m/seg).

A = área expuesta de hierro (m^2).

La velocidad de cementación se puede elevar al aumentar la temperatura y el grado de agitación, además minimizando la presencia de iones Fe^{3+} y del oxígeno atmosférico para bajar el efecto de las reacciones laterales. En 1972 Biswas y Reid mostraron experimentalmente que, bajo una atmósfera de nitrógeno, la cantidad de hierro para la cementación se aproxima mucho a la cantidad estequiométrica.

En la industria la cementación se lleva a cabo en paralelepípedos, sin embargo el cono invertido Kennecott (Figura 2.3), en parte de acero inoxidable, se utiliza mucho para tratar soluciones de lixiviaciones Heap; una ventaja del cono es que consume menos cantidad de hierro que las canaletas.

La cementación también se puede llevar a cabo en un reactor oscilatorio (Esna-Askari, M. et al., 1977) en el cual la velocidad de cementación es 30 veces mayor a temperatura ambiente y 130 veces más grande a 60 °C, con respecto a las velocidades de procesos tradicionales. La velocidad promedio a 60 °C fue de 10 kg de Cu/hora-m³.

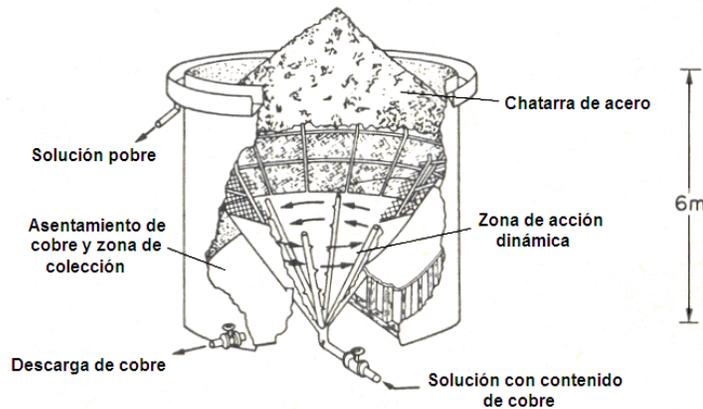


Figura 2.3. Cono Kennecott para la precipitación de cobre de soluciones diluidas. (Biswas, A. K. y Davenport, W. G. 1976)

En la Tabla 2.3 se observa la velocidad de cementación para los diferentes procesos de cementación.

Tabla 2.3. Velocidad de cementación para diferentes procesos (Esna-Askari, M. et al. 1977).

Proceso	Medio reductor	Temperatura °C	Velocidad de cementación kg Cu/h-m ³
Canal para cementación	Chatarra de Fe	ambiente	2
Embudo de precipitación	Chatarra de Fe	ambiente	12
Tambor de precipitación	Chatarra de Fe	ambiente	17
Tambor oscilatorio	Granalla de arrabio	ambiente	335
Tambor oscilatorio	Chatarra de Fe	60 °C	1375

Extracción con Disolventes

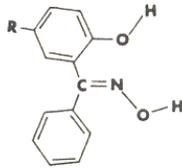
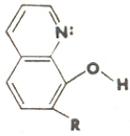
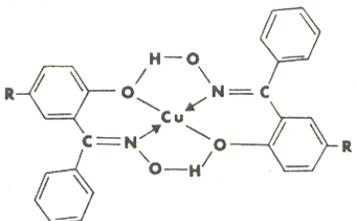
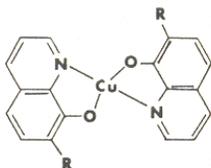
Una alternativa viable (al proceso de cementación) es la extracción con disolventes. La extracción consiste de una operación de transferencia de masa, en la cual el constituyente de una solución es transferido a otra solución a través de la interfase de los dos solventes inmiscibles (Figura 2.4). En nuestro caso la primera solución acuosa es la que contiene al elemento a intercambiar, la segunda es un solvente orgánico. Después de quitarle el metal, la solución acuosa se nombrará refinada, a este paso se le da el nombre de EXTRACCIÓN. La fase orgánica que contiene el metal (se le nombra orgánico cargado) de la cual se recupera el metal Cu, de tal manera que el solvente orgánico pueda ser recirculado a la operación de extracción; a esta parte se le llama re-extracción. En general en el paso de extracción ocurre el mayor grado de purificación y en el paso de re-extracción la parte de concentración. La interacción del ión metálico y la sustancia orgánica puede ser por:

- Transferencia de ión-par
- Intercambio iónico
- Extracción por formación de quelatos.

En la hidrometalurgia del Cu la interacción entre la fase orgánica y el ión metálico es por formación de quelatos; el quelato formado no tiene carga eléctrica, el cual es insoluble en la fase acuosa, pero fácilmente soluble en el diluyente. Pertenecen a este grupo las dicetomas, oximas, nitrosoaftoles ditizonas, etc. (Maldonado, F. y Zepeda, C., 1979). Los solventes orgánicos más utilizados para el Cu son: Reactivos LIX producidos por General Mills Chemicals, Inc. y KELLEX producidos por Ashland Chem Co., ambos son agentes quelantes. El compuesto LIX 63 es un agente de extracción para separar el cobre de soluciones con valores de pH 4 y superiores, y puede emplearse para tratar el producto obtenido a partir de la lixiviación amoniacal de minerales de cobre. No es aplicable a los licores de lixiviación de cobre que sean ácidos (pH 1-3). Se hizo necesario entonces desarrollar otro ligando quelante, para satisfacer esta necesidad. Este, designado como LIX 64 contiene un hidróxido fenólico y un grupo oxima que quelatan al ión cobre. El grupo OH fenólico posee una mayor acidez que el grupo OH alcohólico

del LIX 63, de manera que la formación de complejo con el cobre, en el caso del LIX 64, se desarrolla a un pH menor. Puesto que la velocidad de extracción con el LIX 64 es reducida, se prefiere el uso del LIX 64N que contiene una cadena de hidrocarburo más corta unida al sistema aromático, que permite una extracción más rápida. La selectividad del LIX 64N con respecto al cobre es muy alta en comparación con otros metales con los que el cobre se asocia. El Fe^{3+} es el único metal que se extrae en forma significativa a valores de pH comprendidos entre 1.5 y 2.8, pero aún así la relación entre la cantidad de cobre y la de hierro extraídas es del orden de varios cientos a uno. (Bell, C. F., 1980)

Tabla 2.4. Descripción y estructuras de los solventes LIX y KELEX para la extracción de cobre (Biswas A. K. y Davenport, W. G. 1976).

Nombre comercial	LIX	KELEX
Ejemplo tipo	Hidroxi oxima LIX 65N β -hidroxi benzofenona oxima (también las especies activas en LIX 64N)	Hidroxi quinolina KELEX 100 Alquil- β -hidroxi quinolina (también las especies activas en KELEX 120)
Molécula (Spink and Okuhara, 1973)		
	Peso molecular 339	Peso molecular 311
Especies queladas mostrando la posición del cobre		

Propiedades físicas y químicas de la oxima: (Maldonado, F. y Zepeda, C., 1979)

Nombre químico = 2 hidroxil, 5 nonil-benzofenoxima.

Nombre comercial = LIX 64N

Apariencia = Líquido ámbar, Peso específico: 0.899

Tempo de combustión = 93°C, Tempo de inflamación = 85°C,

Viscosidad (c.p.s.) = 110 a 45°C

El objetivo principal de la extracción por solventes es purificar y concentrar los licores de lixiviación con un contenido de 1-5 kg Cu/m³, 1-10 kg H₂SO₄/m³ para obtener finalmente un electrolito con 40-50 kg Cu/m³, 140-180 kg H₂SO₄/m³. El contacto entre las fases se lleva a cabo en reactores horizontales a contra corriente. El consumo de LIX 64N es de diez veces el contenido de Cu en la solución en kg/m³; el consumo de LIX 64N se da en volumen %. El solvente orgánico tiene muy poca solubilidad para otros metales que no sean Cu, por lo que la mayor parte de las impurezas quedan en la solución original.

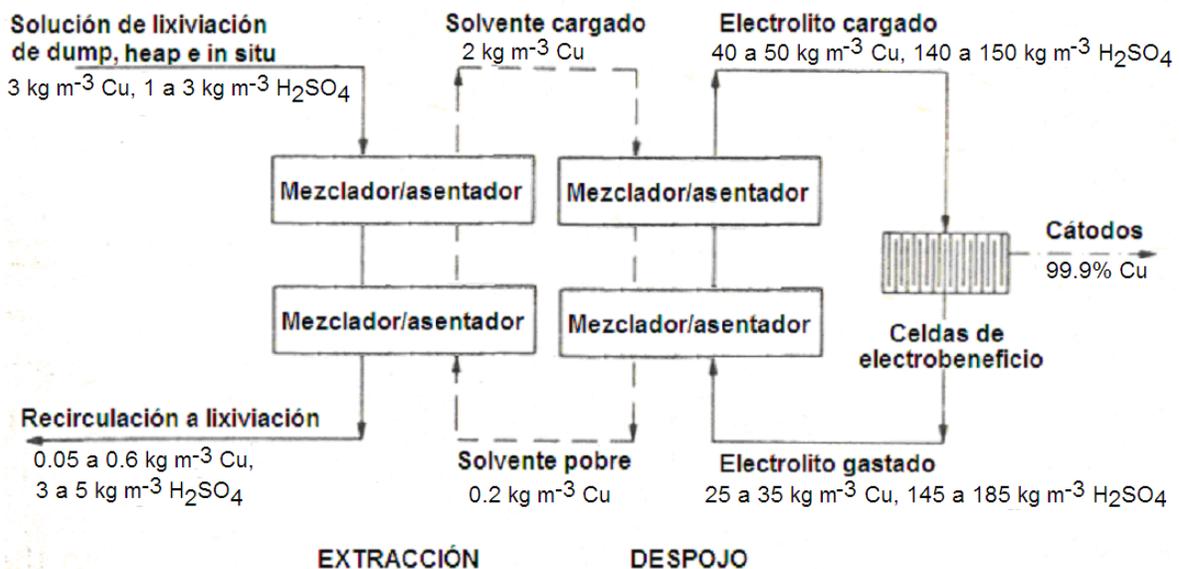
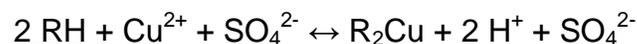


Figura 2.4. Diagrama de flujo para la extracción de cobre de soluciones diluidas en la fase orgánica y para producir un electrolito para el proceso de reducción electrolítica de Cu. (— flujo acuoso, - - - - flujo orgánico). (Biswas A. K. y Davenport, W. G. 1976.)

El solvente LIX 64N opera en el ciclo del ión hidrógeno de acuerdo a la siguiente reacción:



Las especies subrayadas están en la fase orgánica. El desplazamiento de la reacción hacia la derecha corresponde a la extracción y en sentido contrario a la reextracción. También de la ecuación anterior se deduce que las variables de mayor importancia, y que van a intervenir en los equilibrios de extracción (coeficientes de reparto o isothermas de extracción) son: pH, concentración del ión sulfato y del LIX 64N.

Influencia del pH. En la Figura 2.5 se observa el contenido de cobre en la fase orgánica, en función del contenido de Cu en la fase acuosa, a valores de pH constante. La concentración de cobre varía de 0.1 a 3 g/l, el contenido de sulfatos permaneció constante para cada diagrama. Se aprecia el efecto positivo de los valores altos de pH; el límite inferior en pH depende de algunas variables como (recta de operaciones, concentraciones de cobre, etc.) pero será difícil agotar soluciones de cobre (con 45 g $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$) por debajo de 1.6. El límite superior de pH sólo fijará el contenido en ión férrico.

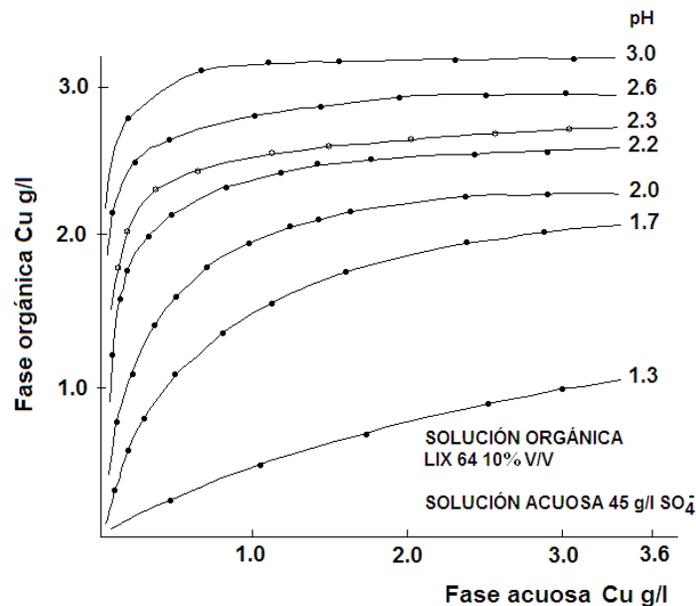


Figura 2.5. Diagrama de equilibrio a pH constante. (Bell, C. F., 1980)

Influencia de la concentración de sulfato. En la Figura 2.6 se observa el contenido de cobre en la fase orgánica, en función del contenido de cobre en la fase acuosa, a un pH constante de 2.3 y concentraciones de sulfato de 22, 37 y 45

g $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$. En el rango de concentraciones ensayado la extracción está poco afectada por el ión sulfato pero se favorece la extracción al disminuir la concentración del mismo.

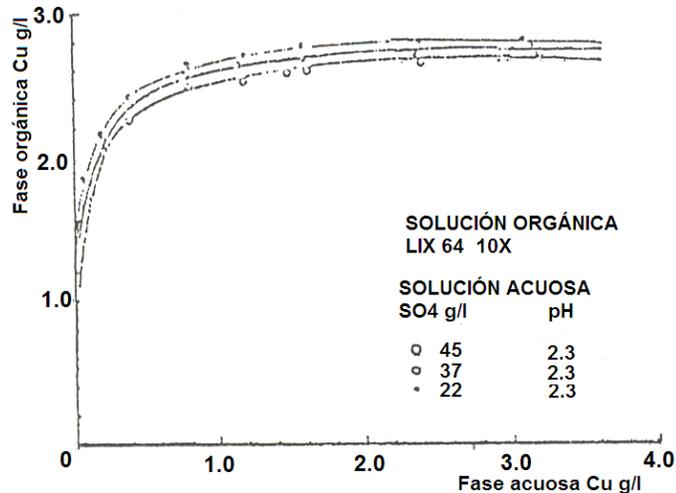


Figura 2.6. Influencia de la concentración de sulfatos en el diagrama de equilibrio. (Bell, C. F., 1980)

Influencia de la concentración de LIX 64N. En estos experimentos la fase acuosa tenía la siguiente composición en g/l: $\text{Cu}=3$, $\text{SO}_4^{2-}=45$; con un pH de 2.7. Con esta solución se saturan fases orgánicas con concentraciones de LIX variables. Una vez alcanzado el equilibrio se determina el contenido de cobre en la fase orgánica. Los resultados se observan en la Figura 2.7 y se deduce que la concentración de Cu en la fase orgánica, o su coeficiente de reparto es directamente proporcional a la concentración de LIX 64.

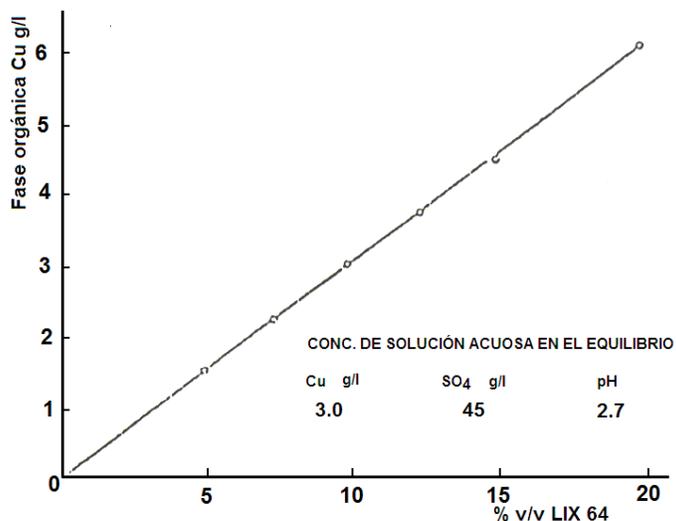


Fig. 2.7. Influencia de la concentración de LIX 64 (Bell, C. F., 1980).

Esto permitirá obtener la siguiente conclusión: a) Se podrá estimar un diagrama de equilibrio, si se dispone de otro a distinta concentración del agente de extracción. b) Se dispone de una forma sencilla de analizar la concentración de LIX. Bastará saturarla con una solución de Cu estandarizada y compararla con unos patrones de concentración de LIX conocidos.

La cementación produce un cobre muy impuro que hace necesaria su fusión y refinación electrolítica para su uso como conductor. Cuando se tiene un gran contenido de Fe en la solución generalmente se adiciona cal para precipitarlo, pero es difícil de filtrar y hay pérdida de cobre ocluido.

Cuando se tenga una solución rica en cobre pero impura, no es conveniente utilizar la práctica de extracción con disolventes porque en la reextracción quedaría un electrolito muy ácido; en estos casos lo mejor es buscar un solvente orgánico para la impureza como Fe, Zn, U, etc. (Bell, C. F., 1980).

2.4 Obtención del Metal

Existen varios métodos por los cuales se puede obtener el cobre metálico a partir de una solución, uno de ellos fue la cementación, sin embargo, como la mayor parte del cobre se utiliza en la industria eléctrica, otro método sería la

reducción electrolítica la cual produce un cobre con una pureza de 99.9%, lo cual no es aún suficiente para utilizarlo como conductor. Además de la poca pureza del cobre electrolítico, obtenido por la ruta hidrometalúrgica, resulta costoso en comparación al cobre electrolítico obtenido por la disolución del cobre ampollado, debido al bajo rendimiento de corriente.

La reducción electrolítica se lleva a cabo en las mismas celdas de refinación electrolítica. Como ánodo se utiliza Pb-Sb o Pb-Ca. A manera de prueba se están también utilizando ánodos de titanio. Una desventaja de este método son las condiciones de pureza del electrolito; no debe contener ningún nitrato y la máxima cantidad permisible de cloro es de 0.05% así se evita el ataque al ánodo. La eficiencia de corriente catódica varía de 77-92%; estos bajos valores indican el alto consumo de energía y las bajas velocidades de producción. Las bajas eficiencias de corriente son el resultado inevitable de la alta concentración de iones férricos en el electrolito, el cual consume parte de la corriente catódica por la reacción:



el Fe^{2+} se oxida por el oxígeno disuelto (desprendido del ánodo) a Fe^{3+} y se reduce en el cátodo de nuevo consumiendo corriente de manera cíclica. En la electrólisis de Chambishi con 6 kg $\text{Fe}^{3+}/\text{m}^3$ y 4 kg $\text{Fe}^{2+}/\text{m}^3$ se obtiene una eficiencia de corriente de 77% y en la de Nchanga con 0.3 kg $\text{Fe}^{3+}/\text{m}^3$ y 0.9 kg $\text{Fe}^{2+}/\text{m}^3$ se alcanza una eficiencia de corriente del 90%. La eliminación del ión Fe^{2+} es necesaria para aumentar la producción y bajar costos. Un problema adicional de los iones férricos es que causan corrosión sobre las superficies del cátodo de acuerdo a la reacción:



esto reduce el tiempo de residencia (2-7 días) de un cátodo, así mientras los cátodos de reducción electrolítica pesan entre 40-70 kg los de refinación electrolítica pesan de 100 a 150 kg.

Este problema se puede solucionar variando el nivel del electrolito a temperaturas de operación entre 30-35°C.

Los electrolitos obtenidos por extracción por solventes poseen un alto contenido en H_2SO_4 (150 kg/m³), un bajo contenido de impurezas y están contaminados con el solvente orgánico de extracción. El alto contenido de H_2SO_4 es ventajoso ya que mejora la conductividad eléctrica, pero aumenta la corrosión del ánodo formando PbO_2 . Los cátodos contienen más de 15 ppm de Pb al ocluirse el Pb corroído sobre el cátodo. Esto implica que el Cu obtenido no puede utilizarse como conductor sino para la formación de latón, bronces, etc.; la impureza en el cobre se mejoraría si se utilizaran otro tipo de ánodos como los de Ti o bien ánodos Pb con antimonio (6-15%), con plata (0.15-0.6%), otra medida es la adición de floculantes del tipo polisacárido coloidal, los cuales depositan los sólidos disminuyendo la oclusión sobre el cátodo.

Otra impureza del electrolito son las pequeñas cantidades de LIX 64N la cual causa decoloración de los depósitos de Cu, ésta es de color café oscuro en forma de polvo suave y, puede ser una fuente extra de contaminación de Cu al quedar otros sólidos en estas áreas coloreadas (organic burn). (Evans, D. J. y Schoemaker, R. S., 1973)

Los altos costos de la reducción electrolítica no se compensan con los pocos pasos del proceso hidrometalúrgico, así sí además del efecto negativo de la impureza del Fe, consideramos que el proceso funciona con densidades de 150 A/m² y con voltajes de 1.9-2.1 volt, lo cual corresponde a un consumo de energía de 1.9 kWh/kg Cu, como es el caso de Chuquicamata (Chile), entonces la hidrometalurgia y la reducción electrolítica se limitarán a lugares donde existan minerales baratos que compensen en parte los costos de operación, sobre todo de extracción por solventes y reducción electrolítica.

En la Tabla 2.5 se observan algunos datos de operación de celdas electrolíticas de cobre para electrodeposición y refinación electrolítica de cobre.

Tabla 2.5. Datos de operación de celdas electrolíticas para beneficio y recuperación del cobre (Schmidt, A., 1976)

Parámetro	Unidad	Celdas de refinación		Celda de electrobeneficio*
		Conexión múltiple	Conexión en serie	
Intensidad de corriente	kA	10-20	-	10-15
Densidad de corriente catódica	A/m ²	150-250	140-280	150
Rendimiento de corriente	%	92-95	70-75	86-92
Voltaje de celda	V	0.25-0.30	0.12-0.14	1.9-2.1
Consumo de energía**	kWh/kg	0.25	0.15	1.9
Temperatura	°C	55-65	47-52	30-40
Distancia electrodos***	cm	3-4	3.5	10
Conc. electrolito	g Cu/l	35-50	35-36	40-50
Conc. electrolito	g H ₂ SO ₄ /l	160-220	200-210	45-50

*Planta de Chuquicamata (Chile)

**Calculado a partir de valores promedio de voltaje de rendimiento de corriente

***Distancia entre ánodo y cátodo

Nota: Los términos, reducción electrolítica, electrobeneficio, depósito electrolítico y electrowinning son equivalentes

El electrodo de lecho fluido para Cu puede ser un sustituto al proceso tradicional de reducción electrolítica, ya que éste es económico aún a bajas concentraciones de Cu. Este proceso electroquímico es interesante ya que trabaja a bajas concentraciones de Cu, o con bajas densidades de corriente.

Hasta este momento se ha supuesto al hierro como impureza principal de los procesos de lixiviación de óxidos de Cu de baja ley, no se ha hablado mucho del caso de lixiviación de concentrados de sulfuros, debido a que se encuentra muy poco en la literatura. El proceso Sherrit-Cominco (S-C) elimina el hierro como Fe₂O₃ coprecipitando con estas impurezas como Te, As, Bi, Sb y Pb, y no utiliza la extracción por solventes. En el electrolito las impurezas de Te y Se son difíciles de eliminar.

El proceso Minimet Recherche, separa el hierro como Goethita, y el resto lo separa por extracción por solventes; algo de cobre se coprecipita con la Goethita y el resto se obtiene por reducción electrolítica. El proceso CLEAR utiliza la presencia de CuCl₂ para catalizar la oxidación con aire u oxígeno del Fe²⁺ a Fe³⁺ y

elimina el hierro como $\text{Fe}(\text{OH})_3$, el cual adsorbe muchas impurezas, finalmente este hidróxido es convertido a jarosita.

Estos procesos no se describen en detalle (Burkin, R., 1980) ya que están en fase planta piloto pero, el problema común es la eliminación del hierro junto con las otras impurezas adicionales que se presentan en los sulfuros de cobre. Algunos intentos para eliminar las impurezas, al adsorberse estas en el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ como ocurre en la lixiviación neutra del Zn, no ha tenido mucho éxito debido a las altas concentraciones de Fe (6-10 g Fe/l) proveniente de la pirita. Para precipitar el Fe como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se requiere una concentración 1 g Fe/l y así aprovechar al máximo sus propiedades adsortivas.

La extracción por solventes ha tenido mucho éxito pero sus costos son elevados. En la Cía. Minera de Cananea se tienen aún problemas con la separación Cu-Fe por extracción por solventes; en el electrolito se tienen las siguientes composiciones: Fe= 5 g/l, Cu= 44.85 g/l, H_2SO_4 =137.7 g/l. El contenido de Fe es muy alto y, debe corregirse utilizando otro tipo de solvente orgánico como el p-5000 cuyas propiedades quelantes están basadas en el salicilaldoxima.

2.5 Lixiviación en Medio Ácido Sulfúrico de las Especies Mineralógicas de Cobre Porfídico

En el listado que se presenta en la Tabla 2.6, se muestran las principales especies minerales de cobre con importancia económica, agrupadas según su zona aproximada en el yacimiento, incluyendo su composición química más probable (y/o más frecuente) y el contenido de cobre en la especie pura.

Según su frecuencia y relevancia económica, los más importantes entre los minerales oxidados son: la malaquita, la crisocola y la atacamita; entre los minerales sulfurados secundarios, están la calcosina y la covelina y, entre los sulfuros primarios, están la calcopirita y la bornita.

Tabla 2.6. Principales especies minerales de cobre de importancia económica, agrupadas según su ubicación aproximada en el yacimiento, con su composición química más frecuente.

Zona mineralizada	Especie mineralógica	Composición más frecuente	Cobre [%]
Zona oxidada secundaria	Cobre nativo	Cu^0	100
	Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ o $\text{Cu}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	57.5
	Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ o $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	55.3
	Chalcantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.5
	Brocantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ o $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	56.2
	Antlerita	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ o $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	53.7
	Atacamita	$3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ o $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	59.5
	Crisocola	$\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o $\text{CuSiO}_3\text{H}_2\text{O}$	36.2
	Dioptasa	$\text{CuSO}_2(\text{OH})_2$	40.3
	Neotocita	$(\text{Cu}_l\text{Fe}_j\text{Mn}_k)\text{SiO}_3$	variable
	Cuprita	Cu_2O	88.8
	Tenorita	CuO	79.9
	Pitch/Limonita	$(\text{Fe}_l\text{Cu}_j)\text{O}_2$	variable
	Delafosita	FeCuO_2	42.0
	Copper Wad	CuMnO_2Fe	variable
Copper Pitch	$\text{CuMn}_8\text{FeSiO}_2$	variable	
Zona de enriquecimiento secundario (o secundario)	Calcosina	Cu_2S	79.9
	Digenita	Cu_9S_5	78.1
	Djurleita	$\text{Cu}_{1.95-x}\text{S}$	variable
	Covelina	CuS	66.5
	Cobre nativo	Cu^0	100
Zona primaria (o hipógena)	Calcopirita	CuFeS_2	34.6
	Bornita	Cu_5FeS_4	63.3
	Enargita	Cu_3AsS_4	48.4
	Tenantita	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	51.6
	Tetrahedrita	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	45.8

Desde el punto de vista de la velocidad de disolución, cualitativamente se aprecian grandes diferencias entre las especies minerales procedentes de cada zona del yacimiento (Figura 2.8). Así, las especies más comunes se pueden agrupar en 5

categorías según su cinética relativa (Domic, E. M., 2001): **muy rápida / rápida / moderada / lenta /muy lenta:**

- a. **Cinética muy rápida:** se encuentran los sulfatos de cobre, cloruros y carbonatos. Todos ellos se disuelven con muy poca acidez y a temperatura ambiente. Los sulfatos son solubles en agua sola; los cloruros liberan el metal y el cloro con facilidad; los carbonatos reaccionan con violencia, liberando el cobre y CO₂ gaseoso.
- b. **Cinética rápida:** en esta categoría están los silicatos de cobre y los óxidos que contienen Cu²⁺, Fe³⁺ y Mn⁴⁺. Para disolverse requieren de una cierta acidez, mayor que en el caso anterior. En la naturaleza, estas especies se presentan en general como pátinas y en fracturas, por lo que muestran una gran superficie expuesta; a su vez, la crisocola es de estructura fibrosa y porosa, lo que facilita el acceso de las soluciones; en general, la disolución comprende la ruptura del relativamente débil enlace Cu-O, ya que es sabido que la facilidad de disolución de un silicato está directamente determinado por la solubilidad de su óxido principal.
- c. **Cinética moderada:** en la categoría de cinética moderada se encuentran el cobre nativo y los óxidos "reducidos", es decir, que contienen el cobre y el fierro en los estados cuproso Cu⁺¹ y ferroso Fe²⁺, respectivamente. Para disolverse requieren de un oxidante y son sensibles a la agitación, a la temperatura y a la oxigenación. Si bien estas especies también tienden a ocurrir en fracturas, presentan el inconveniente de requerir un cambio de valencia - o sea deben entregar un electrón adicional - pasando al estado cúprico y/o férrico para poder disolverse, y es sabido que la transferencia de electrones constituye siempre un paso cinético adicional y, por consiguiente, más bien retardante.
- d. **Cinética lenta:** en la siguiente categoría de cinética lenta están los sulfuros simples de cobre. La lentitud de este grupo se explica ya que aquí se requiere oxidar el azufre desde el estado sulfuro S²⁻ a sulfato S⁶⁺, es decir, implica el retiro de 8 electrones. A ello se puede agregar la transferencia de uno o más

electrones adicionales si el cobre está en su forma cuprosa. En síntesis, para disolverse requieren de un oxidante.

- e. **Cinética muy lenta:** en la categoría de cinética muy lenta se encuentran los sulfuros dobles de cobre y fierro, y de cobre y arsénico. Por ejemplo, en el caso de la calcopirita se requiere oxidar el cuproso a cúprico y el sulfuro a sulfato, lo que totaliza la transferencia de 17 electrones. En este caso no sólo se requiere de un oxidante, sino que también es frecuente que la disolución sea incompleta y se detenga después de alcanzar un cierto nivel.

La información cualitativa de cinéticas relativas, que se acaba de presentar para los principales minerales de cobre, está también resumida en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7. Velocidades de disolución de las principales especies de cobre, al ser expuestas a una solución de ácido sulfúrico diluido, ordenadas según sus cinéticas relativas.

Cinética Relativa	Tiempo de Referencia	Especies Minerales de Cobre en Esta Categoría
Muy Rápida (a temperatura ambiente)	segundos a minutos disolución es completa	carbonatos (malaquita, azurita), sulfatadas (chalcantita, brochantita y antlerita) y cloruros (atacamita)
Rápida (requiere mayor acidez)	horas disolución es completa	óxidos cúpricos (tenorita) y silicatos (crisocola y dioplasa)
Moderada (requieren oxidante)	días a semanas disolución puede no ser completa	cobre nativo, óxidos cuprosos (cuprita, delafosita) y algunos silicatos y óxidos complejos con manganeso (neotocita, copper wad y copper pitch)
Lenta (requieren oxidante)	semanas a meses disolución puede ser completa	sulfuros simples (calcosina, digenita, djurleita, covelina)
Muy Lenta (requieren oxidante)	años disolución es incompleta	sulfuros complejos (bornita, calcopirita, enargita, tetrahedrita)

En resumen, las velocidades relativas de disolución - cinética de lixiviación - de las distintas especies minerales de cobre están directamente relacionadas con el número de electrones que se necesita retirar para hacer soluble a cada una de esas especies.

En la práctica industrial, en el caso de la lixiviación de los minerales oxidados de cobre, la fuerza activadora es proporcionada por la existencia y por la cantidad

disponible de iones de hidrógeno presentes en la solución lixiviante. Por ejemplo, para la crisocola se tiene:

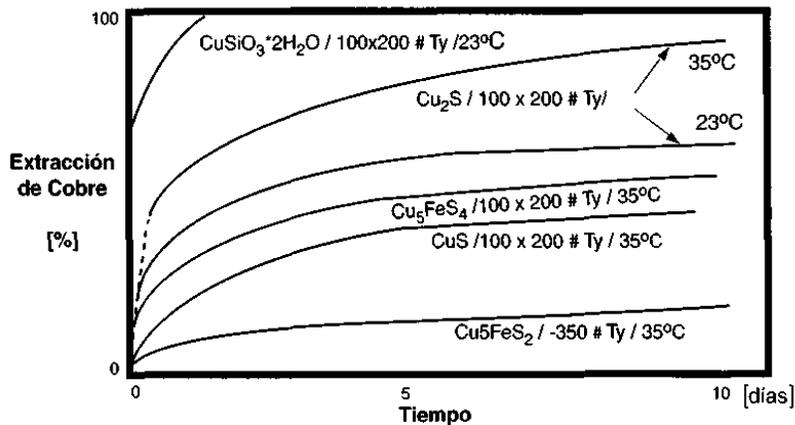
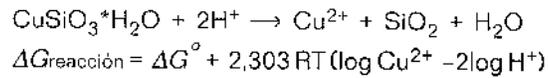


Figura 2.8. Extracciones de cobre experimentales en función del tiempo, para distintas especies mineralógicas de concentrados de cobre, en condiciones similares.

2.5.1 Importancia de la Ganga

La ganga que envuelve (o acompaña) a los minerales de cobre puede evitar que éstos se lixivien; consumir más reactivo o disminuir la velocidad de la lixiviación. También existe el caso en que la ganga está muy alterada y extremadamente descompuesta, presentando gran cantidad de arcillas, entre las cuales existen algunas que actúan con propiedades de intercambio iónico, re-atrapando el cobre recién disuelto. Este fenómeno se conoce con el término en inglés “preg-robbing”. Por otra parte, hay elementos que causan problemas en el proceso de recuperación del cobre (Domic, E. M., 2001).

Para evitar la lixiviación de los minerales de cobre es suficiente que existan minerales de ganga con una mayor cinética de lixiviación y/o cantidad.

En general, los minerales de la ganga de los yacimientos porfíricos de cobre están en más de un 95% constituidos por especies silicatadas. Además, la sílice, en cualquiera de sus formas, constituye parte esencial de la corteza terrestre en más de un 98% de su composición sólida. Consecuentemente, su comportamiento en soluciones ácidas será determinante en los resultados del

proceso de lixiviación que se intenta emprender. Las principales especies minerales de silicatos presentes en la ganga (de estos yacimientos) se presentan en la Tabla 2.8 (Domic, E. M., 2001).

Tabla 2.8. Principales minerales de silicatos, presentes en la ganga de los yacimientos de cobre porfídico, incluyendo su composición química más probable.

Especie mineralógica	Composición más común para esta especie de silicato
cuarzo	SiO ₂
ortoclasa	KAlSi ₃ O ₈
plagioclasa sódica	NaAlSi ₃ O ₈ albita
plagioclasa potásica	CaAl ₂ Si ₂ O ₈ anortita
biotita	KFe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂
clorita	Mg ₅ (AlFe)(AlSi ₄)O ₁₀ (OH) ₈
sericita	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH)
montmorillonita	(Mg.Ca.Fe.) ₂ (Al.Mg.Fe) ₄ (SiAl) ₈ O ₂₀ (OH) ₄ nH ₂ O
vermiculita	(Mg.Ca.) ₂ (Al.Mg.Fe) ₆ (AlSi) ₈ O ₂₀ (OH) ₄ 8H ₂ O
caolinita	Al ₄ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈
pirofilita	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
hornblenda	Ca(Mg.Fe) ₃ Si ₄ O ₁₂
actinilita	Ca(Mg.Fe) ₃ (SiO ₃) ₄
muscovita	K ₂ Al ₄ (Si ₆ Al ₂ O ₂₀)(OH)

Otras especies minerales que también a menudo forman parte de la ganga en estos yacimientos, son:

- los **carbonatos**, como, por ejemplo, la calcita (CaCO₃);
- los **sulfatos**, típicamente representados por el yeso (CaSO₄•2H₂O) y la anhidrita (CaSO₄); y
- los **óxidos e hidróxidos de hierro**, entre los cuales destacan: la magnetita (Fe₃O₄), la hematita (Fe₂O₃), la especularita (Fe₂O₃), la limonita (FeO(OH)•nH₂O) y la goetita (FeO(OH))

2.5.1.1 Influencia en el Consumo de Ácido

El consumo de reactivo lixiviante está en función de la cantidad de especies que reaccionan con él y de la velocidad con la que lo hacen. Si un mineral de ganga reacciona más rápido que los minerales de cobre y, además se encuentra en mayor cantidad, entonces éste limita la lixiviación del cobre.

Como ya se mencionó las especies silicatadas son las más abundantes; por lo tanto, es práctico saber como regla general que (Domic, E. M., 2001):

- las menas de cobre hospedadas en roca basáltica y diabasa presentan un consumo de ácido más bien alto;
- las menas compuestas de monzonita, andesita y granito consumen cantidades moderadas de ácido;
- las menas hospedadas en una matriz de alteración cuarzo-sericita, consumen pequeñas proporciones de ácido; y
- las menas ubicadas en arenisca de cuarzo casi no consumen ácido alguno.

En la Figura 2.9 se muestran los valores de consumo de ácido propios de la ganga, para tres tipos de roca habituales, en yacimientos de cobre.

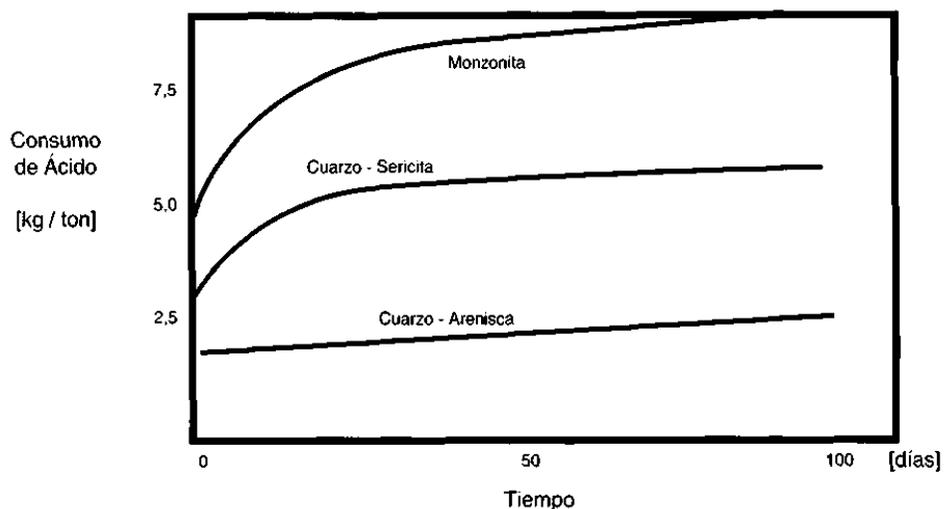


Figura 2.9. Datos experimentales de consumos de ácido propios de la ganga para tres tipos de roca habituales en yacimientos de cobre.

2.5.1.2 Influencia en la Cinética de Disolución

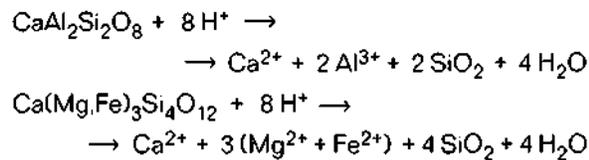
Los silicatos de la ganga pueden clasificarse en cinco categorías, en términos de la velocidad y extensión con que reaccionan con el ácido. En un extremo está la ganga de basalto-diabasa que reacciona muy rápido. En el otro extremo se tiene a la arenisca cuarcífera que es casi inerte. De acuerdo a esto, a medida que la ganga se torna más alterada también aumenta su reactividad al ácido y, aumenta como se aprecia en el Cuadro de Reactividades Relativas a la Alteración de la

Figura 2.10.

Así también, junto con el incremento de su capacidad consumidora de ácido y la posibilidad de neutralizar soluciones de lixiviación cada vez más ácidas, también aumentan sus energías de formación, lo que es concordante con estructuras moleculares más complejas y alteradas. De esta manera se tienen:

Ganga altamente reactiva: esta ganga normalmente contiene proporciones significativas de especies minerales carbonatadas, incluyendo calcita, dolomita y siderita. Estas especies reaccionan con el ácido con rapidez, liberando un catión, agua y gas CO₂.

Ganga medianamente reactiva: esta categoría significa la probable existencia de cantidades significativas de hornblenda, piroxeno y plagioclasa de calcio (parte superior de la Figura 2.10). Estas especies se disuelven relativamente rápido comparadas con otros silicatos, de acuerdo a las reacciones de disociación que siguen:



Así las soluciones van perdiendo el ácido contenido y su oxidante (el ion férrico). Es decir, aumenta su pH y decae su Eh. Con esto, gradualmente disminuye su capacidad de lixiviar minerales de cobre y la cinética de disolución de éstos decae (Domic, E. M., 2001).

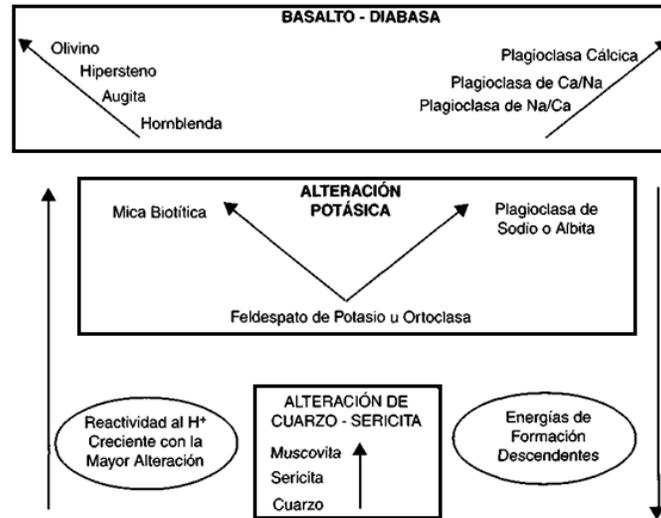
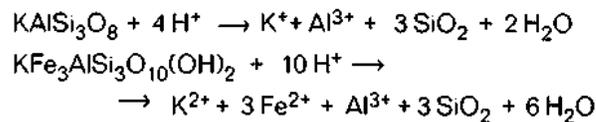
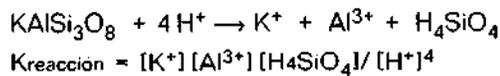


Figura 2.10. Reactividad al ácido creciente en función de la mayor alteración de los silicatos de la roca y energías de formación inversamente proporcionales a esa mayor alteración.

Ganga moderadamente reactiva: esta categoría está compuesta principalmente por ortoclasas, biotita, albita y cuarzo, minerales que también se disuelven de acuerdo a reacciones de hidrólisis:



Estas especies son más lentas para disolverse que la hornblenda y la plagioclasa de calcio, así las soluciones van perdiendo su ácido y su oxidante (férrico) en forma más lenta y el cobre puede disolverse mejor y más uniformemente para una misma altura del lecho de mineral, que en el caso de las gangas más reactivas vistas antes.

En la Figura 2.11, se observa cómo la plagioclasa cálcica se disuelve al menos 100 veces más rápido que la ortoclasa (silicato de K). También, ahí se ve que para la disolución de la plagioclasa cálcica la velocidad de disolución aumenta cerca de 1000 veces cuando el pH disminuye desde pH 4 a pH1 (Domic, E. M., 2001).

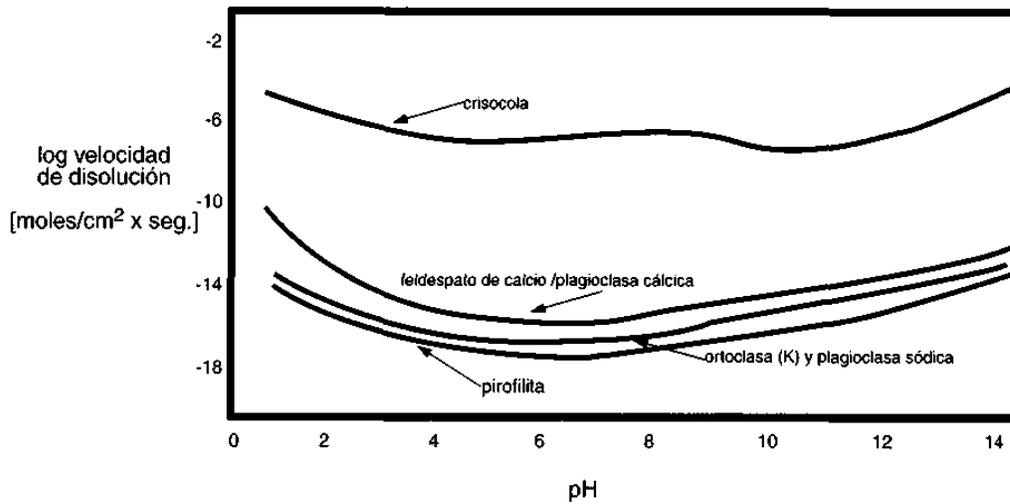


Figura 2.11. Velocidades de solubilización para algunos silicatos comunes, en función del pH.

Ganga levemente reactiva: las rocas que se han visto alteradas a cuarzo, a sericita o a caolinita están compuestas de minerales que están en equilibrio (o casi en equilibrio) con las soluciones de lixiviación. El cuarzo no se disuelve en ellas y la sericita y caolinita lo hacen muy lentamente, por lo que son ideales para mantener el Eh y el pH de una solución lixivante.

Ganga no reactiva: las areniscas cuarcíferas son casi inertes a las soluciones de lixiviación y la cinética de disolución del cobre tiende a ser perfecta.

Una comparación entre los efectos de estas últimas calidades de reactividad en la ganga se puede observar en la Figura 2.12, que muestra los resultados experimentales de recuperación de cobre y consumo de ácido, determinados en la lixiviación de tres minerales de crisocola, hospedados en gangas de las categorías menos reactivas.

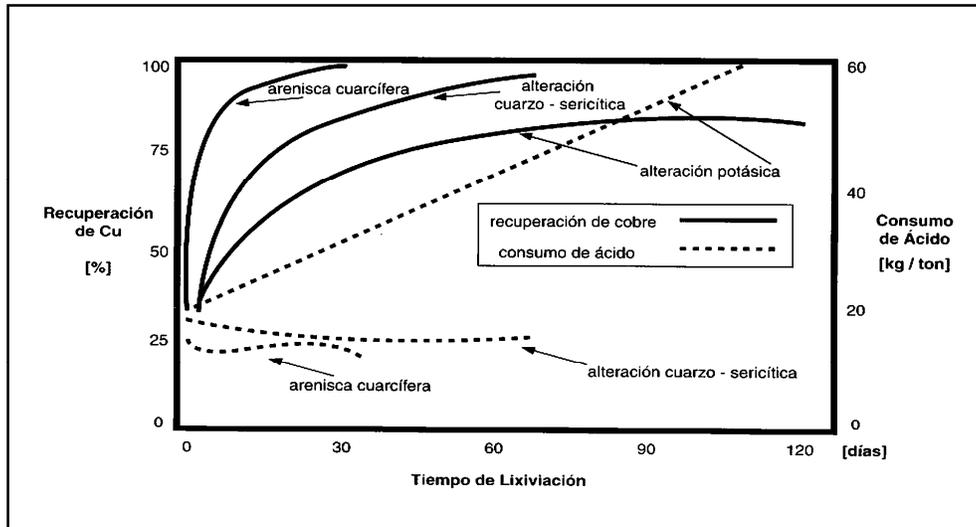
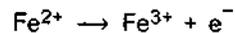


Figura 2.12. Resultados experimentales de recuperación de Cu y consumo de ácido en 3 minerales de crisocola hospedados en gangas: moderada, leve y no reactiva, respectivamente.

2.5.4 Actuación del Hierro en Solución

La geoquímica del hierro es tan importante en la lixiviación con soluciones ácidas porque, por un lado, es determinante del Eh de la solución, a través de la relación:



$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + 1,36 \log \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right]$$

se obtiene la expresión del potencial en función de la concentración de ambos iones:

$$\text{Eh} = 0,76 + 0,059 \log \left[\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right]$$

Es decir, con una pequeña variación de la relación entre las concentraciones de ión férrico y ferroso, se produce una inmediata y fuerte variación del potencial de la solución que los contiene.

En los yacimientos no muy oxidados, el hierro está presente, principalmente en su estado ferroso, en los siguientes minerales:

- sulfuros: pirita, calcopirita, bornita;
- óxidos: magnetita (Fe_3O_4) y

- silicatos: biotita, hornblenda, actinolita, clorita y montmorillonita.

La disolución de los silicatos (y también la de los sulfuros) libera ion ferroso en la solución. Esto, a su vez, conduce a una menor relación férrico/ferroso y, con ello, a un menor valor del Eh. Si la disolución de los silicatos de hierro es suficientemente rápida, el Eh puede disminuir hasta el campo de predominio de la calcosina en el diagrama Eh/pH para el sistema Cu-S-H₂O (presentado en la Figura 2.13). Con esto la disolución de los sulfuros de cobre se detiene, e incluso pueden re-precipitarse especies como cobre nativo, delafosita o cuprita.

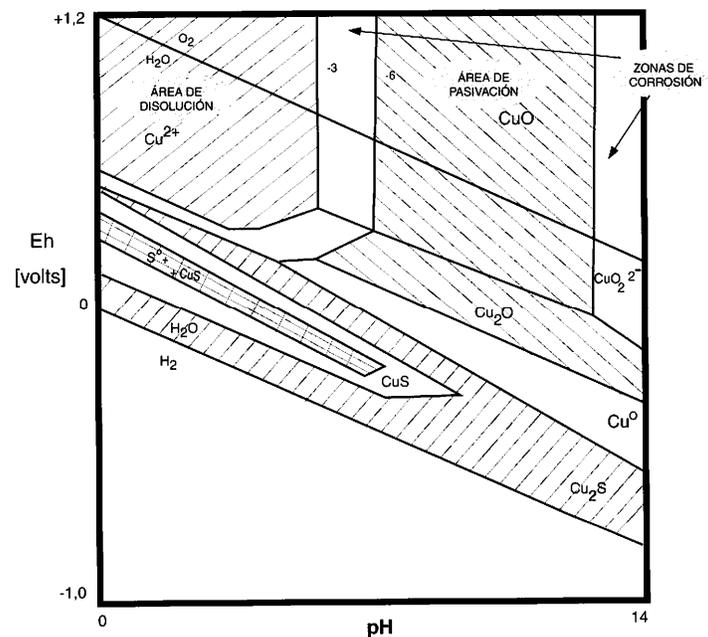


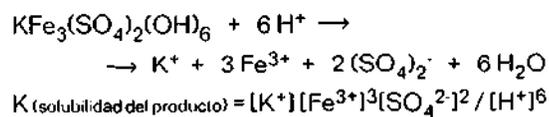
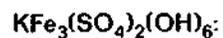
Figura 2.13. Diagrama Eh/pH para el sistema Cu-S-H₂O, a 25 °C en el que se muestra las fases estables de los sulfuros de cobre, asumiendo: $\sum a_{\text{azufre}} = 10^{-1}$.

2.5.5 La Solubilidad de la Jarosita y la Regulación del Eh y pH

La cantidad de cobre que se disuelve por unidad de área depende en gran medida de la cantidad de hierro férrico en el lixiviante. Con este lixiviante, la precipitación de la jarosita es pronunciada. Esto es acompañado por la expansión y agrietamiento de la superficie reactante, en particular si los minerales de la ganga contienen mucha caolinita y/o sericita. La precipitación de la jarosita y la consecuente expansión y agrietamiento aumentan la disolución del cobre, debido

a las nuevas superficies expuestas del mineral de cobre. Sin embargo, esto no es universal y puede resultar una disminución de la disolución del cobre debido a que probablemente el precipitado de jarosita actúa como una barrera de difusión (Cantenford, J.H., et al., 1985).

La cantidad de fierro que puede disolverse y la relación férrico/ferroso que tolera una solución de lixiviación están, en gran medida, determinados por la solubilidad que presenta la jarosita,



$$\text{Dado que el } E_h = 0.76 + 0.059 \log[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$$

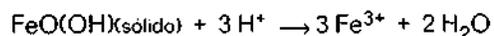
resulta evidente que la solubilidad de la jarosita será función del Eh, del pH, de la concentración de $[\text{K}^+]$, y de la de $[\text{SO}_4^{2-}]$. La propiedad de solubilidad de la jarosita bajo condiciones de sulfato total disuelto constante y un permanente suministro de reposición de iones potasio-por ejemplo, por disolución continua de biotita y ortoclasa - lleva a las siguientes conclusiones (Domic, E. M., 2001):

- si el ión férrico se consume en la disolución de biotitas, o de sulfuros, la jarosita se disuelve y libera iones férrico en la solución;
- si la actividad del ión férrico en la solución aumenta, precipitará jarosita y se estabilizará la relación $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$
- si el pH de la solución aumenta, la jarosita se precipitará liberando iones hidrógeno (protones) y el pH tenderá a bajar

En efecto, la información experimental obtenida de pruebas de lixiviación de minerales sulfurados muestra una tendencia a que el Eh y el pH de las soluciones se muevan, en torno a la interfase entre los campos de estabilidad del sulfato ferroso disuelto y el de la jarosita, en total concordancia con las tres observaciones

indicadas más arriba. Esto se aprecia adecuadamente en la Figura 2.14, que muestra el diagrama Eh/pH del sistema Fe-S-H₂O y la evolución del comportamiento de una solución de lixiviación durante el período de disolución de las especies de sulfuros, en presencia de jarosita y actuando ésta como reguladora del Eh y del pH.

Si el pH de la solución aumenta sobre 2.5 o 3.0, o bien si el azufre total disuelto disminuye bajo un cierto nivel, entonces la geoquímica del fierro empieza a quedar supeditada y controlada por la precipitación y disolución de varias especies de hidróxidos de Fe³⁺, FeO(OH), tales como goetita y ferrihidrita:



Si el mineral que se lixivia está compuesto por minerales con ganga no reactiva, pero tiene una gran proporción de pirita, el pH de la solución puede tender a bajar debajo de 1.5 y 1,0 (cayendo adentro del campo de estabilidad del sulfato férrico disuelto, Fe³⁺, y del sulfato férrico ácido, FeHSO₄²⁺), y el contenido total de fierro en la solución puede llegar a ser muy alto.

Sin embargo, la presencia de sulfuros y de minerales silicatados en la ganga es común en la mayoría de los casos, así que las condiciones de Eh/pH que prevalecen son aquellas que se indicaron más arriba, en equilibrio con el campo de estabilidad de la jarosita, proporcionando un sistema que se autorregula (Domic, E. M., 2001).

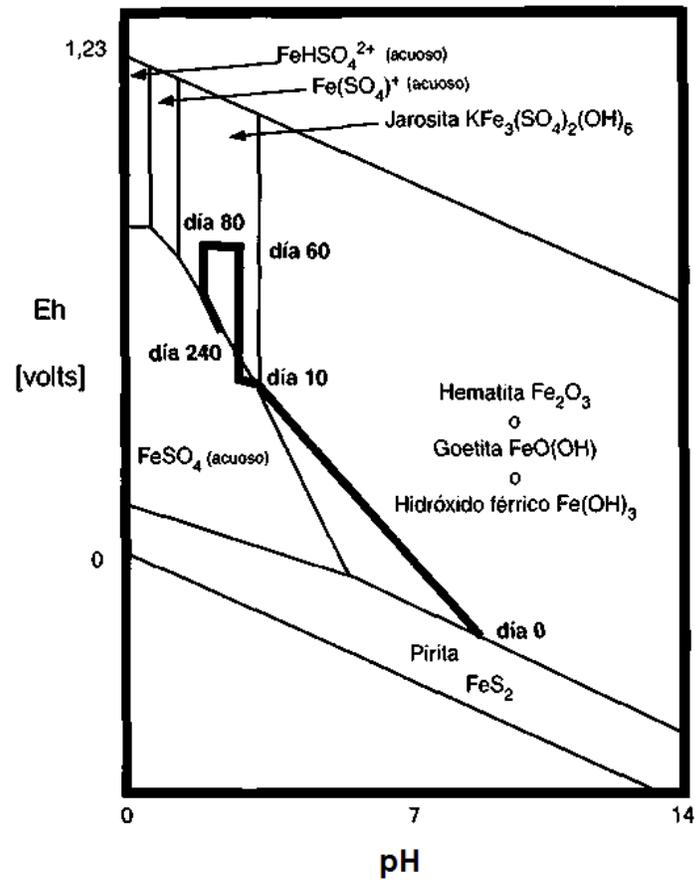


Figura 2.14. Diagrama del sistema Fe-S-H₂O, que muestra la evolución de la composición de la solución de lixiviación, en términos del Eh y del pH, a medida que progresa la lixiviación de una muestra de minerales sulfurados.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Metodología

En este trabajo se utilizaron dos muestras con los mismos minerales oxidados de cobre, con diferente ley de cobre y hierro, a los que se les denominaron material 1 y material 2. Ambos materiales provienen del Estado de Guerrero, México. Se les realizó un análisis químico que en el caso del material 1 reporta la siguiente composición química porcentual: 8.8 % Cu, 0.01 % Pb, 0.13 % Zn, 11.30 % Fe, 1.47 % As, 0.11 % Sb, 0.34 % CaCO₃, 46.09 % SiO₂ y 0.23 % S. Con el material 2 sólo se realizaron análisis químicos para determinar las leyes de cobre y hierro, encontrándose los valores 3.77 % y 2.85%, respectivamente.

En un estudio previo de ambas muestras en el microscopio petrográfico se, encontró que los minerales de cobre son crisocola (CuOSiO₂), malaquita (CuCO₃) y goethita (FeO OH). Se realizó un estudio de difracción de rayos X para confirmar la presencia de los minerales antes mencionados.

Al lixiviar la muestra 1 con H₂SO₄, NaOH y (NH₄)₂SO₄ el cobre presente en el mineral oxidado es totalmente soluble, lo cual dio pauta para intentar lixiviarlo con la sal KHSO₄, que al solubilizarse en agua forma disoluciones acidas, con el objetivo de formar el CuSO₄ en disolución.

La información reportada en trabajos de investigación indica que al lixiviar la crisocola con H₂SO₄ se presentan dos situaciones, por una parte la excesiva lixiviación de hierro que contamina el electrolito y por otra la formación de sílice coloidal que produce un medio disperso muy viscoso y difícil de sedimentar.

Los materiales se sometieron a dos diferentes procesos de lixiviación:

1. El material 1 se lixivió con bisulfato de potasio (KHSO₄) con agitación, con un tamaño de partícula de 150 μ m (-100 mallas)
2. El material 2 se lixivió sin agitación con la mejor concentración de sulfato ácido de potasio (KHSO₄), encontrada en la lixiviación anterior, con un tamaño de partícula de 1700 μ m (-10 mallas).

Lixiviación con agitación.

El primer paso es determinar la cantidad de reactivo que se requiere para lixiviar el cobre contenido en el material y buscar el límite de solubilidad del KHSO_4 , este valor es muy importante, a fin de no llegar a preparar una solución saturada, caso en el que probablemente no haya disolución. El valor de solubilidad reportada es 49 g de KHSO_4 para 100 ml de agua.

El siguiente paso es mezclar la disolución de KHSO_4 con la muestra mineral para formar una pulpa y realizar la lixiviación del mineral oxidado de cobre (Figura 3.1).



Figura 3.1. Pulpa del material 1 durante la agitación, preparada con la solución acuosa del sulfato ácido de potasio.

Se realizaron lixivaciones con tres diferentes velocidades de agitación, 900, 950 y 1000 rpm (Figura 3.2). Se estableció una velocidad de agitación y una de las dos concentraciones de KHSO_4 (1, 1.5 veces la cantidad estequiométrica teórica para la reacción de cobre con el KHSO_4), para obtener lixivaciones de tres muestras con un diferente tiempo de residencia. A cada velocidad de agitación se realizaron lixivaciones con las dos cantidades de KHSO_4 y sus respectivos tiempos de duración de experimentación. Se registró el tiempo en el que inició y terminó la agitación a una determinada velocidad.

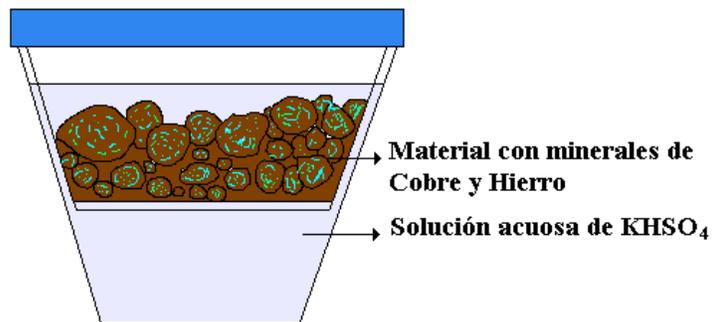
Figura 3.2. Lixiviación con agitación (dinámica) del mineral oxidado de cobre.



Lixiviación sin agitación

El material 2 a 1,700 m (-10 mallas) se dejó dentro de la solución acuosa de sulfato ácido de potasio en recipientes cerrados durante 1, 3, 7, 15 y 30 días. Algunos autores denominan como lixiviación estática al proceso en el cual el mineral permanece en reposo, mientras la solución lixivante circula o permanece a través del material disolviendo los elementos de importancia económica y algunas impurezas (Figura 3.3).

Figura 3.3. Mineral oxidado de cobre a -10 mallas sumergido en solución acuosa de bisulfato de potasio (KHSO_4).



3.2 Muestras de mineral

Para las pruebas se usaron dos materiales con diferentes leyes, el primero con una ley de cobre de 8.8 % Cu y el segundo con una ley de 3.77 % Cu. Estos mismos contienen leyes de hierro de 11.3 % Fe y 2.85 % Fe, respectivamente. Las cantidades de mineral en todas las pruebas son de 10 g aproximadamente.

Para determinar el tamaño de partícula de los dos materiales se usaron cribas Tyler de 10 y 100 mallas. La muestra del material 1, se trituró y molió hasta obtener el 100% a un tamaño menor de 100 mallas (0.149 mm). El material 2 se trituró hasta obtener el 100% a un tamaño menor a 10 mallas (~2 mm).

Los contenidos de Cu y Fe en los dos materiales son los que se indican a continuación:

Material 1

$$10 \text{ g Material 1} \times \left(\frac{8.8 \text{ g Cu}}{100 \text{ g Material 1}} \right) = 0.88 \left(\frac{\text{g Cu}}{10 \text{ g Material 1}} \right)$$

$$10 \text{ g Material 1} \times \left(\frac{11 \text{ g Fe}}{100 \text{ g Material 1}} \right) = 1.1 \left(\frac{\text{g Fe}}{10 \text{ g Material 1}} \right)$$

Material 2

$$10 \text{ g Material 2} \times \left(\frac{3.77 \text{ g Cu}}{100 \text{ g Material 2}} \right) = 0.377 \left(\frac{\text{g Cu}}{10 \text{ g Material 2}} \right)$$

$$10 \text{ g Material 2} \times \left(\frac{2.85 \text{ g Fe}}{100 \text{ g Material 2}} \right) = 0.285 \left(\frac{\text{g Fe}}{10 \text{ g Material 2}} \right)$$

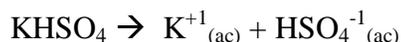
3.3 Reactivo

Para la lixiviación se usó la sal sulfato ácido de potasio (KHSO_4) que al disolverse en agua se hidroliza formando una solución ácida. Las soluciones se prepararon en un matraz volumétrico de 50 ml con agua destilada. Para calcular la cantidad de bisulfato de potasio en la disolución se tomaron en cuenta tanto las reacciones con los minerales como la solubilidad del bisulfato de potasio (24.5 g en 50 ml).

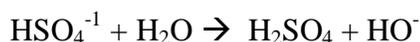
Masa molar del bisulfato de potasio:

$$\text{KHSO}_4 = [39.0983 + 1.0079 + 32.066 + 4(15.9994)] = 136.17 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$$

Disociación del bisulfato de potasio (Sulfato Ácido de Potasio):



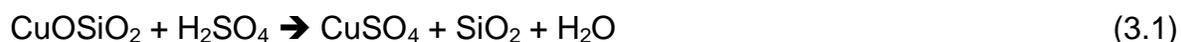
Reacción de hidrólisis ión bisulfato:



Por cada mol de bisulfato de potasio se forma un mol de H_2SO_4 en la reacción de hidrólisis.

Ya que no existe mucha información en la literatura sobre la lixiviación de crisocola con KHSO_4 , y sabiendo que el reactivo se hidroliza formando H_2SO_4 se proponen las siguientes reacciones con la crisocola y la malaquita:

En el caso de la crisocola la reacción propuesta es:



Por cada mol de CuOSiO_2 se requiere un mol de KHSO_4 .

Para la malaquita, se sugiere la siguiente reacción:



Por cada mol de CuCO_3 se requiere un mol de sulfato ácido de potasio.

Se usaron las ecuaciones estequiométricas (3.1) y (3.2) y el mineral con mayor cantidad de cobre (material 1), para calcular la cantidad de reactivo necesario para las lixivaciones, el cual contiene 0.88 g de cobre en 10 gramos de material.

La crisocola tiene una masa molecular de 139.59 g/mol.

$$\text{CuSiO}_3 = [63.5 + 28.09 + 3(16)] = 139.59 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$$

En un carbonato de cobre se tienen 123 g/mol.

$$\text{CuCO}_3 = [63.5 + 12 + 3(16)] = 123 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$$

Para la crisocola ($\text{CuSiO}_3\text{H}_2\text{O}$) se requiere una cantidad de reactivo de

$$0.88 \text{ g} \times \left(\frac{1 \text{ mol CuSiO}_3}{139.59 \text{ g}} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol KHSO}_4}{1 \text{ mol CuSiO}_3} \right) \times \left(\frac{136.17 \text{ g KHSO}_4}{1 \text{ mol KHSO}_4} \right) = 0.86 \left[\frac{\text{g KHSO}_4}{10 \text{ g Material}} \right]$$

Para la malaquita (CuCO_3) se requiere una cantidad de

$$0.88 \text{ g} \times \left(\frac{1 \text{ mol CuCO}_3}{123 \text{ g}} \right) \times \left(\frac{2 \text{ mol KHSO}_4}{1 \text{ mol CuCO}_3} \right) \times \left(\frac{136.17 \text{ g KHSO}_4}{1 \text{ mol KHSO}_4} \right) = 1.948 \left[\frac{\text{g KHSO}_4}{10 \text{ g Material}} \right]$$

La crisocola es el componente mayoritario pero como se puede observar en los cálculos anteriores, la malaquita es el mineral que consume más reactivo, por lo que se propone considerar que el 100% del material es este último mineral. Además, no se pueden establecer relaciones más precisas ya que no existe un estudio cuantitativo de los minerales y no se determinó la cantidad de aniones para realizar la reconstrucción mineralógica.

Por lo tanto, la cantidad estequiométrica para la reacción con el cobre de KHSO_4 es de 1.948 g. También se utilizaron 2.922 g que es 1.5 veces la cantidad estequiométrica calculada anteriormente; considerando que en el material existen otros minerales que consumen el reactivo.

La concentración de las soluciones de sulfato ácido de potasio es de 38.96 g/l, con 1.948 g en 50 ml, y 58.44 g/l con 2.922g en 50 ml.

$$1.948 \text{ g KHSO}_4 \left(\frac{1}{50 \text{ ml}} \right) \times \left(\frac{1000 \text{ ml}}{11} \right) = 38.96 \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] < 490 \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right]$$

$$1.5(1.948) = 2.922 \text{ g KHSO}_4 \left(\frac{1}{50 \text{ ml}} \right) \times \left(\frac{1000 \text{ ml}}{11} \right) = 58.44 \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right] < 490 \left[\frac{\text{g}}{\text{l}} \right]$$

La molaridad de las soluciones es de 0.286 mol/l y 0.429 mol/l para las cantidades de 1.948 g y 2.922 g, respectivamente.

$$\left(\frac{38.96\text{g KHSO}_4}{l}\right) \times \left(\frac{1\text{ mol KHSO}_4}{136.17\text{g KHSO}_4}\right) = 0.286\left(\frac{\text{mol}}{l}\right)$$

$$\left(\frac{58.44\text{g KHSO}_4}{l}\right) \times \left(\frac{1\text{ mol KHSO}_4}{136.17\text{g KHSO}_4}\right) = 0.429\left(\frac{\text{mol}}{l}\right)$$



Figura 3.4. Solución de bisulfato de potasio para la lixiviación sin agitación, preparada con 2.922 g de sulfato ácido de potasio (KHSO_4) y aforando con agua destilada en un matraz de 50 ml.

En el material 2 se utilizó la misma cantidad del reactivo KHSO_4 (Figura 3.4) con la que se obtuvo la mejor recuperación (2.922 g KHSO_4). La solubilidad máxima del sulfato ácido de potasio es de 490 g/l lo que claramente muestra que las concentraciones anteriores no saturan la solución.

Las disoluciones se prepararon disolviendo el bisulfato de potasio en un vaso de precipitados con aproximadamente 30 ml de agua destilada, una vez disuelto se vertió en un matraz volumétrico de 50 ml aforando con agua destilada.

3.4 Densidad de la pulpa

Se determinó la densidad del material 2 usando un picnómetro con un volumen de 24.4 cm^3 y una masa de 32.3 g .

El peso del picnómetro lleno con agua es 56.7 g .

Se realizaron dos pruebas para obtener la densidad. Los datos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3.1. Resultados de la medición de masa del picnómetro con material 2 y agua.

	Masa [g]	
	Prueba 1	Prueba 2
Picnómetro + material 2	34.5	38.4
Picnómetro + material 2 + H_2O_m^*	58	60.3
Material 2	2.2	6.1

* Masa del picnómetro con agua y material 2.

La masa del picnómetro lleno con agua más la del material 2, nos proporciona el volumen del agua en el picnómetro y el material 2. Al sustraer la masa del picnómetro con agua y material 2, de la suma anterior, se obtiene la diferencia de volumen que ocupa el agua, que corresponde al volumen del material 2.

$$\text{Picnómetro} + \text{H}_2\text{O} + \text{material 2} - (\text{Picnómetro} + \text{H}_2\text{O}_m + \text{material 2}) = \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_m$$

$$56.7 + 2.2 = 58.9$$

$$58.9 - 58 = 0.9$$

$$= \frac{2.2 \text{ g}}{0.9 \text{ cm}^3} = 2.444 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$56.7 + 6.1 = 62.8$$

$$62.8 - 60.3 = 2.5$$

$$= \frac{6.1 \text{ g}}{2.5 \text{ cm}^3} = 2.440 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

La densidad promedio del material 2 es 2.442 g/cm^3 .

El sulfato ácido de potasio tiene densidad 2.245 g/cm^3 . Con una masa de 2.922 g su volumen es:

$$2.922 \text{ g KHSO}_4 \left(\frac{1 \text{ cm}^3}{2.245 \text{ g}} \right) = 1.302 \text{ cm}^3$$

En la disolución se mezclaron 1.302 ml de KHSO_4 y 48.698 de agua (50 ml de disolución), por lo cual la masa de la disolución es 51.62 g ($48.698 \text{ g H}_2\text{O} + 2.922 \text{ g KHSO}_4$). Por lo tanto la densidad de la disolución es $1.032 \text{ g/cm}^3 \approx 1 \text{ g/cm}^3$.

La densidad de la pulpa es igual a la masa del mineral más la de la solución, dividida entre su volumen.

El valor de la masa de la solución es 61.62 g (10 g de material 2 con 51.62 g de disolución).

El volumen de 10 g de mineral es:

$$\text{volumen} = \frac{10 \text{ g}}{2.442 \text{ g/cm}^3} = 4.095 \text{ cm}^3$$

Por lo tanto el volumen de la pulpa es de 54.095 cm^3 (4.095 cm^3 del material 2 más 50 cm^3 de agua) y su densidad es 1.139 g/cm^3 ($61.62 \text{ g} / 54.095 \text{ cm}^3$).

3.5 Equipo

Para obtener las masas de las muestras y los reactivos se empleó una balanza analítica Sartorius, modelo BP 210 S (Figura 3.5).

Se usó un matraz volumétrico aforado para preparar 50 ml de solución acuosa de KHSO_4 .

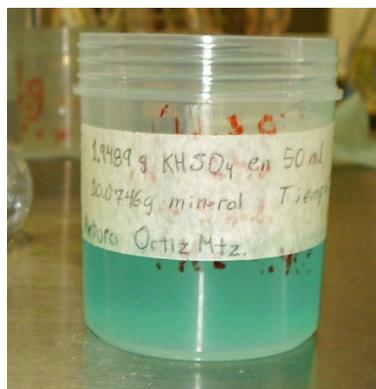


Figura 3.5. Balanza analítica Sartorius BP 210 S con un vaso de precipitados de 100 ml.

Las lixiviaciones de los minerales de cobre con el KHSO_4 se realizaron en vasos de plástico con un volumen de 100 ml (Figura 3.6). A las tapas de los vasos se les realizaron perforaciones para poder introducir el agitador de la batidora.



(a)



(b)

Figura 3.6. Vaso de plástico con pulpa de mineral en el que se realizaron las lixiviaciones con agitación. (a), vaso con pulpa mineral. (b), solución rica en cobre.

Las soluciones ricas en cobre se diluyeron en matraces de 100 ml y se vertieron en tubos de ensaye para realizar las mediciones de la cantidad de cobre y hierro disueltos.

Para agitar la pulpa se utilizaron dos batidoras Black & Decker domésticas con tres velocidades de agitación (900, 950 y 1000 RPM) y con agitadores de plástico (Figura 3.7).



Figura 3.7. Batidoras Black & Decker de tres velocidades para realizar la agitación de la pulpa mineral: 900, 950 y 1000 RPM.

Después de la lixiviación muchos minerales se mantuvieron estables; para retirarlos de la solución, y no contaminarla, se usaron filtros de papel con un embudo y una bomba de vacío (Figura 3.8).



Figura 3.8. Bomba de vacío para filtrar las soluciones de cobre sin permitir el paso del mineral de ganga.

Los análisis químicos para determinar las cantidades de cobre y hierro en las soluciones de las lixiviaciones se realizaron en un fotoespectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer AAnalyst 300 (Figura 3.9).



Figura 3.9. Espectrómetro de masas Perkin Elmer AAnalyst 300, utilizado para analizar las concentraciones de Cu y Fe en las soluciones.

4. REPRESENTACIÓN GRÁFICA Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

Con el sulfato ácido de potasio se obtuvieron soluciones de color azul, lo cual indica la presencia del ión cúprico Cu^{2+} que se lixivió de los minerales oxidados de cobre. Lo anterior se confirmó con un análisis químico cuantitativo por el método de absorción atómica.

Recuperación de Cobre y Hierro

La cantidad de cobre en el mineral representa el 100%, mientras que la del cobre de la lixiviación es menor en un porcentaje que se da por la relación llamada recuperación.

$$\% \text{Recuperación} = \frac{\text{Cobre lixiviado}}{\text{Cobre total en el mineral}} \times 100$$

En la Tabla 4.1 se representan los resultados obtenidos de todos los experimentos de lixiviación con el reactivo sulfato ácido de potasio, a dos diferentes concentraciones, con y sin agitación, con tres diferentes velocidades y tiempos de 30, 60 y 120 minutos de agitación.

En las Figuras 4.1-4.2 y 4.4-4.6 están graficados los valores de la Tabla 4.1; en las ordenadas se grafica el porcentaje de recuperación de cobre y en las abscisas tiempo de lixiviación.

Tamaño de partícula

Todos los experimentos de lixiviación del material 1 iniciaron con la misma granulometría del mineral. Todos los materiales de las pruebas de la Tabla 4.1 presentan un tamaño a - 100 mallas.

El material con el tamaño de partícula - 10 mallas Tyler, se utilizó para la lixiviación estática (sin agitación).

Tabla 4.1. Recuperación de cobre y hierro al variar la concentración del KHSO_4 , la velocidad de agitación y el tiempo de lixiviación.

Prueba	KHSO_4 (g)	Velocidad de Agitación (rpm)	Tiempo de Agitación (min)	Recuperación		pH de la solución
				COBRE [%]	HIERRO [%]	
1	1.9487	900	30	36.29	2.76	4
2	1.9483	900	60	40.73	2.75	4
3	1.9484	900	120	42.7	2.84	4
4	2.922	900	30	49.54	3.35	2.5
5	2.9224	900	60	58.7	3.32	2.5
6	2.9225	900	120	55.86	3.58	2.5
7	1.9481	950	30	40.98	2.65	4
8	1.9485	950	60	38.78	2.8	4
9	1.9482	950	120	42.11	2.81	4
10	2.924	950	30	77.34	2.95	4
11	2.9242	950	60	84.05	2.91	4
12	2.9222	950	120	76.96	2.89	4
13	1.9486	1000	30	38.55	2.73	4
14	1.9484	1000	60	41.35	2.95	4
15	1.9484	1000	120	41.16	2.83	4
16	2.9228	1000	30	95.35	4.23	3
17	2.9224	1000	60	68.06	2.92	3.5
18	2.9223	1000	120	62.55	3.1	2.5

Minerales de la muestra 2

En el análisis de difracción de rayos X, se detectó un patrón muy similar al de la crisocola. No se detectaron los minerales malaquita y azurita, posiblemente por ser < 5%.

Se encontró que el material de color negro está conformado por dos minerales: cuprita (Cu_2O) y magnetita (Fe_3O_4). Asimismo se detectaron yeso y filosilicatos.

También se observó que al agregar ácido clorhídrico a la muestra se genera una efervescencia característica de los carbonatos, como la calcita.

Por otra parte, en la solución rica en cobre se formó un residuo gelatinoso característico de la sílice en forma coloidal, por lo cual, se confirma que el mineral oxidado de cobre es crisocola ($\text{CuOSiO}_2\text{H}_2\text{O}$).

Concentración del reactivo lixiviante (KHSO_4)

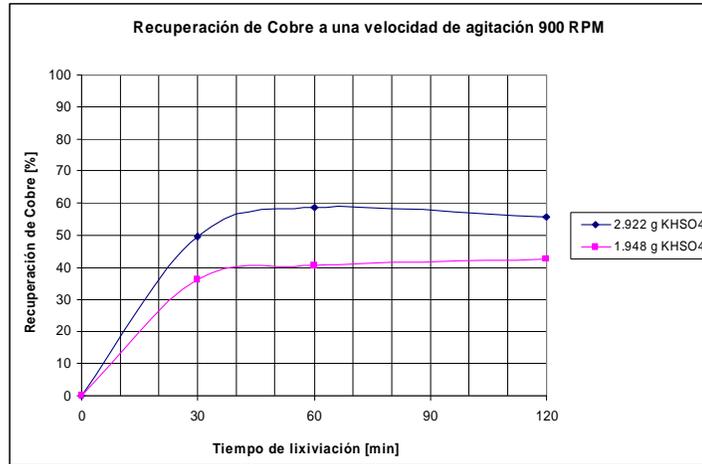
Al lixiviar los minerales con agitación se incrementa la recuperación del cobre y del hierro, al aumentar la cantidad de reactivo lixiviante KHSO_4 , en 0.974 g (2.922-1.948 g) como se aprecia en las gráficas (Figura 4.1 y 4.2).

Con 2.922 g de KHSO_4 en 50 ml de agua destilada se logran las mayores recuperaciones de cobre, las cuales son cercanas al 100%, y lo mismo sucede con el hierro, sólo que en este caso las recuperaciones son bastante bajas, ya que éstas no pasan del 5% (Figuras 4.2 y 4.6). Para la lixiviación sin agitación no se varió la cantidad de reactivo (2.922 g KHSO_4).

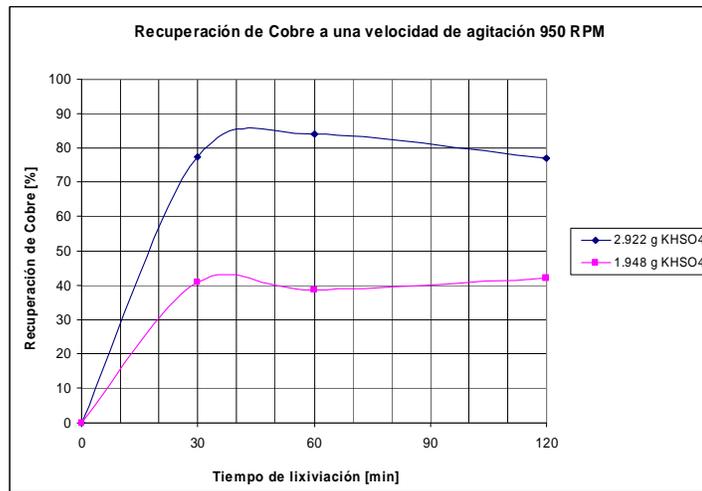
En el caso de la lixiviación sin agitación (Figura 4.3) la recuperación de los metales cobre y hierro tiene un comportamiento diferente, al incrementar el tiempo de residencia. La lixiviación se realizó con 2.922 g de KHSO_4 . Después de los primeros cinco días se observa una tendencia lineal entre el tiempo de lixiviación y la recuperación del cobre. A los tres días se observa un incremento del 60% de recuperación de cobre, y en los siguientes 27 días de 75%.

En la lixiviación con agitación las cantidades de cobre y hierro que se disuelven son 16.9 g/l y 1 g/l, respectivamente. Cuando no existe agitación las concentraciones son 5.43 g/l de Cu y 0.14 g/l de Fe.

A)



B)



C)

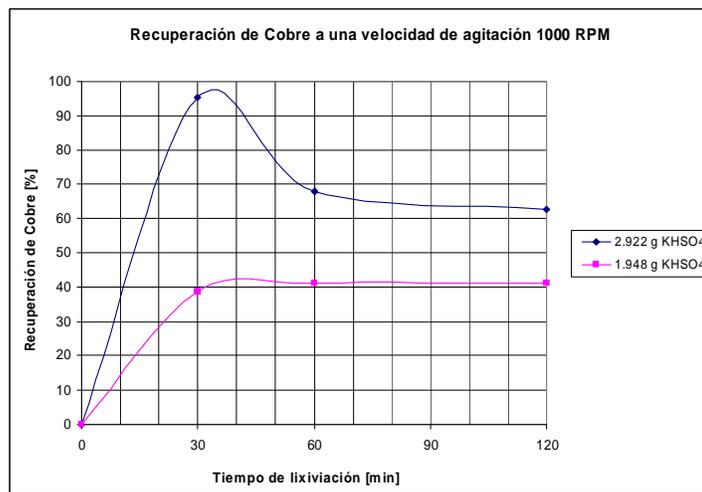


Figura 4.1. Representación gráfica de los datos mostrados en la Tabla 4.1, con las recuperaciones de cobre versus tiempo de lixiviación. Cada una de las gráficas se realizó con una velocidad de agitación en revoluciones por minuto de A) 900, B) 950 y C) 1000 rpm.

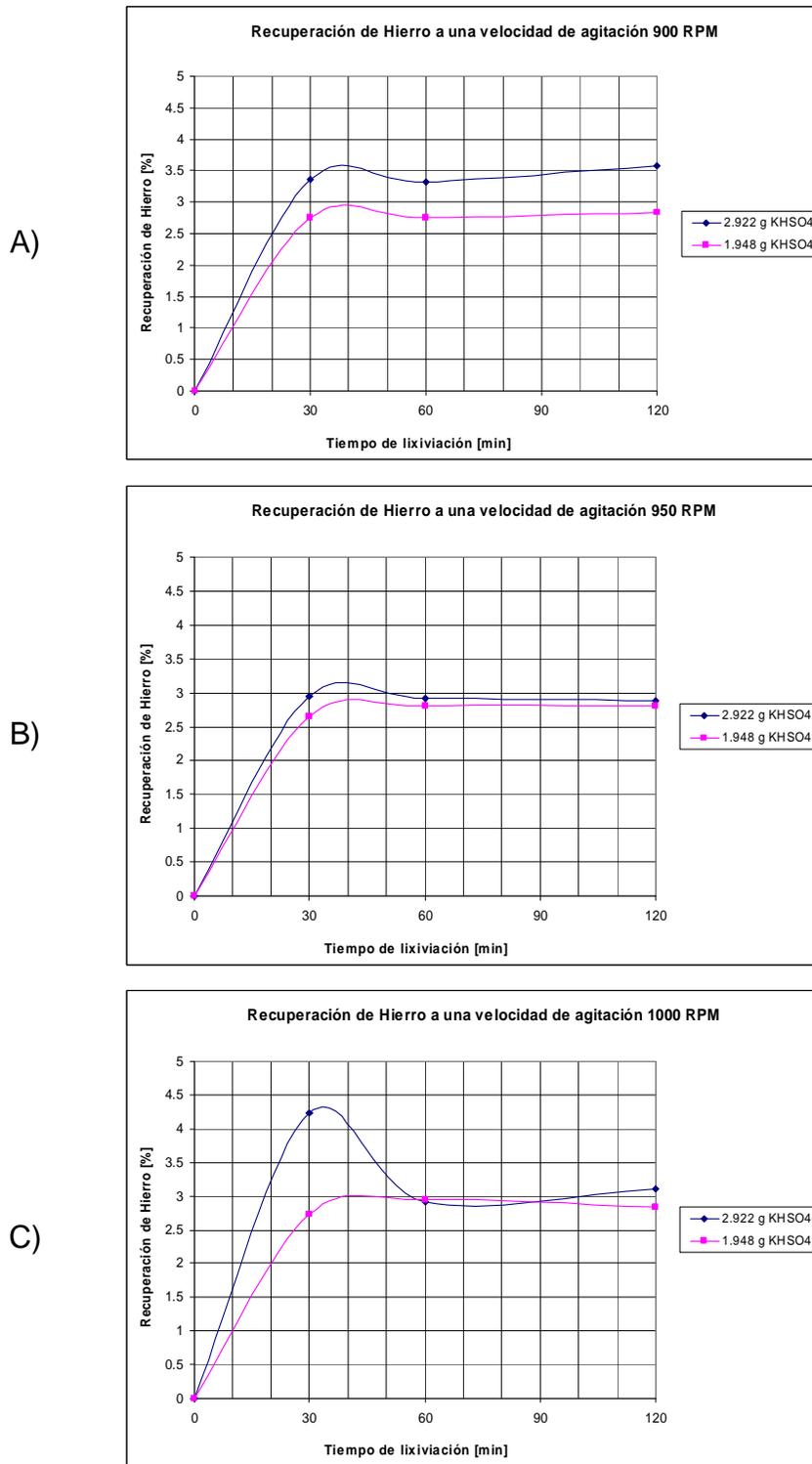


Figura 4.2 Representación gráfica de los datos mostrados en la Tabla 4.1, con las recuperaciones de hierro versus tiempo de lixiviación. Cada una de las gráficas mostradas se realizó con una determinada velocidad de agitación en revoluciones por minuto. A) 900, B) 950 y C) 1000 rpm.

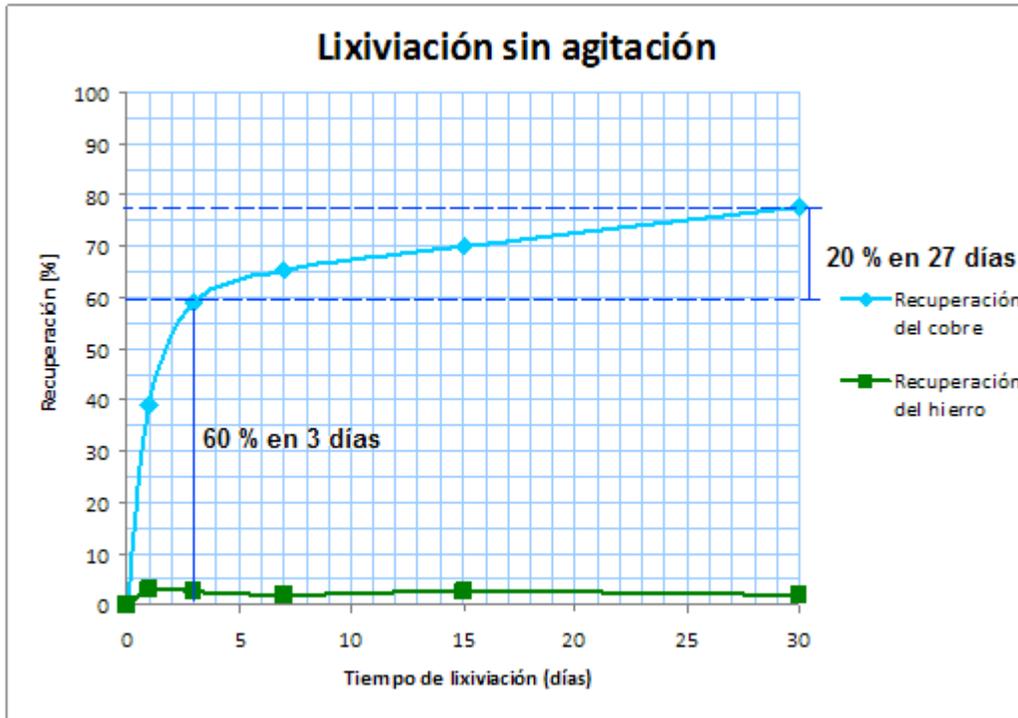


Figura 4.3. Representación gráfica de los valores de recuperación de cobre y hierro en función del tiempo de lixiviación sin agitación en días, con una concentración de 2.922 g de KHSO_4 .

La recuperación de hierro es menor de 4.5%. Ésta se mantiene constante los treinta días de la experimentación.

Velocidad de agitación de la pulpa

Este es un parámetro importante para homogeneizar toda la solución, con lo cual se logra separar de la superficie del mineral las posibles capas pasivantes de solución de los metales disueltos y lograr una superficie fresca y un contacto con el lixivante. En la Figura 4.4 se observa que con la cantidad menor de bisulfato estequiométrica (1.948 g de KHSO_4) reacciona poco mineral, aún cuando se aumenta la velocidad de agitación, esto se debe a que el lixivante se consume porque además reacciona posiblemente con CaCO_3 u otras especies del mineral.

En la Figura 4.4 se observa que con la cantidad estequiométrica, únicamente para cobre (1.948 g de KHSO_4) ya no reacciona más mineral aún cuando se aumenta la velocidad de agitación.

En cambio con 2.922 g de KHSO_4 se aprecia una variación más significativa en la recuperación de cobre al aumentar la velocidad de agitación. Con la velocidad de agitación de 1000 rpm se alcanzó 96 % de recuperación; con 950 rpm se logró obtener 78 % y para la agitación de 900 rpm 50 % a los 30 minutos.

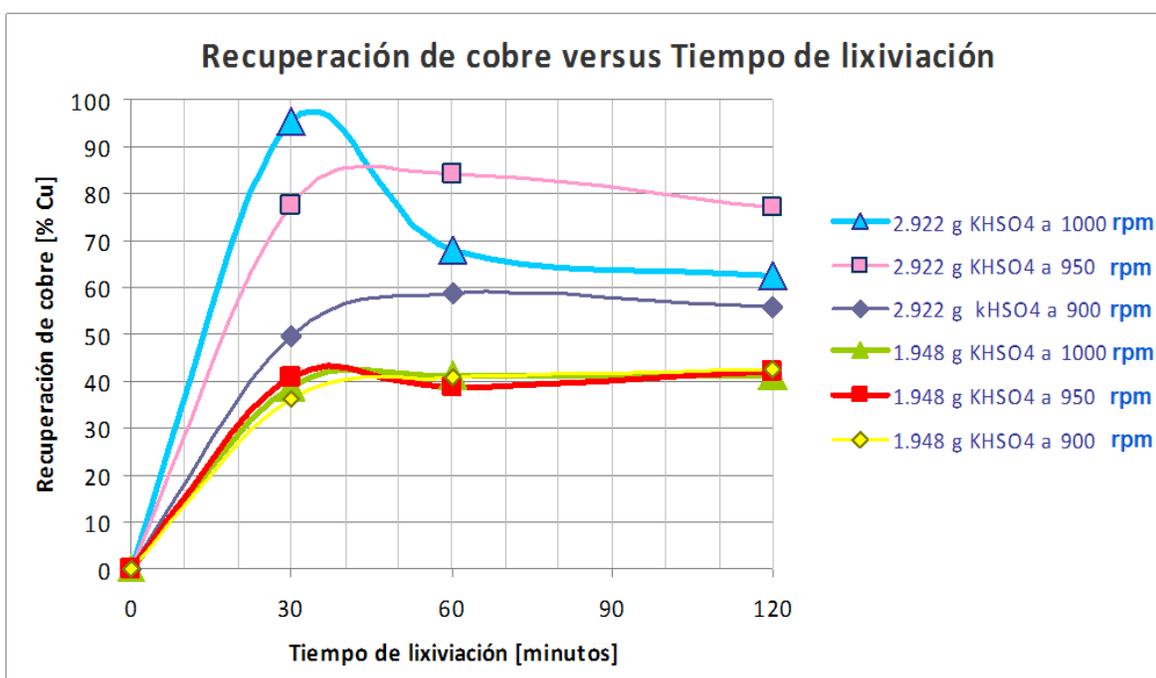


Figura 4.4. Recuperación de cobre a diferentes velocidades de agitación variando el tiempo de residencia del mineral.

pH de la solución

El pH inicial de la disolución antes de preparar la pulpa con el mineral fue 3. Al terminar la lixiviación el pH se encontró entre 2 y 4. En la Figura 4.5 se observa que cuando el pH es 4, las recuperaciones de cobre son menores del 60%. En cambio cuando es del orden de 2 a 3 las recuperaciones son mayores del 60%.

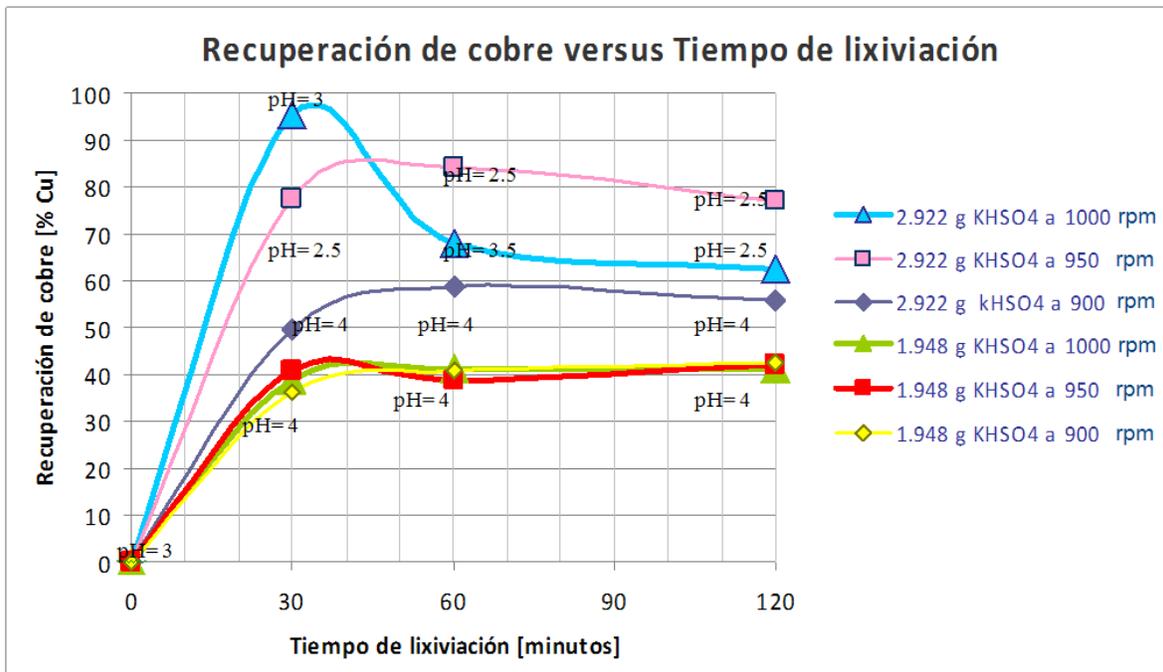


Figura 4.5. Gráfica de recuperación de cobre en función del tiempo de lixiviación, que muestra las curvas con sus respectivos valores de pH medidos al terminar el proceso de lixiviación.

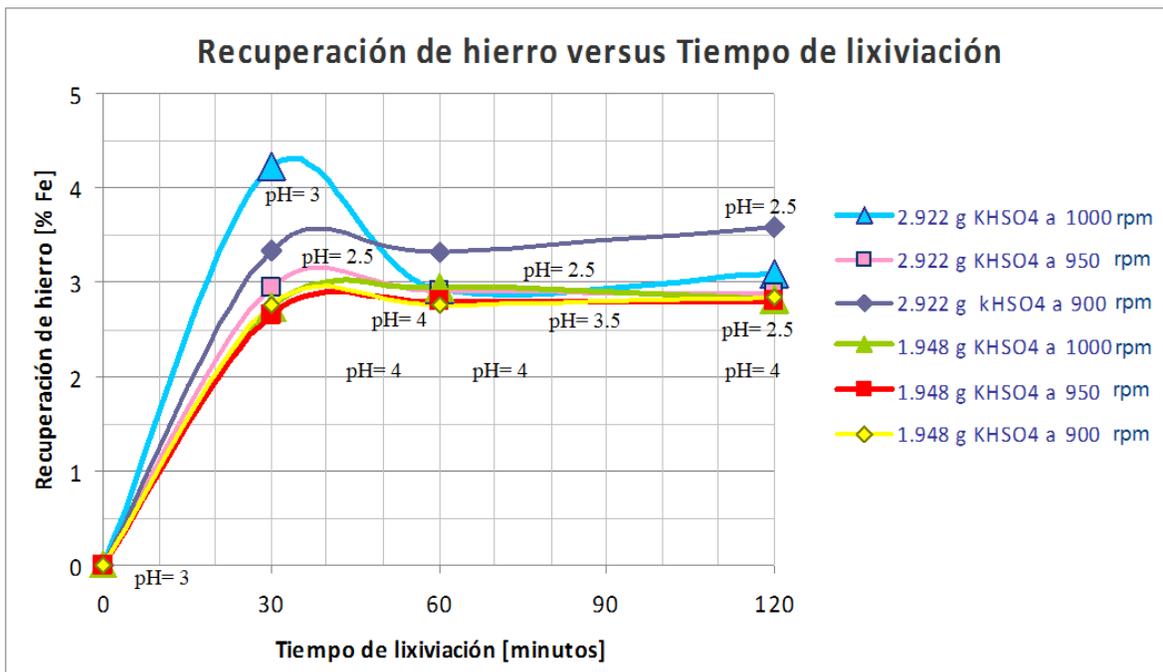


Figura 4.6. Gráfica de recuperación de hierro en función del tiempo de lixiviación, que muestra las curvas con sus respectivos valores de pH medidos al terminar el proceso de lixiviación.

Con 2.922 g de KHSO_4 y una agitación de 950 rpm el pH final fue de 2.5 para los tres tiempos de residencia y, para la agitación de 1000 rpm, los pH's fueron 3, 3.5, y 2.5 para los tiempos de residencia de 30, 60 y 120 minutos, respectivamente. En la recuperación del hierro se observa un comportamiento muy similar.

En las gráficas de las Figuras 4.5 y 4.6 se puede observar que las mayores recuperaciones se lograron con el pH final entre 2.5 y 3, mientras que las menores se obtuvieron cuando el pH final fue 4.

Discusión de los resultados

En la Tabla 4.2 (Chang, R., 2007, pág. 109) se muestran de manera cualitativa la solubilidad y en la Tabla 4.2 B la solubilidad y producto de solubilidad de algunas sales, lo que nos indica que el KHSO_4 es totalmente soluble, y esta teoría considera a las sales solubles como capaces de disociarse en solución acuosa al 100%.

También el equilibrio de disociación del ácido sulfúrico (ácido fuerte), nos indica que el ión bisulfato es la base débil de un ácido fuerte, y que las sales de este tipo de ácidos generan disoluciones ácidas:

Propiedades ácido-base de las sales

Una sal es un compuesto iónico que se forma por la reacción de un ácido y una base. Las sales son compuestos que se disocian en el agua en iones que son electrolitos (Chang, R., 2007, pág. 674). EL término *hidrólisis de una sal* describe su *tendencia a invertir la reacción de neutralización*.

Tabla 4.2 A. Solubilidad de manera cualitativa para compuestos iónicos comunes en agua a 25°C (Chang, R., 2007).

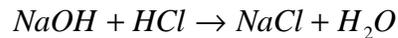
Compuestos solubles	Excepciones
Compuestos que contengan iones de metales alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) y el ion amonio (NH_4^+) Nitratos (NO_3^-), bicarbonatos (HCO_3^-) y cloratos (ClO_3^-) Halogenuros (Cl^- , Br^- , I^-) Sulfatos (SO_4^{2-})	Halogenuros de Ag^+ , Hg_2^{2+} y Pb^{2+} Sulfatos de Ag^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+}
Compuestos insolubles	Excepciones
Carbonatos (CO_3^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}), Cromatos (CrO_4^{2-}), sulfatos (S^{2-}) Hidróxidos (OH^-)	Compuestos que contengan iones de metales alcalinos y el ion amonio Compuestos que contengan iones de metales alcalinos y el ion Ba^{2+}

Tabla 4.2 B. Solubilidad en g/l y producto de solubilidad para diferentes compuestos metálicos (Pawlek, F., 1983).

	Material	g/l	Kps	Material	g/l	Kps
Hidróxidos	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	66	0.23	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.6 \cdot 10^{-14}$
	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	40	0.15	$\text{Al}(\text{OH})_2$	$6.7 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-15}$
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0.8	$5.5 \cdot 10^{-6}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-18}$
	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$3.4 \cdot 10^{-11}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$4.8 \cdot 10^{-8}$	$1.1 \cdot 10^{-36}$
Sulfuros	MnS	$2.3 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-16}$	Bi_2S_3	$8.8 \cdot 10^{-13}$	$1.6 \cdot 10^{-72}$
	FeS	$3.4 \cdot 10^{-8}$	$1.5 \cdot 10^{-19}$	Hg_2S	$5.9 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^{-47}$
	ZnS	$3.3 \cdot 10^{-10}$	$1.1 \cdot 10^{-24}$	Cu_2S	$2.7 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-47}$
	NiS	$9 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-26}$	Ag_2S	$7.3 \cdot 10^{-15}$	$1.6 \cdot 10^{-49}$
	CoS	$4 \cdot 10^{-12}$	$1.9 \cdot 10^{-27}$	CuS	$8.8 \cdot 10^{-21}$	$8.5 \cdot 10^{-45}$
	PbS	$4.9 \cdot 10^{-12}$	$4.2 \cdot 10^{-28}$	HgS	$4 \cdot 10^{-25}$	$3 \cdot 10^{-54}$
	CdS	$1.0 \cdot 10^{-12}$	$5.1 \cdot 10^{-29}$			
Sulfatos	MgSO_4	26		Ba SO_4	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-10}$
	Ca SO_4	2	$2.3 \cdot 10^{-4}$	Pb SO_4	$4.2 \cdot 10^{-2}$	$2.3 \cdot 10^{-8}$
	Sr SO_4	$1.1 \cdot 10^{-1}$	$3.6 \cdot 10^{-7}$	$\text{Ag}_2 \text{SO}_4$	8.35	$7.7 \cdot 10^{-5}$
Halogenuros	PbCl_2	4.85	$2.12 \cdot 10^{-5}$	AgBr	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-13}$
	Cu_2Cl_2	$1.2 \cdot 10^{-1}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	AgI	$3.0 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-16}$
	Hg_2Cl_2	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-18}$	BiOCl	$1.0 \cdot 10^{-13}$	$1.6 \cdot 10^{-31}$
	AgCl	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-10}$			
Carbonatos	MgCO_3	$4.3 \cdot 10^{-1}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$			
	Ca CO_3	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$1.7 \cdot 10^{-8}$			
	Sr CO_3	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$4.6 \cdot 10^{-9}$			
	Ba CO_3	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-9}$			

La reacción de un ácido fuerte con una base fuerte produce una sal neutra más agua. La disolución de estas sales no produce hidrólisis, ya que la solución

siempre permanece neutra. Como la reacción del hidróxido de sodio (base fuerte) con ácido clorhídrico (ácido fuerte):



En general se cumple que las sales que contienen un ión de un metal alcalino o alcalinotérreo (excepto Be^{2+}) y la base conjugada de un ácido fuerte (por ejemplo, Cl^- , Br^- y NO_3^-) no se hidrolizan en una manera apreciable.

Una disolución es básica cuando está formada por una base fuerte y un ácido débil. La reacción es de neutralización y produce una sal básica y agua.

Una disolución es ácida cuando está formada por un ácido fuerte y una base débil. La reacción es de neutralización y produce una sal ácida y agua.

Cuando se disuelven en agua las sales formadas por un ácido fuerte con una base débil o viceversa, se invierte la reacción de neutralización, diciendo que esta sal pasa por un proceso de hidrólisis.

Sales en las que se hidrolizan tanto el catión como el anión

En las sales derivadas de un ácido débil y una base débil, se hidrolizan tanto el catión como el anión. Sin embargo, una disolución que contenga una sal de ese tipo puede ser ácida, básica o neutra, dependiendo de las fuerzas relativas del ácido débil y de la base débil. Como las matemáticas asociadas con este tipo de sistema son más complicadas, el análisis se limita a hacer predicciones cualitativas (Tabla 4.3) respecto de este tipo de disoluciones, a partir de los siguientes lineamientos (Chang, R., 2007, pág. 678):

$K_b > K_a$. Si la K_b de anión es mayor que la K_a del catión, la disolución debe ser básica porque el anión se hidrolizará en mayor proporción que el catión. En el equilibrio, habrá más iones OH^- que H^+ .

$K_b < K_a$. Por el contrario, si la K_b del anión es menor que la K_a del catión, la disolución será ácida porque la hidrólisis del catión será mayor que la hidrólisis del anión.

$K_b > K_a$. Si la K_a es aproximadamente igual que la K_b , la disolución será casi neutra.

Para el ión bisulfato $K_a = 0.013$ y $K_b = 7.7 \times 10^{-3}$. Por lo tanto la disolución que se obtiene es ácida.

Donde:

K_a = constante de equilibrio del ácido

K_b = constante de equilibrio de la base

Tabla 4.3. Propiedades ácido-base de las sales			
Tipo de sal	Ejemplos	Iones que se hidrolizan	pH de la disolución
Catión de una base fuerte; anión de un ácido fuerte	NaCl, KI, KNO ₃ , RbBr, BaCl ₂	Ninguno	=7
Catión de una base fuerte; anión de un ácido débil	CH ₃ COONa, KNO ₂	Anión	>7
Catión de una base débil; anión de un ácido fuerte	NH ₄ Cl, NH ₄ NO ₃	Catión	<7
Catión de una base débil; anión de un ácido débil	NH ₄ NO ₂ , CH ₃ COONH ₄ , NH ₄ CN	Anión y catión	< 7 si $K_b < K_a$ ≈ 7 si $K_b \approx K_a$ > 7 si $K_b > K_a$
Catión pequeño con una carga muy elevada; anión de un ácido fuerte	AlCl ₃ , Fe(NO ₃) ₃	Catión hidratado	< 7

Se aplican las propiedades mencionadas anteriormente para hacer un cálculo teórico del valor de pH de la disolución (Tabla 4.4).

Si se empleara Ácido Sulfúrico

$$0.88 \text{ g Cu} \left(\frac{98.08}{63.54} \right) = 1.358 \text{ g H}_2\text{SO}_4 * (0.98 \text{ pureza}) * (0.98 \text{ disolución}) = 1.3045 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

$$1.3045 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \left(\frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \right) * \left(\frac{1}{0.05 \text{ l}} \right) = 0.266 \text{ M}$$

$$pH = -\log(H^+) = -\log(2 * 0.266) = 0.274 \quad \text{con ácido sulfúrico}$$

$$2.922 \text{ g KHSO}_4 * \left(\frac{1 \text{ mol KHSO}_4}{136.17 \text{ g KHSO}_4} \right) * \left(\frac{1}{0.05 \text{ l}} \right) = 0.4297 \text{ M}$$

$$pH = -\log[\text{ión mol H}^+] = -\log(0.427) = 0.3669 \quad \text{valor teórico para el bisulfato}$$

$\text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ al 100% de disociación.

$$K_a = 0.013 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]}$$

$$(\text{H}^+) = \frac{0.013 \pm \sqrt{0.013^2 + 4 * 0.013 [\text{HSO}_4^{2-}]}}{2}$$

$$pH = -\log[\text{ión mol H}^+]$$

Tabla 4.4. Valores de pH con diferentes disociaciones del sulfato ácido de potasio.

Disociación	(HSO_4^-)	(H^+)	pH
100 %	0.4297	0.0815	1.088
75 %	0.3222	0.0715	1.145
50 %	0.2148	0.05974	1.223
25 %	0.1074	0.0445	1.350
10 %	0.0429	0.0310	1.508
5 %	0.0214	0.0244	1.612

En los diagramas que se muestran en las Figuras 4.7 y 4.8, la región delimitada por la línea punteada, es la zona de estabilidad del agua.

Las líneas verticales nos indican que la reacción ocurre a un pH definido (es independiente del potencial). Las líneas horizontales dependen del intercambio de electrones y no del pH. Las líneas inclinadas (oblicuas) nos indican que la reacción depende del intercambio de electrones y del pH.

El bisulfato de potasio en solución da un valor de pH de 3. Con lo cual es posible lixiviar la crisocola y mantener el ión cúprico en su región de estabilidad de acuerdo al diagrama de Pourbaix de la Figura 4.7. Mientras que debido a la baja concentración de ácido y a que se consume inmediatamente no se disuelven cantidades apreciables de hierro a pesar de estar cerca de su zona de estabilidad, de acuerdo al diagrama de Pourbaix de la Figura 4.8.

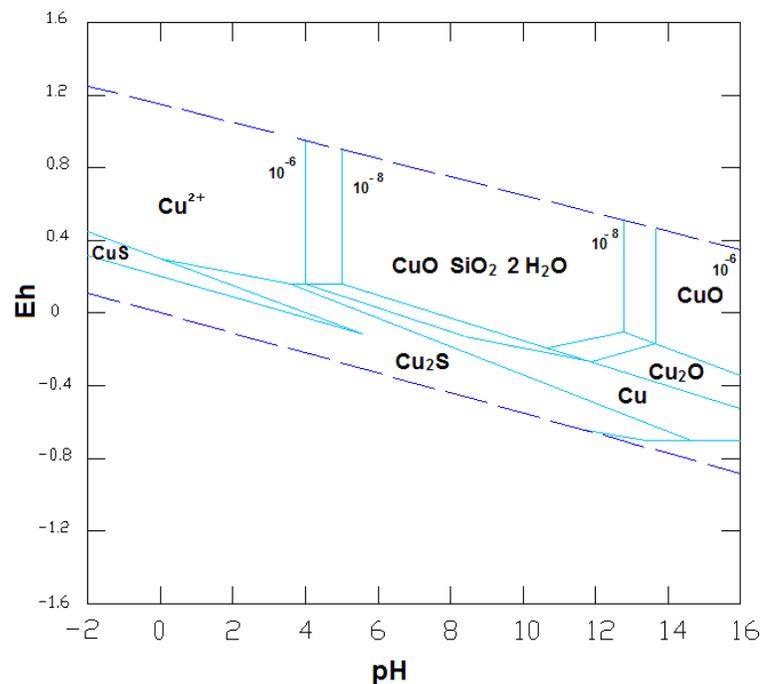


Figura 4.7. Diagrama de Pourbaix, en donde se observa la variación del potencial de oxidación vs. pH para el sistema Cu-Si-S-H₂O [Cu]=10⁻⁶M, [S]=10⁻⁶M, y [Si]= 10⁻⁶ y 10⁻⁸ a 25 °C.

Al final de la reacción se obtiene un pH de 4 cuando se utiliza la baja concentración de KHSO_4 (1.948 g) mientras que a mayor concentración (2.922 g) se obtienen valores de pH entre 2 y 3.

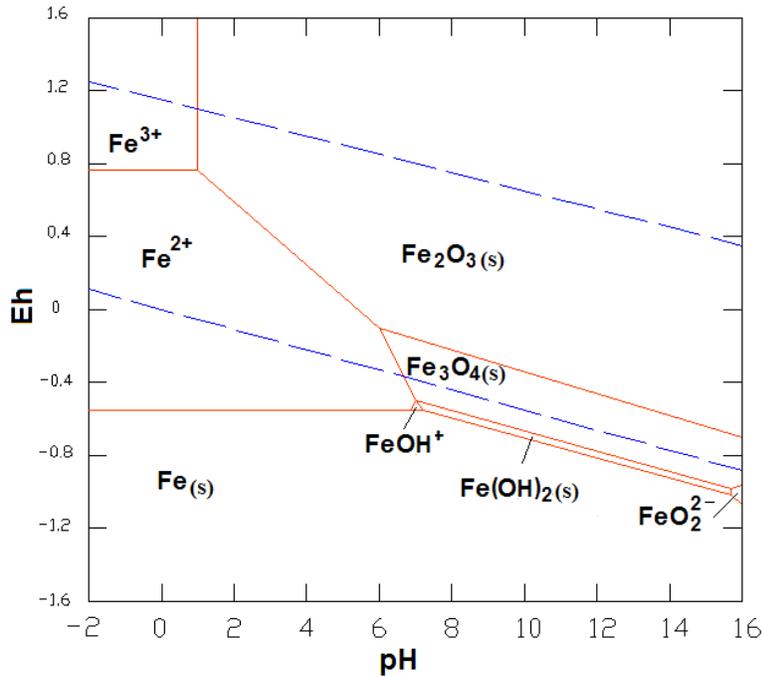


Figura 4.8. Diagrama de diferencia de potencial vs. pH para el sistema acuoso Fe-O-H a una concentración de 0.001 [mol/kg] a 25 °C.

En la reacción con la crisocola, por cada molécula se requiere una de sulfato ácido de potasio, y por cada una de bisulfato de potasio se genera un ión hidronio, que es la mitad de lo que se produce con una molécula de ácido sulfúrico, por lo que la acides es menor.

Como la concentración de ácido es baja y se consume inmediatamente, no se disuelven cantidades apreciables de hierro a pesar de estar cerca de su zona de estabilidad (ver figura 4.8).

Un dato reportado para la crisocola es (Domic, E. M., 2001):



$$\Delta G_{\text{reacción}} = \Delta G^{\circ} + 2.303RT(\log\text{Cu}^{2+} - 2\log\text{H}^+)$$

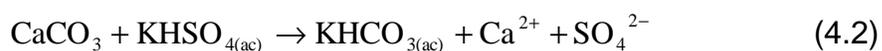
Si la concentración del cobre es casi constante para sistemas de lixiviación comerciales la magnitud de ΔG estará determinada en forma directa por $-2\log[\text{H}^+]$, es decir, de 2 veces el pH (Ecuación 4.1). En otras palabras, se demuestra que la concentración del ácido disponible será determinante en la lixiviación de los minerales oxidados de cobre.

El caso del fierro, en el que la relación Fe^{2+} y Fe^{3+} es muy importante por la presencia de intercambio de electrones, y que los iones Fe al hidrolizarse generan soluciones ácidas, es muy posible que también este tipo de reacción pudiera presentarse, con un efecto favorable de aumentar la concentración de iones H^+ . Lo anterior explica el aumento de pH cuando se producen las mejores recuperaciones tanto de cobre como de hierro.

Algunos minerales como los filosilicatos contienen hierro y potasio, su solubilidad depende de la concentración de algunos de sus elementos, como el potasio.

La presencia de mineral de ganga (arcillas), que en algunos casos presentan reacciones de intercambio iónico y tienen la capacidad de adsorber muchos compuestos en su superficie, es muy factible que influya en la cinética de lixiviación de los minerales oxidados de cobre.

Como se explicó en el Capítulo 2, la cinética de los carbonatos es mayor que la de la crisocola, por lo que el reactivo lixivante se consume primero con estos compuestos (Ecuación 4.2) y posteriormente con los silicatos.



Entre los silicatos la crisocola tiene mayor cinética de lixiviación que los silicatos con hierro, por lo cual se pospone la disolución del hierro o puede no suceder si el reactivo se consume antes en su totalidad. La reacción de la crisocola con el bisulfato de potasio se podría explicar con la ecuación estequiométrica (4.3).

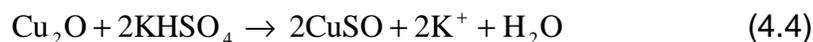


En la Figura 4.9 (página 92), se presentan las velocidades relativas - obtenidas experimentalmente bajo condiciones de operación similares - para varias especies de cobre sulfurado, comparadas con la de la crisocola. Las condiciones particulares de operación se señalan en cada caso, pero en general se puede indicar que se trata de concentrados finamente molidos - entre 100 y 200 mallas Tyler y en un caso menor a 350 mallas - y sometidos a una lixiviación agitada, con ácido sulfúrico 1 normal, en condiciones de temperatura controlada de 23 y 35°C.

Tomando en cuenta la ecuación (4.3), se determina que la cantidad de bisulfato de potasio para lixiviar la crisocola es:

$$0.88 \text{ g Cu} * 0.96 \left(\frac{1 \text{ mol Cu}}{63.54 \text{ g Cu}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol KHSO}_4}{1 \text{ mol Cu}} \right) \left(\frac{136.17 \text{ g KHSO}_4}{1 \text{ mol KHSO}_4} \right) = 1.811 \text{ g KHSO}_4$$

Para la cuprita se propone la reacción con sulfato ácido de potasio:



Si se considera que todo el mineral es cuprita, la cantidad de bisulfato de potasio, aplicando la ecuación (4.4), es:

$$0.88 \text{ g Cu} * 0.96 \left(\frac{1 \text{ mol Cu}}{63.54 \text{ g Cu}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol KHSO}_4}{2 \text{ mol Cu}} \right) \left(\frac{136.17 \text{ g KHSO}_4}{1 \text{ mol KHSO}_4} \right) = 1.811 \text{ g KHSO}_4$$

Por lo tanto, la cantidad de reactivo para lixiviar crisocola y cuprita, sólo está en función del contenido de cobre. La otra cantidad de sulfato ácido de potasio reacciona con los carbonatos, filosilicatos y con otros minerales que se encuentran en muy pequeñas cantidades.

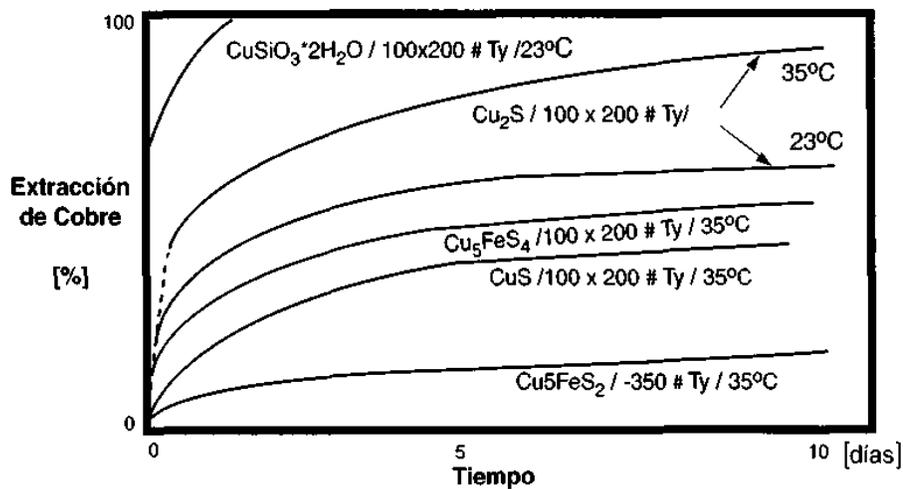


Figura 4.9. Extracciones de cobre experimentales en función del tiempo, para distintas especies mineralógicas de concentrados de cobre, en condiciones similares.

CONCLUSIONES

La sal sulfato ácido de potasio se hidroliza en agua, produciendo un medio ligeramente ácido ($\text{pH} \leq 3$).

El medio ácido formado es suficiente para disolver la crisocola, la cuprita y otros óxidos minerales de cobre, y ligeramente al hierro.

En la Tabla 5.1 se muestran las mejores condiciones de la lixiviación con agitación para las cuales se obtiene una recuperación de 96 % Cu (16.9 g/l), y 4.25 % Fe (1 g/l).

Tabla 5.1. Parámetros óptimos para lixiviación con agitación.

Parámetro	Cantidad	Unidad
Temperatura	22	°C
Concentración del KHSO_4	58.44	g/l
Velocidad de agitación	1000	rpm
Tiempo	30	Minutos
pH	2.5-3	----
Tamaño de partícula	< 149 (-100 #)	m
Densidad de pulpa	1.132	g/cm^3

Las mejores condiciones en la lixiviación sin agitación se muestran en (Tabla5.2): con las que se obtiene una recuperación de 75 % Cu (5.43 g/l) y 4.5 % Fe (0.14 g/l).

Tabla 5.2 Parámetros óptimos para la lixiviación sin agitación.

Parámetro	Cantidad	Unidad
Temperatura	22	°C
Concentración del KHSO ₄	58.44	g/l
Tiempo	30	Días
pH	2.5-3	----
Tamaño de partícula	< 1,670 (-10 #)	m
Densidad de pulpa	1.132	g/cm ³

La recuperación de 75% de Cu en la lixiviación sin agitación es alta a pesar de que el tamaño de partícula es 10 veces mayor que el de la lixiviación con agitación.

Comparando las tablas de los parámetros de lixiviación se observa que con un tamaño de partícula de 1,670 m y una lixiviación sin agitación se obtiene una recuperación de 0.052 % por cada 30 minutos. En cambio en la lixiviación con agitación del mineral con tamaño de partícula de 149 m se obtiene una recuperación de 96% en el mismo.

RECOMENDACIONES

Es necesario hacer un estudio minerográfico para determinar las especies que existen en el material y un análisis de cationes y aniones, según se reporte en el análisis Minerográfico, para poder realizar la reconstrucción mineralógica con el fin de tener información para establecer ecuaciones estequiométricas del proceso de lixiviación.

Al mezclar el mineral y el reactivo se produce mucha efervescencia, posiblemente por la presencia de carbonatos. Estos también al reaccionar con un ácido generan CO₂, que es un anhídrido, que al reaccionar con el agua genera ácido carbónico,

ácido débil, por lo que es mejor realizar pre concentración, para evitar la interferencia del mineral de ganga.

Realizar una investigación de la disolución de cada uno de los minerales con el bisulfato de potasio; variando además la temperatura, la densidad de pulpa y el tamaño de partícula en las lixiviaciones con y sin agitación.

Para obtener el cobre metálico se puede emplear la chatarra de hierro, logrando así un cobre con una pureza de 85-99.9 %, dependiendo del método de reducción.

BIBLIOGRAFIA

Autores Varios, "El cobre y sus aleaciones en la tecnología," Conseil International pour le développement du cuivre (CIDEDEC).

Biswas, A. K. y Davenport, W. G., 1976. Extractive Metallurgy of Copper. Pergamon Press, p. 263.

Bell, C. F., 1980. Quelación de Metales: Principios y Aplicaciones. Serie Oxford Química. Ed. El Manual Moderno S. A. México, D.F.

Bjorling, G., 1977. Erzmetal 30 pp. 39-42.

Burkin, R., 1980. Topics in Nonferrous Extractive Metallurgy. vol. 1 Pub. for the Society of Chemical Industry by Blackwell. Scientific Publication pp. 11-38.

Brown, T.J., Hetherington, L.E., Hannis, S.D., et al., 2008. "World Mineral Production, 2003-2007," British Geological Survey.

Brown, T.J., Bide, T., Walters, W. A., Idoine, N. E., et al., 2010. "World Mineral Production, 2005-2009," British Geological Survey.

Cantenford, J.H., Davey, P.T. y Tsanbourakis, G., 1985. "The influence of ferric iron on the dissolution of copper from lump oxide ore: implications in solution mining," Hydrometallurgy, 15, 93-112.

Davenport, W.G., King, M., Schlesinger, M., Biswas, A.K., 2002. "Extractive Metallurgy of Copper," Pergamon.

Domic, E. M., 2001. "Hidrometalurgia, fundamentos, procesos y aplicaciones," Domic, Chile.

Edelstein, Daniel L., 2010, "Copper", U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries.

Esna-Askari, M., et al., 1977. Erzmetall 30 pp. 262-266.

Evans, D. J. y Schoemaker, R. S., 1973. Int. Symp. on Hydrometallurgy. Chicago AIME pp. 127-149.

Günter, J., 2001, "Copper, Its Trade, Manufacture, Use, and Environmental Status," ASM international.

Hilbrans, H. y Paschen, P., 1981. Erzmetal 34 pp. 639-644.

Kellog, H.H., 1982. "The State of Nonferrous Extractive Metallurgy," Journal of Metals. pp. 35-41.

Llorente, D. E., et al., 1991, Minería Química, Instituto tecnológico Geominero de España, Ministerio de Industria, comercio y turismo, Secretaría general de la energía y recursos naturales.

Maldonado, F. y Zepeda, C., 1979. Tesis "Aplicaciones de la extracción con solventes en un mineral de cobre de la mina "La Caridad, Sonora" Fac. de Química, UNAM.

Ornelas-Tabares, J., 2010. "Preparación y tratamiento del electrolito de cobre para su reducción electrolítica en la hidrometalurgia del cobre," Apuntes del curso de hidrometalurgia, Facultad de ingeniería de la UNAM.

Pawlek, F., 1983. "Metallhüttenkunde," Walter de Gruyter, Berlín, Nueva York. p. 94.

Schmidt, A, 1976. Angewandte elektrochemie. Verlag Chemie Weinheim- New York., p. 201.

Wellinger, K., Krägeloh, E., et al., 1971. "Werkstoffe und Werkstoffprüfung Grundlagen," rororo Rowohlt.

Yannopoulos, J. C. y Agarwal, J. C., 1976. Extractive Metallurgy of Copper. vol. 2 Hidrometalurgia and Electrowinning. Internacional Simposium AIME pp. 612 y siguientes.

Referencias en internet

Comité Europeo de Normalización, 2010,
<http://www.cen.eu/cen/pages/default.aspx>

International Copper Study Group (ICSG), 2010. "World Copper Factbook 2010."
http://www.icsg.org/index.php?option=com_content&task=view&id=17&Itemid=16

U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2011
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/mcs-2011-coppe.pdf>

Mongabay, 2010. <http://es.mongabay.com/commodities/copper.html>

British Geological Survey. <http://www.bgs.ac.uk/>

Informe anual 2010, Cámara Mineral de México. <http://www.camimex.org.mx/>