

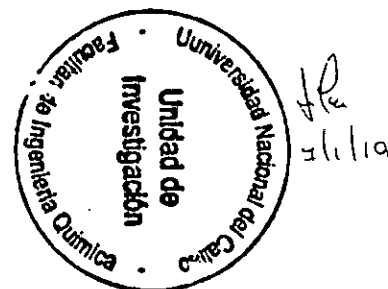


UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
UNIDAD DE INVESTIGACIÓN DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

ENE 2019



R E C I B I D O	UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
	VICE RECTORADO DE INVESTIGACIÓN
	020 10 ENE 2019
	HORA: 10:35 FIRMA:



INFORME FINAL DE TEXTO

TEXTO: "INTRODUCCIÓN A LA HIDROMETALURGIA"

AUTOR: POLICARPO AGATÓN SUERO IQUIAPAZA

PERIODO DE EJECUCIÓN: 01/01/2017 al 31/12/2018

Resolución de Aprobación: Rectoral N° 177-2017-R.

CALLAO 2018

PERÚ

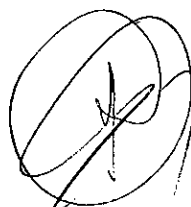
ÍNDICE

	Página
I.- ÍNDICE	1
II.- PRÓLOGO	12
III.- INTRODUCCIÓN	13
IV.- CUERPO DE TEXTO	
CAPÍTULO I	14
FUNDAMENTOS DE LA HIDROMETALURGIA	
1.1 Origen de la Hidrometalurgia	14
1.2 Restricciones de la hidrometalurgia y su campo de acción	15
1.3 Etapas del proceso de hidrometalurgia en la extracción de metales	16
CAPÍTULO II	17
IMPORTANCIA DE LA QUÍMICA DE SOLUCIONES	
2.1 Termodinámica de las disoluciones	17
2.2 Estabilidad del agua	20
2.3 Estabilidad de óxidos	21
2.4 Diagramas de estabilidad de potencial de electrodo (Eh) y pH	23
CAPÍTULO III	27
CINÉTICA DE LOS PROCESOS HIDROMETALÚRGICO	
3.1 Fundamentos de la cinética	27
3.2 Reacciones químicas	28
3.3 Velocidad de reacción	28
3.3.1 Formas de expresar la velocidad de una reacción química	28
3.3.2 Etapas de desarrollo de reacción heterogénea	29
3.3.3 Etapas de una reacción heterogénea con capa límite.	31
3.4 Factores que influyen en la cinética hidrometalúrgica	33
CAPÍTULO IV	
PROCESOS DE DISOLUCIÓN DE SULFUROS METÁLICOS	
4.1 Formación de yacimientos de minerales metálicos	40
4.2 Influencia de otras componentes mineralógicas en la lixiviación	42
4.2.1 Influencia de la ganga en la lixiviación	46
4.2.2 Influencia de la ganga en consumo de ácido	47



4.2.3	Influencia de la ganga en la cinética de disolución	47
4.2.4	Influencia de la ganga en el grado de penetración en las partículas	49
4.3	Oxidación del fierro en la disolución de minerales sulfurados	49
4.4	Acción de fierro en la lixiviación natural	51
4.4.1	Comportamiento químico	51
4.4.2	Oxidación de fierro en la disolución de minerales sulfurados	51
4.5	Métodos operativo de lixiviación	53
4.5.1	Fundamentos de operaciones de lixiviación	52
4.6	Métodos más usuales aplicados a la lixiviación de cobre	55
4.6.1	Lixiviación in-situ	55
4.6.2	Lixiviación en terreros y botaderos	57
4.6.3	Lixiviación en pilas	59
4.7	Lixiviación bacteriana de minerales sulfurados	63
4.7.1	Acción de las bacterias sobre los sulfuros	64
4.7.2	Clasificación de bacterias	65
4.7.3	Las bacterias que intervienen en los procesos de lixiviación	66
4.7.4	Funciones de metabolismo energético de las bacterias	68
4.7.5	Lixiviación bacteriana de cobre	70
	CAPÍTULO V	72
	OPERACIONES DE LIXIVIACIÓN DE METALES	
5.1	Lixiviación de algunos metales	72
5.2	Fundamentos de lixiviación de oro	73
5.2.1	Mineralogía del oro	73
5.2.2	Comportamiento químico de oro en medio acuoso	73
5.2.3	Los sistemas de lixiviación con presencia de sólidos totales disuelto (TDS)	75
5.2.4	Lixiviación de oro y plata con cianuro	75
5.2.5	Acción química del cianuro en la lixiviación de oro	77
5.2.6	Mecanismos de disolución del oro en soluciones de cianuro	79
5.3	Prácticas industriales de lixiviación de oro	84
5.3.1	Acción de cianuro en lixiviación de oro y plata	84
5.3.2	Formas de cianuración de oro	85
5.4	Cianuración de oro proceso con carbón activado	87
5.4.1	Carbón activado	87

5.4.2	Proceso de carbón en pulpa CIP	88
5.4.3	Cianuración en CIL	89
5.4.4	Comparación de proceso CIL y CIP	90
5.4.5	Carbón en columna CIC	91
5.4.6	Desorción de carbón activado	92
5.5	Proceso Merrill Crowe	93
5.5.1	Cementación de metales	93
5.5.2	Fundamentos del proceso Merrill Crowe	93
5.5.3	Factores que afectan la precipitación de oro con zinc	94
5.5.4	Variables operativas del proceso Merrill Crowe	95
5.5.5	Etapas del proceso Merrill Crowe	97
CAPÍTULO VI		100
PROCESOS DE PURIFICACIÓN Y CONCENTRACIÓN EN HIDROMETALURGIA		
6.1	Fundamentos	100
6.2	Hidrólisis y la precipitación de hidróxidos	102
6.2.1	Hidrólisis	103
6.2.2	Tipos de purificación de soluciones lixiviadas	104
6.2.3	Proceso SX – EW de Cobre	105
6.2.4	Mecanismo de la transferencia de cobre	107
6.2.5	La etapa de Re-extracción (stripping)	108
6.2.6	Química de los extractantes	109
6.2.7	Tipos y características de reactivas	110
6.2.8	Recuperación del orgánico	112
CAPÍTULO VII		113
ELECTROMETALURGIA		
7.1	Introducción	113
7.2	Procesos electroquímicos	113
7.2.1	Electrólisis	114
7.2.2	Proceso de electrodeposición (EW)	117
7.2.3	Variables que afectan la electrodeposición de cobre	121
7.2.4	Refinería electrolítico de cobre	125



CAPÍTULO VIII	134
PROCEDIMIENTOS DE LABORATORIO EXPERIMENTAL	
8.1 Introducción	134
8.2 Procedimiento usual de pruebas experimentales	135
8.2.1 Caracterización del mineral a tratar	135
8.2.2 Secuencia de ejecución del experimento	136
8.2.3 Diseño experimental	137
8.2.4 Resultados experimentales	138
8.2.5 Discusión de resultados	139
8.2.6 Prueba de análisis estadístico superficie respuesta	141
V REFERENCIAS	142
VI APÉNDICE	143

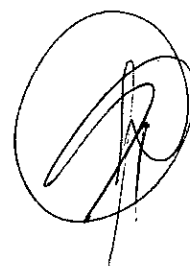


TABLA DE CONTENIDOS

		Página
Tabla N° 3.1	Disolución de cobre con amoníaco en presencia de oxígeno (mg/cm 2.h)	36
Tabla N° 4.1	Principales especies minerales de cobre de importancia económica, agrupada según su ubicación aproximada en el yacimiento, con su composición química más frecuente.	43
Tabla N° 4.2	Velocidades relativas de disolución de algunas especies mineralógicas de cobre.	44
Tabla N° 4.3	Algunas especies minerales de silicatos, presentes en la ganga de los yacimientos de cobre porfídico.	50
Tabla N° 4.4	Resumen de algunos métodos más usuales de lixiviación y comparación de los mismos para mineral de cobre.	63
Tabla N° 5.1	Potenciales estándar de oxidación-reducción de oro en diferentes soluciones acuosas.	74
Tabla N° 5.2	Constante de equilibrio (K), para algunos complejos de Oro+1 y +3	75
Tabla N° 5.3	Comparación de resultados experimentales de un mineral de oro con algunos sistemas lixiviantes en función de pH y de los sólidos totales disueltos (TDS)	76
Tabla N° 5.4	Valores de la variación de energía libre de Gibbs y la constante de equilibrio.	81
Tabla N° 6.1	Purificación de solución lixiviada de Zn.	101
Tabla N° 6.2	pH de precipitación de algunos hidróxidos.	102
Tabla N° 6.3	Reactivos de uso hasta el 2015.	111
Tabla N° 7.1	Relaciones básicas de electricidad, aplicados en electrometalurgia	115
Tabla N° 7.2	Metales que se recuperan por precipitación electrolítica reductiva (EW)	119
Tabla N° 7.3	Reacciones anódicas y catódicas alternativas para la electro-deposición de cobre.	120
Tabla N° 7.4	Rangos de composición industrial de ánodos y cátodos de cobre	127

Tabla N° 7.5	Condiciones de trabajo de algunas plantas de electrodeposición	131
Tabla N° 7.6	Requerimiento de energía para operaciones de electrometalurgia	132
Tabla N° 7.7	Resumen de principales procesos de recuperación electrolítica de algunos metales.	133
Tabla N° 8.1	Análisis químico de mineral.	135
Tabla N° 8.2	Análisis Mineralógico del mineral.	135
Tabla N° 8.3	Matriz de 3^3 con 27 respuestas.	138
Tabla N° 8.4	Matriz de 2^3 con 8 respuestas.	138
Tabla N° 8.5	Matriz de 2^2 combinando factores concentración y tamaño de partícula con 4 respuestas cada uno.	138
Tabla N° 8.6	Formato de resultado de cada experimento.	139
Tabla N° 8.7	Resultados de lixiviación ácida de óxido de cobre por agitación.	139

FIGURAS

		Página
Fig. N° 1.1	Procesos combinados de Hidrometalurgia y pirometalurgia.	15
Fig. N° 1.2	Etapas de procesos en metalurgia extractiva.	16
Fig. N° 2.1	Gráfica de solubilidad versus fuerzas iónicas.	18
Fig. N° 2.2	Solubilidad versus concentración y temperatura de algunas sales minerales.	19
Fig. N° 2.3	Diagrama de $\log P_{O_2}$ versus $\log P_{H_2}$	20
Fig. N° 2.4	Sustancias termodinámicamente estables incluyendo el agua.	22
Fig. N° 2.5	Campos de estabilidad termodinámica de Óxidos y Carbonato de hierro en presencia de oxígeno, CO_2 y agua.	23
Fig. N° 2.6	Campos de estabilidad más comunes de las especies iónicas de Fe	25
Fig. N° 2.7	Reacción sólido-líquido	26
Fig. N° 3.1	Velocidad de disolución de Cu^0 con ácido sulfúrico diluido.	29

Fig. N° 3.2	Etapas de una reacción heterogénea de lixiviación.	30
Fig. N° 3.3	Una reacción de lixiviación con presencia de capa límite.	31
Fig. N° 3.4	Gradiente de la concentración de productos en la capa límite.	32
Fig. N° 3.5	Modelo de una reacción en una partícula sólida por disolución.	33
Fig. N° 3.6	Velocidad de disolución de óxido de cobre con ácido sulfúrico.	36
Fig. N° 3.7	Velocidad de disolución de Cu metálico con solución amoniacal en presencia de oxígeno.	37
Fig. N° 3.8	Determinación de E_a a partir de datos experimentales.	39
Fig. N° 3.9	Efecto de P y T sobre la solubilidad de O_2 en H_2O	39
Fig. N° 4.1	Esquema de un yacimiento porfidico de cobre tipo, en una superficie erosionada y sometida a fenómeno de meteorización y oxidación.	40
Fig. N° 4.2	Oxidación de minerales de sulfuros de cobre.	41
Fig. N° 4.3	Zonas de estabilidad termodinámica de sulfuros y óxidos de cobre el potencial eléctrico versus pH	42
Fig. N° 4.4	Recuperación de cobre mediante disolución ácida a partir de diferentes minerales en función de tiempo y temperatura.	45
Fig. N° 4.5	Solubilidad de algunos silicatos comunes versus pH	46
Fig. N° 4.6	Consumo de ácido por la presencia de ganga para tres tipos de minerales de cobre.	48
Fig. N° 4.7	Reactividad al ácido creciente en función de la mayor alteración de los silicatos de la roca y energías de formación inversamente proporcionales a esa alteración.	48
Fig. N° 4.8	Resultados experimentales en la recuperación de Cu y consumo de ácido en 3 minerales de crisocola hospedados en gangas: moderada, leve y no reactiva, respectivamente.	49
Fig. N° 4.9	Lixiviación de una partícula de ganga de alteración potásica y cobre en crisocola.	50
Fig. N° 4.10	Evolución de la composición de la solución de lixiviación del sistema Fe-S- H_2O en diagrama Eh-pH, a medida que progresa la lixiviación de una muestra de minerales sulfurados.	52

Fig. N° 4.11	Minería tipo tajo abierto de un mineral oxidado de cobre.	54
Fig. N° 4.12	Procesos unitarios asociados a métodos de lixiviación de minerales y concentrados.	54
Fig. N° 4.13	Lixiviación in-situ gravitacional	55
Fig. N° 4.14	Lixiviación in-situ forzada bajo el nivel freático	56
Fig. N° 4.15	Operaciones combinadas.	56
Fig. N° 4.16	Lixiviación tipo terreros in-situ. (a)	57
Fig. N° 4.16	Sistema de lixiviación in-situ o terrero (b)	58
Fig. N° 4.17	Lixiviación en botaderos.	58
Fig. N° 4.18	Cosecha de solución lixiviada de in-situ (a)	59
Fig. N° 4.18	Cosecha de solución lixiviada de in-situ.(b)	59
Fig. N° 4.19	Mineral apilado para lixiviación.	60
Fig. N° 4.20	Esquema de Lixiviación en pila tipo TL	60
Fig. N° 4.21	Distribución de tuberías de solución lixivante.(a)	61
Fig. N° 4.21	Lixiviación en pilas por aspersion. (b)	61
Fig. N° 4.22	Lixiviación en bateas o vat leaching por percolación.	62
Fig. N° 4.23	Sistema de lixiviación en tanque agitado en serie.	62
Fig. N° 4.24	Estructura celular microbiana procariota.	64
Fig. N° 4.25	Estructura celular de una bacteria thiobacillus	65
Fig. N° 4.26	Thiobacillus ferrooxidans	65
Fig. N° 4.27	Esquema de oxidación catalizada por la bacteria de un cristal de pirita en condiciones aeróbicas.	66
Fig. N° 4.28	Esquema de oxidación catalizada por la bacteria de un cristal de pirita en condiciones aeróbicas y anaeróbicas.	67
Fig. N° 4.29	Fases de un ciclo de existencia de una colonia de bacteria.	68
Fig. N° 4.30	Proceso de lixiviación bacteriana aplicado a extracción de Cu	69

Fig. N° 4.31	Mecanismo de interacción entre metales pesados y microorganismos.	70
Fig. N° 4.32	Lixiviación bacteriana de cobre en botadero.	71
Fig. N° 5.1	Diagrama Eh-pH de la estabilidad termodinámica de agua	72
Fig. N° 5.2	Diagrama Eh- pH	77
Fig. N° 5.3	Disociación de HCN con CN ⁻ libre en función de pH a 25°C	78
Fig. N° 5.4	Diagrama Eh-pH para el sistema CN-H ₂ O a 25°C, concentración total de cianuro de 0.001 molar.	79
Fig. N° 5.5	Efecto de la concentración de cianuro en la disolución de oro y plata. (a)	80
Fig. N° 5.5	Efecto de la concentración de hidróxido en la disolución de oro y plata.(b)	80
Fig. N° 5.6	Efecto de la presión de oxígeno en la disolución de oro en Solución cianurada a 25°C.	82
Fig. N° 5.7	Curva de velocidad de disolución del oro en función de la temperatura, a concentración de cianuro constante.	83
Fig. N° 5.8	Corrosión electroquímica en la disolución cianurada del oro.	83
Fig. N° 5.9	Porcentaje de extracción en función del tiempo.	84
Fig. N° 5.10	Circuito simplificado de cianuración de oro.	86
Fig. N° 5.11	Influencia de la reducción de tamaño en la cianuración de oro.	86
Fig. N° 5.12	Cianuración de oro en tanque agitado con molienda fina	87
Fig. N° 5.13	Carbón activado	87
Fig. N° 5.14	Circuito simplificado de cianuración, adsorción, desorción y electrodeposición del oro.	88
Fig. N° 5.15	Circuito del proceso carbón el pulpa CIP	89
Fig. N° 5.16	Circuito del proceso carbón en lixiviación CIL	90
Fig. N° 5.17	Circuito del proceso carbón en columna CIC	92
Fig. N° 5.18	Circuito convencional del proceso Merrill Crowe.	94
Fig. N° 5.19	Circuito simplificado de Proceso Merrill Crowe (a) y (b)	96

Fig. N° 5.20	Evolución de precipitación del oro con la temperatura y tiempo.	97
Fig. N° 5.21	Filtro de placas a presión para precipitado del oro.	99
Fig. N° 6.1	Tratamiento hidrometalúrgico de un mineral.	100
Fig. N° 6.2	Purificación por precipitación y cementación.	101
Fig. N° 6.3	Nomenclatura más usada en extracción por solventes y los circuitos que operan en el proceso.	106
Fig. N° 6.4	Planta de extracción por solventes.	106
Fig. N° 6.5	Configuración de una planta de extracción por solventes.	108
Fig. N° 6.6	Las operaciones de carga y descarga en purificación orgánica	112
Fig. N° 7.1	Celda electroquímica unitaria de refinera electrolítica de cobre.	117
Fig. N° 7.2	Proceso de electrodeposición de cobre	118
Fig. N° 7.3	Conductividad eléctrica de sulfato de cobre a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico.	122
Fig. N° 7.4	Efecto de la temperatura sobre la caída de voltaje entre electrodos.	122
Fig. N° 7.5	Efecto de la densidad de corriente sobre la eficiencia de corriente y la presencia de iones ferrosos y férrico en el electrolito.	123
Fig. N° 7.6	Consumo de energía en electrodeposición de cobre	124
Fig. N° 7.7	Efecto del cátodo sobre el voltaje aplicado y la densidad de corriente.	125
Fig. N° 7.8	Vista Panorámica de una planta de refinera electrolítica	127
Fig. N° 7.9	Planta de refinación de lodos anódicos	128
Fig. N° 8.1	Análisis granulométrico de una muestra de mineral	136
Fig. N° 8.2	Fotografía de tamizado de una muestra para un experimento	136
Fig. N° 8.3	Diagrama de ejecución del experimento	137
Fig. N° 8.4	Estructura de control de experimento	137

Fig. N° 8.5	Recuperación de Cu	140
Fig. N° 8.6	Pareto Chart of the Standardized Effects	141



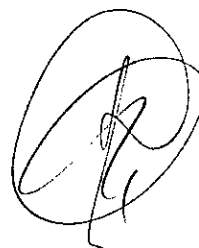
II. PRÓLOGO

Este texto está dedicado a aquellos estudiantes, que se inician o en conocimientos de la metalurgia extractiva, que por cierto nuestro país es uno de los productores de metales más comerciales como: cobre, plomo, cinc, plata, oro, estaño, molibdeno y hierro y algunos metales obtenidos como subproductos como el indio, rubidio, etc. Esto nos permite poner mayor atención sobre temas concernientes a la metalurgia extractiva, sin tomar en cuenta en que línea profesional se encuentra desarrollándose, ya que la actividad minera genera un efecto multiplicador especialmente en servicios y prestaciones profesionales.

Por este motivo es interesante dirigirse hacia la adquisición de nuevos conocimientos sobre la extracción de minerales y actividades relacionadas o conexas, para ser participe en el desarrollo de esta actividad minero-metalúrgico.

Este texto está dirigido especialmente a aquellos estudiantes de área de ingeniería, o personas interesadas ya que el enfoque es completamente sencillo y de fácil acceso que tienen deseos de involucrarse en este tema de metalurgia y que permitirá mayores oportunidades en su desarrollo personal y profesional.

Policarpo Suero I.



III. INTRODUCCIÓN

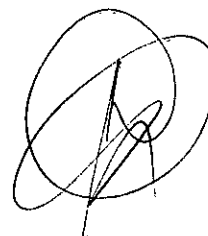
Este texto comprende de ocho capítulos desarrollados y dirigidos a estudiantes de Ingeniería Química, está resumido con algunas aplicaciones de los prácticos y conceptos básicos de la Hidrometalurgia, cuyo fundamento se basa en la química de las disoluciones y el comportamiento termodinámico y físico químico de algunas sustancias o materiales con componentes metálicos, es muy común observar las transformaciones que suceden en la naturaleza, bajo condiciones climáticas y biológicas.

El capítulo I a III, comprende básicamente los fundamentos de la hidrometalurgia, el capítulo IV comprende las condiciones en las que se realizan las transformaciones de las sustancias o minerales con contenido metálico, y técnicas operativas de proceso de lixiviación.

El capítulo V, comprende el tratamiento hidrometalúrgico de metales, específicamente se refiere al oro, ya que es una de las pocas sustancias que existe en la naturaleza como metal (oro nativo y aluvial), o asociados a sulfuros, se propone también algunos métodos de purificación de este metal.

El capítulo VI y VII, comprende la purificación de metales, especialmente de cobre, ya que nuestro país es uno de los principales productores de este metal a nivel mundial, después de Chile.

Por último el capítulo VIII, comprende una aplicación a nivel experimental, que es un aporte de mi experiencia profesional de once años en la actividad minera.

A handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and a central vertical stroke, located in the bottom right corner of the page.

IV.- CUERPO DE TEXTO

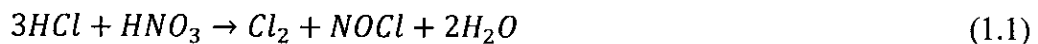
CAPITULO I

FUNDAMENTOS DE LA HIDROMETALURGIA

La hidrometalurgia, comprende una de las operaciones de la metalurgia extractiva, que involucra procesamiento de minerales con valioso contenido metálico, donde el uso de agua es fundamental, en medios ácidos, alcalino o neutro, para una disolución de mayor selectividad posible; uno de los procesos representativos de la hidrometalurgia es la lixiviación. El nombre de hidrometalurgia se refiere al empleo generalizado de soluciones acuosas como agente de disolución.

1.1. Origen de la Hidrometalurgia

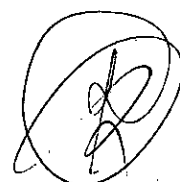
- La pirometalurgia data de los 3000 a 4000 años AC, probablemente se origina en la antigua Mesopotamia.
- La primera aplicación de la hidrometalurgia se registra en China 117 a 122 AC, la transformación del hierro en cobre al poner en contacto con sulfato de cobre natural o chalcantita.
- La lixiviación para obtener cobre metálico como precipitado con hierro se aplica en los siglos VII y VIII, mediante vertientes de aguas ácidas en China.
- El descubrimiento de agua regia, siglo VIII Jabir Ibn Hayan, el solvente que disuelve oro, marca el inicio de la Hidrometalurgia como ciencia, su alta capacidad disolvente se basa en cloro libre:



- Este método fue usado para la extracción de oro hasta la década de 1890.

El desarrollo de la hidrometalurgia como ciencia comienza en el siglo XIX:

- Con la cianuración de minerales de oro John Stewart y otros, disolución de minerales de bajo contenido metálico, seguida de la precipitación con zinc.
- La producción de un precipitado cristalino y puro de $Al(OH)_3$ K.J. Bayer, mediante la lixiviación alcalina en caliente de la bauxita, lo que conduce a la producción de aluminio por electrolisis sales fundidas de Al_2O_3 puro.



En el siglo XX la producción masiva de la electricidad reemplaza, la obtención por cementación con electrodeposición de soluciones lixiviadas.

A partir de 1967 con la puesta en marcha de una planta de purificación de soluciones lixiviadas y electrodeposición (SX-EW) de cobre en Arizona usando Lix-64; es el comienzo de la producción masiva de cobre.

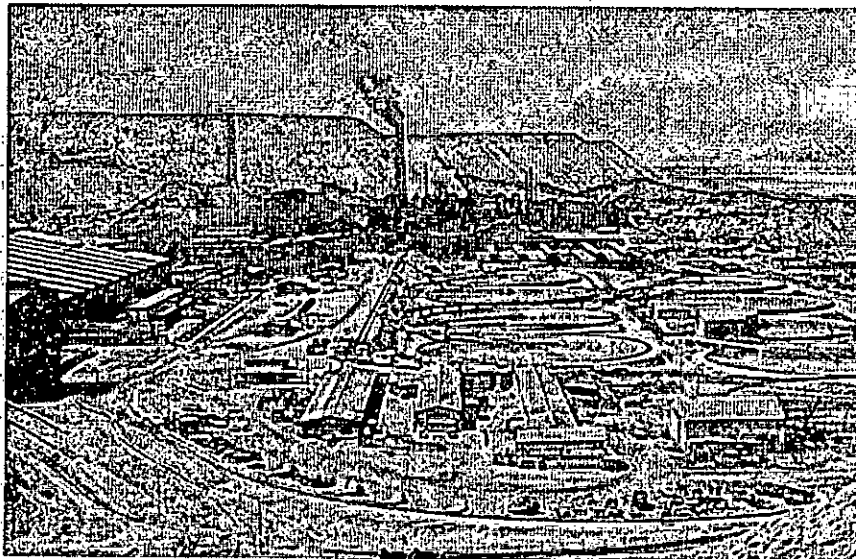
En la década de los años 70 se desarrollaron nuevos reactivos, para la extracción por solventes de cobre seguida de la electro-obtención, su aplicación trasciende a países de Sudamérica como Chile y Perú (Minera Cerro Verde de la Región Arequipa).

1.2. Restricciones de la hidrometalurgia y su campo de acción.

Como todas las operaciones de este tipo tienen algunas limitaciones, debido a que su campo de acción involucra, la parte social, económica y técnica. En la evaluación económica de puesta en marcha de un proyecto metalúrgico, simultáneamente cumplir con las regulaciones ambientales vigentes a efectos de minimizar impactos negativos en el medio ambiente, como muestra la siguiente fotografía.

FIGURA N° 1.1

PROCESOS COMBINADOS DE HIDROMETALURGIA Y PIROMETALURGIA



Fuente: Complejo Metalúrgico Chuquicamata Chile Año 2000

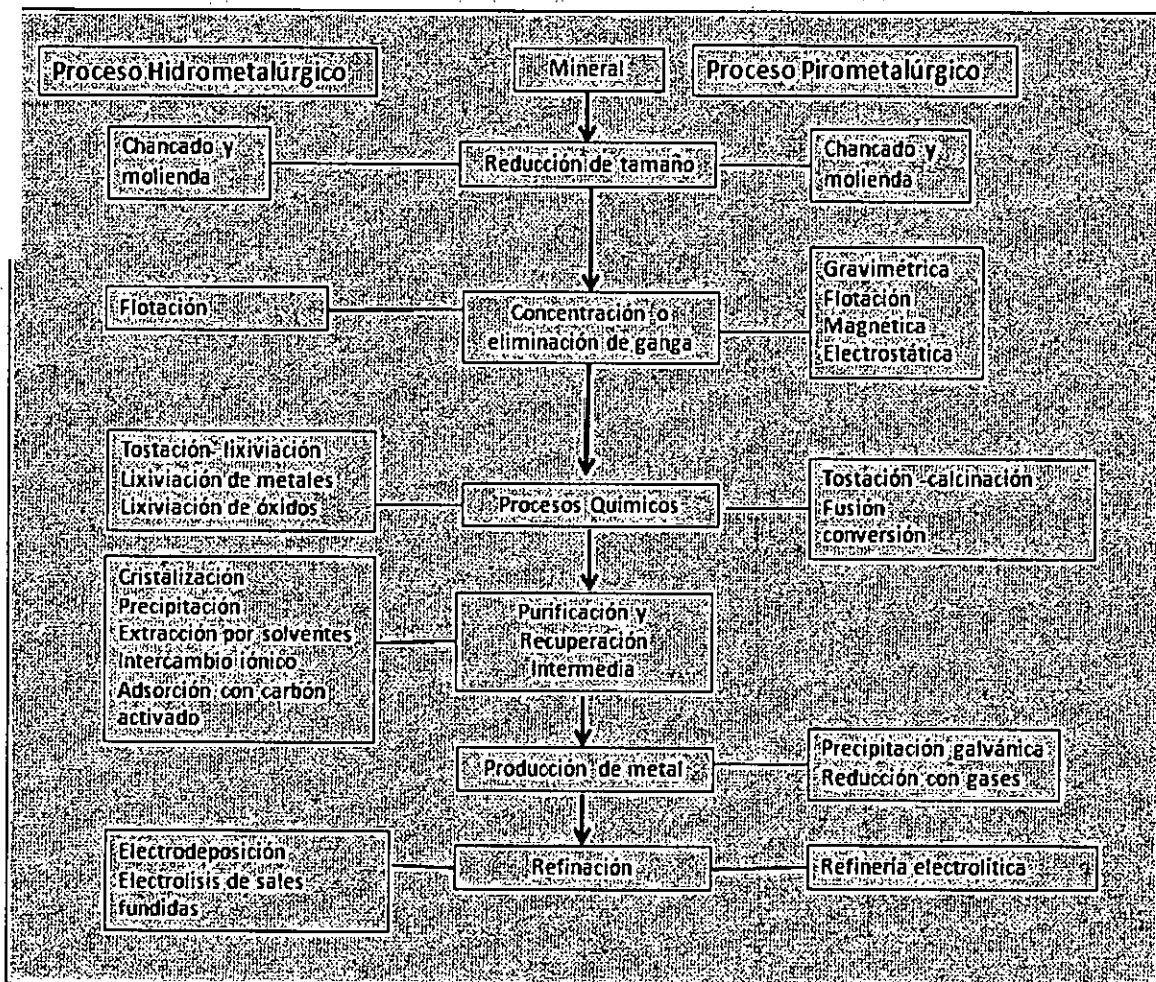


1.3. Etapas del proceso de hidrometalurgia en la extracción de metales.

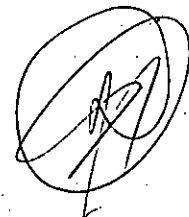
2. Disolución selectiva de los metales desde los sólidos que los contienen mediante una solución acuosa; etapa que se conoce como lixiviación (leaching) y se abrevia como LX (ver figura N°1.1)
3. Procesamiento y transformación de los metales disueltos en el medio acuoso de lixiviación mediante agentes externos que permiten la purificación o concentración de estos metales, aun en solución acuosa
4. Recuperación selectiva de los valores metálicos disueltos en el medio acuoso, conocida como precipitación, en la que se obtiene el metal o un compuesto que lo contiene, en la forma de un producto sólido.

FIGURA N° 1.2

ETAPAS DE PROCESOS EN METALURGIA EXTRACTIVA



Fuente: Elaboración propia 2018



CAPÍTULO II

IMPORTANCIA DE LA QUÍMICA DE SOLUCIONES

2.1. Termodinámica de las disoluciones

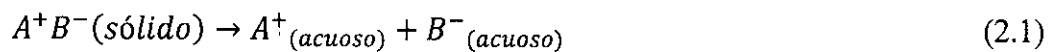
El análisis termodinámico permite, decidir si un proceso es posible, lo cual debe ser contrastado con la cinética de los procesos.

Por ejemplo para que se realice la disolución de un sólido:

- Primero debe romperse la estructura cristalina, para lo cual se requiere una cantidad de energía U .
- Luego los iones separados se hidratan para formar una solución o electrolito

La mayoría de los procesos de disolución requieren calor, son de carácter endotérmico

La representación de la disolución:



El calor de disolución es representado por:

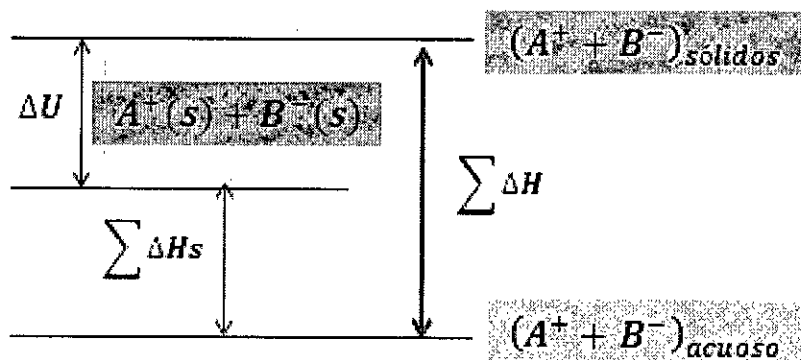
$$\sum \Delta H_h = \Delta H_{hA^+} + \Delta H_{hB^-} \quad (2.2)$$

$$\text{Calor de disolución neto es: } \sum \Delta H_s = \Delta H_h + U \quad (2.3)$$

La constante de equilibrio a P y T constantes es:

$$\ln K = \frac{-\Delta G}{RT} \quad (2.4)$$

La K es el producto de las actividades de los productos entre los reactantes, la actividad de **AB** es igual 1. La constante de equilibrio K para las disoluciones se llama la constante de solubilidad o producto de solubilidad, cuyos niveles de energía se puede expresar de la siguiente manera:



Los sólidos A y B que se manifiestan como partículas sólidas catiónicas y aniónicas, requieren una diferencial de energía, para pasar a la fase acuosa $\Delta U + \sum \Delta H_s$.

Las actividades en función de los coeficientes de actividades f_i

$$K = (a_{A^+})(a_{B^-})(f_{A^+})(f_{B^-}) \quad (2.5)$$

Usando la relación de Debye Huckel donde f es el coeficiente de actividad medio, que son proporcionales a la fuerza iónica μ

$$K = [(a_{A^+})(a_{B^-})f^2] \quad (2.6)$$

$$\mu = \frac{1}{2}(m_1z_1 + \dots + m_iz_i) \quad (2.7)$$

Donde m_i y z_i son cantidad y área del componente i

$$\log f = -A \cdot z^+ z^- \sqrt{\mu} \quad (2.8)$$

La ec. (8) relaciona f con la fuerza iónica, donde A es la constante de Huckel

En las soluciones diluidas $C \rightarrow 0$ y $f \rightarrow 1$

$$K = [(C_{A^+})(C_{B^-})] \quad (2.9)$$

Para una sola sal diluida tipo AB, como: NaCl, KNO₃, MgSO₄

$$(C_{A^+}) = (C_{B^-}) = S_0 \quad (2.10)$$

Luego la constante de solubilidad para soluciones diluidas es: $K_s = S_0^2$ (2.11)

Para soluciones concentradas: $K_s = S_0^2 f_0^2$ (2.12)

Para la presencia de sales inertes que no participan en la reacción química la constante de solubilidad es:

$$K_s = S^2 f^2 \quad (2.13)$$

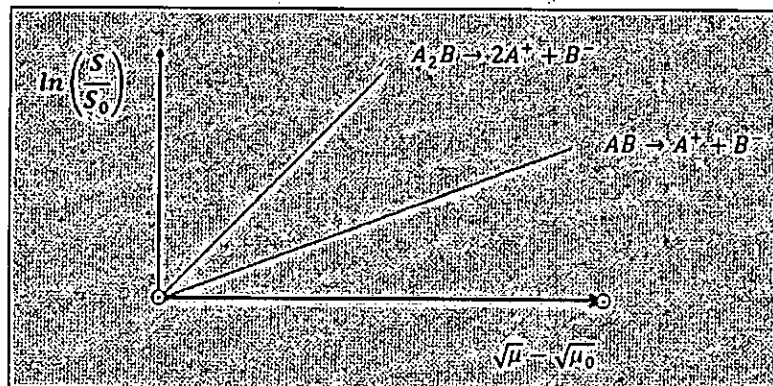
La constante de solubilidad es constante

$$K_s = S^2 f^2 = S_0^2 f_0^2 \quad (2.14)$$

$$\ln\left(\frac{S}{S_0}\right) = \ln f - \ln f_0 = A(z^+)(z^-)(\sqrt{\mu} - \sqrt{\mu_0}) \quad (2.15)$$

La relación de la solubilidad con respecto a las fuerzas iónicas se expresa de acuerdo al coeficiente estequiométrica de las reacciones químicas en la siguiente gráfica.

FIGURA N° 2.1
GRÁFICA DE SOLUBILIDAD VERSUS FUERZAS IÓNICAS

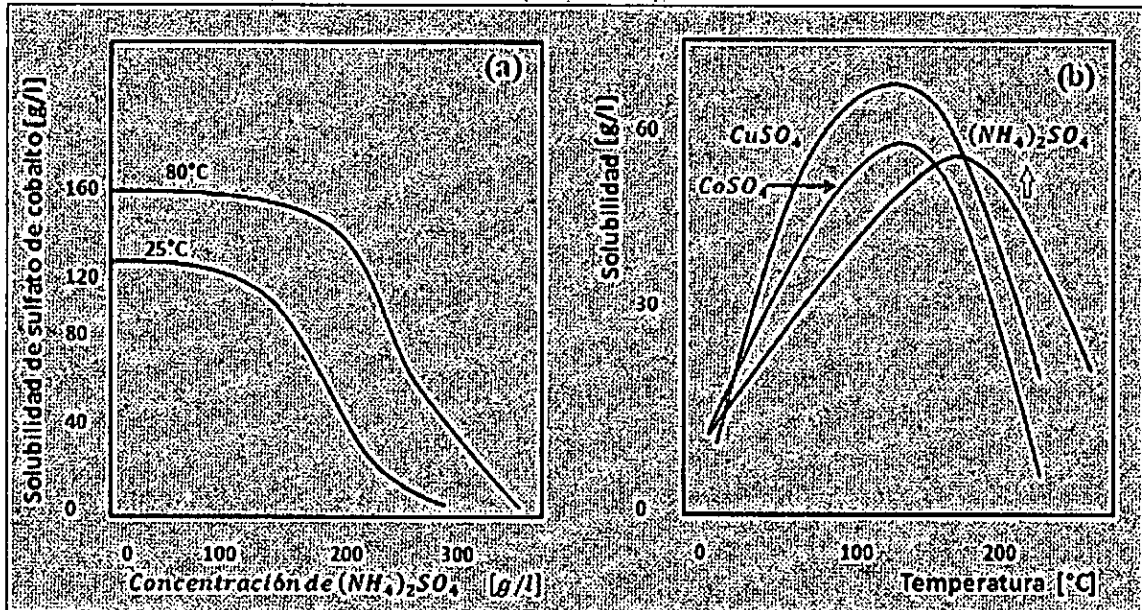


Fuente: Darken, L.S. y Gurry, R.W. Fisicoquímica de metales (1953)

[Firma manuscrita]

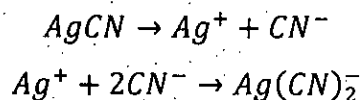
Por ejemplo en la disolución de sulfato de cobalto CoSO_4 en presencia de sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, previamente disuelto, cuya solubilidad disminuye a medida que hay mayor concentración de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gráfica (a)

FIGURA N° 2.2
SOLUBILIDAD VERSUS CONCENTRACIÓN Y TEMPERATURA DE ALGUNAS SALES MINERALES



Fuente: Darken, L.S. y Gurry, R.W. Fisicoquímica de metales (1953)

En el caso de la disolución de cianuro de plata AgCN , en soluciones alcalinas que ya contienen cianuro, forma complejo $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ que permite aumentar la solubilidad global y disminuir la concentración de cianuro.



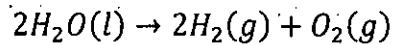
Hay otros factores que alteran la solubilidad de una sal, como la temperatura Figura (b)

$$\ln\left(\frac{S_2}{S_1}\right) = \frac{\Delta H_s(T_2 - T_1)}{RT_1T_2} \quad (2.16)$$

Otro factor que afecta la solubilidad de una sal es la forma cristalográfica, como el carbonato de calcio CaCO_3 que presenta dos formas cristalinas la calcita sistema trigonal cuya densidad es 2.71 g/cc con una solubilidad de 0.028 g/l; en cambio la aragonita sistema rómbica tiene densidad de 2.95 g/cc, alcanza solubilidad de 0.041 g/l

2.2. Estabilidad del agua

La reacción de descomposición del agua líquida:



La constante de equilibrio:

$$K = (P_{\text{H}_2}^2)(P_{\text{O}_2}) / (a_{\text{H}_2\text{O}})^2 \quad (2.17)$$

La energía libre de reacción del agua es:

$$\Delta G^\circ \text{reacción} = -2(\Delta G^\circ \text{formación}) = 2 * (-56.69) = 113.4 \text{Kcal}$$

$$\Delta G^\circ \text{reacción} = -RT \ln K \quad (2.18)$$

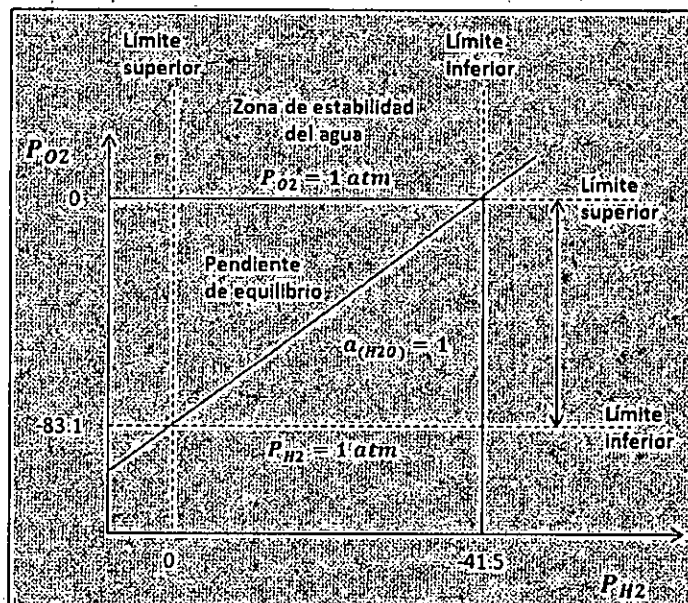
Para $T_0 = 25^\circ\text{C} = 298\text{K}$ $R = 1.987 \text{ Cal/mol.K}$

Reemplazando en la ecuación (2.17)

$$\Delta G^\circ \text{reacción} = -1.364 \log K = 113.4 \text{Kcal}$$

$$\log K = \frac{113.4}{1.364}$$

FIGURA N° 2.3
DIAGRAMA DE LOG P_{O2} VERSUS LOG P_{H2}



Fuente: Domic E. Hidrometalurgia. (2001)

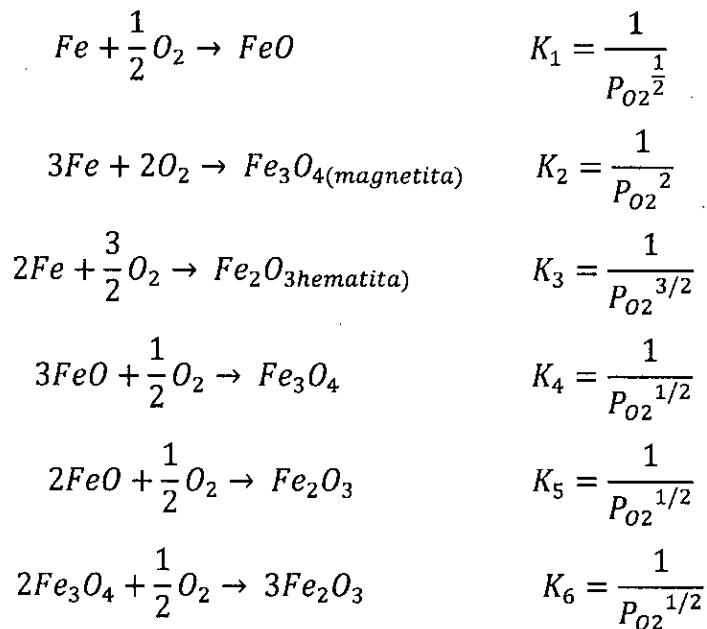
$$K = 10^{-83.1} = (P_{\text{H}_2}^2)(P_{\text{O}_2}) \quad (2.19)$$

Los límites de estabilidad del agua en condiciones estándar:

$$\begin{aligned} P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm. entonces } P_{\text{O}_2} &= 10^{-83.1} \text{ atm.} \\ P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm. entonces } P_{\text{H}_2} &= 10^{-41.5} \text{ atm.} \end{aligned}$$

2.3. Estabilidad de óxidos

Para el análisis se usará los óxidos de hierro a condiciones estándar, las combinaciones posibles de reacciones de oxígeno y el hierro en función de las presiones parciales de oxígeno, donde los sólidos por definición se consideran puros con actividad igual a uno.



El grado de oxidación aumenta en el orden siguiente: $Fe \rightarrow FeO \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$

Usando la ecuación (16). Latimer y Pourbaix, han establecido tablas de referencia para ΔG° para cada una de las reacciones mostradas de oxidación de hierro.

A modo de ejemplo en la reacción 6 se tiene:

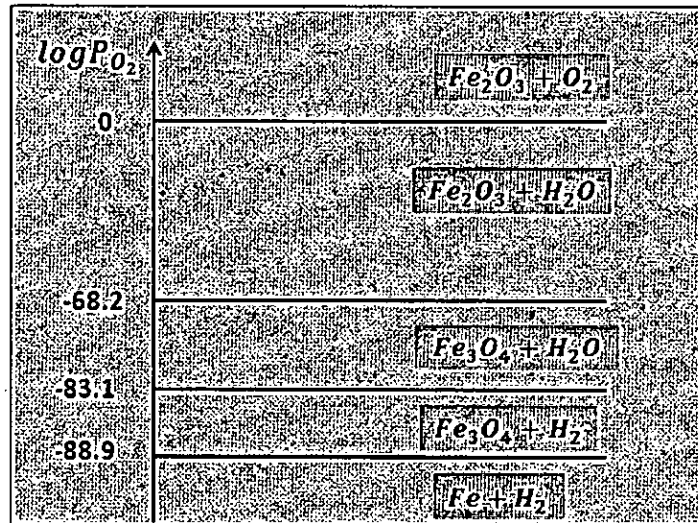
$$\Delta G_6^\circ = -46.5 \text{ Kcal de donde resulta}$$

$$\log P_{O_2} = -68.2 \quad \text{o sea } P_{O_2} = 10^{-68.2}$$

Para el valor de presión parcial de oxígeno cercano a cero sólo existirá el Fe metálico sin oxidarse. A medida que aumenta la presión de oxígeno va aumentando el grado de oxidación, hasta alcanzar el equilibrio termodinámico.



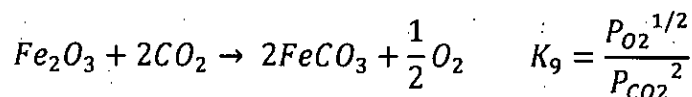
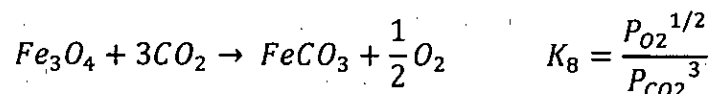
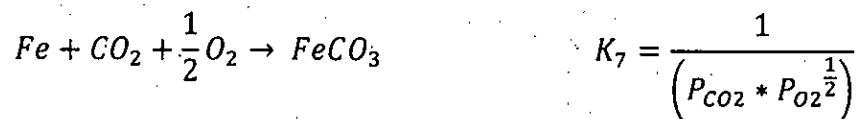
FIGURA N° 2.4
SUSTANCIAS TERMODINÁMICAMENTE ESTABLES INCLUYENDO EL
AGUA



Fuente: Darkin L. S. y Gurry R. W. Fisicoquímica de metales (1953)

Analizando la gráfica se explica fácilmente que en los yacimientos de hierro normalmente no se encuentra el Fe, la gran mayoría se presenta como hematita y menos de 5% en forma de magnetita.

Repitiendo el procedimiento de análisis se pueden preparar diagramas de análisis para sulfuros y carbonatos, agregando en el eje vertical las respectivas presiones parciales de P_{S₂} y P_{CO₂} respectivamente.



A partir de las tablas termodinámicas en la reacción (7)

$$\Delta G_7^0 = -66.8 \text{ Kcal } (T = 25^\circ C)$$

$$\Delta G_7^0 = -1.364 * \log K_7 = -66.8 \text{ Kcal}$$

Igualando, reemplazando y despejando se tiene:

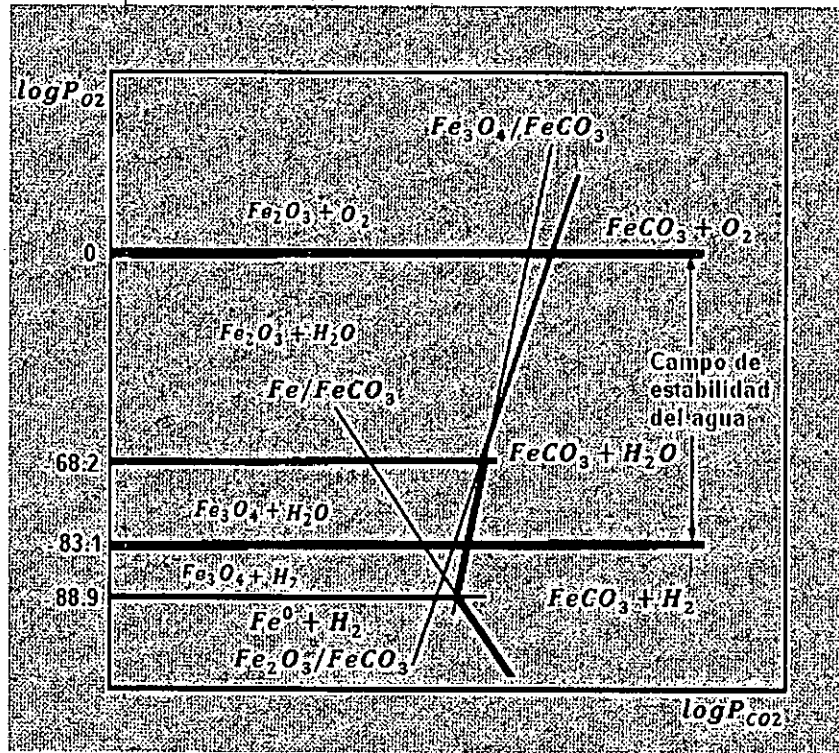
$$\log K_7 = 49 = \log [1 / (P_{CO_2} * P_{O_2}^{1/2})]$$

La ecuación final para la reacción (7) es:

$$\log P_{CO_2} = -49 - 1/2 \log P_{O_2}$$



FIGURA N° 2.5
CAMPOS DE ESTABILIDAD TERMODINAMICA DE ÓXIDOS Y CARBONATO
DE FIERRO EN PRESENCIA DE OXÍGENO, CO₂ Y AGUA.



Fuente: Darkin L. S. y Gurry R. W. Físicoquímica de metales (1953)

Procediendo de igual manera con los demás reacciones, resultan las siguientes ecuaciones respectivamente.

$$\text{Reacción 7 } \log P_{CO_2} = -49 - 1/2 * \log P_{O_2}$$

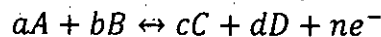
$$\text{Reacción 8 } \log P_{CO_2} = 10.3 + 1/6 * \log P_{O_2}$$

$$\text{Reacción 9 } \log P_{CO_2} = 15.9 + 1/4 * \log P_{O_2}$$

2.4. Diagramas de estabilidad de potencial de electrodo (Eh) y pH

Diagramas aplicadas a química de soluciones, que tienen aplicaciones en transformaciones hidrometalúrgicas.

Estado reducido ↔ Estado oxidado

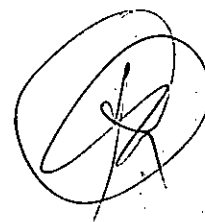


La ecuación de la energía libre de Gibbs con relación a la constante de equilibrio:

$$\Delta G^0 = -RT * \ln K \tag{2.20}$$

Relacionando con la ecuación de Nernst

$$\Delta G = nFE_h \quad \Delta G^0 = nFE^0 \tag{2.21}$$



$$E_h = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{oxid}}{a_{redox}} \right) \quad (2.22)$$

$$R = 8.314 \frac{J}{mol \cdot ^\circ K} = 1.987 \frac{cal}{mol \cdot ^\circ K}$$

Por su parte la constante de Faraday puede expresarse como:

$$F = 23062 \frac{cal}{volt} = 96484 \text{ Coulomb}$$

$$\frac{RT}{F} = \frac{8.314 * 2303 * 298}{96484} = 0.059$$

La relación entre la Energía libre de Gibbs y la entalpía se establece mediante las isócoras de Vant Hoff válida hasta 100°C.

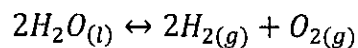
$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{298}^0 \frac{T}{298} + \Delta H^0 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \quad (2.23)$$

$$E^0 = \Delta E_{298}^0 \frac{T}{298} + \frac{\Delta H^0}{nF} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \quad (2.24)$$

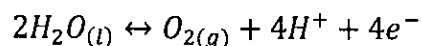
Los límites de estabilidad de agua para Eh/pH

. Así se tiene para la descomposición del agua:

- a. En función de las presiones parciales



- b. En medio líquido



Luego se tiene:

$$E_h = E^0 + \frac{0.059}{4} \log \left[\frac{P_{O_2}(H^+)^4}{(H_2O)^2} \right] \quad (2.25)$$

Considerando la actividad de agua pura igual a una unidad; y además

$$pH = -\log[H^+]$$

Luego se tiene:

$$E_h = E^0 + \frac{0.059}{4} \log P_{O_2} - 0.059 * pH \quad (2.26)$$

Dado el límite superior de la estabilidad de agua, se da con la la presión del oxígeno igual a 1 atmosfera

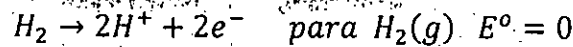
$$E_h = E^0 - 0.059 * pH \quad (2.27)$$

Ademas

$$\Delta G^0_{H_2O} = +113.4 \text{ cal}$$



Considerando las mismas condiciones para la semi-pila



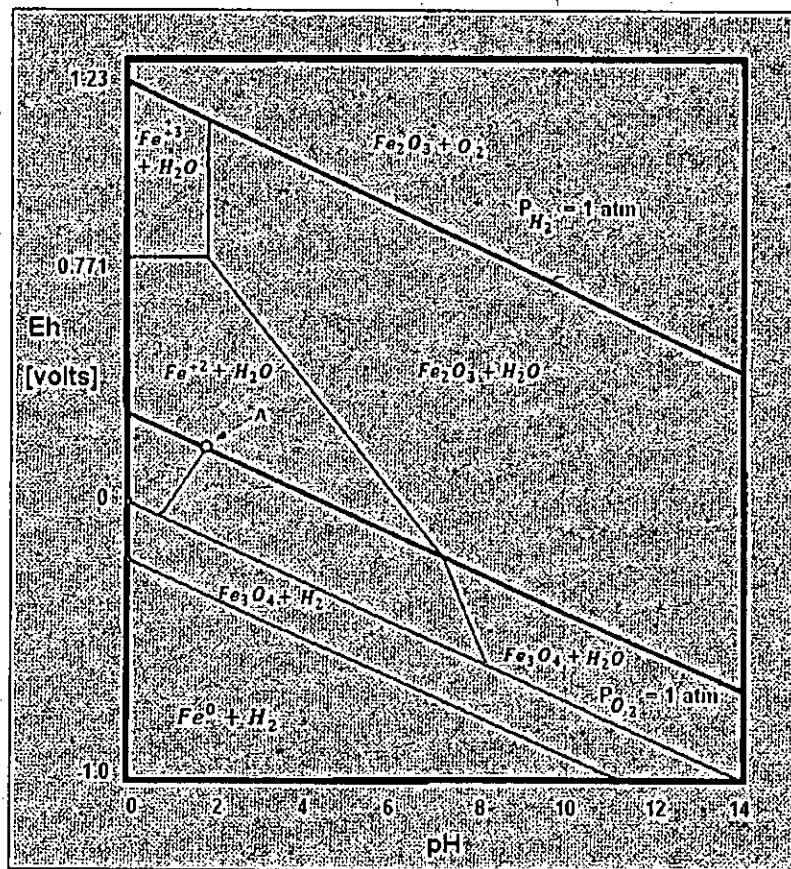
Ya que todos los potenciales estandar se establecieron referidos a este voltaje:

$$E_h = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \left[\frac{(H^+)^2}{P_{H_2}} \right] \quad (2.28)$$

$$E_h = -\frac{0.059}{4} \log P_{H_2} - 0.059 * pH \quad (2.29)$$

En el limite inferior, cuando la presión del hidrógeno es igual a 1 atmósfera.

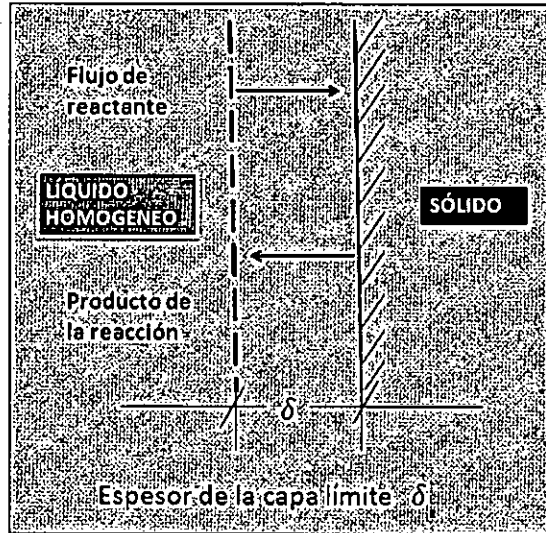
FIGURA N° 2.6
CAMPOS DE ESTABILIDAD MÁS COMUNES DE LAS ESPECIES IÓNICAS
DEL HIERRO



Fuente: Chia L, y Chia J. Hidrometalurgia (2003)

En el diagrama potencial (Eh) versus pH para el fierro, sus óxidos y sus especies iónicas, con indicación de su procedimiento de elaboración del diagrama a diferentes concentraciones de iones, se tiene el siguiente diagrama:

FIGURA N° 2.7
REACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO



Fuente: Domic E. Hidrometalurgia. (2001)

En una reacción heterogénea (figura N° 2.7) donde existen transferencias de masa de la fase sólida a la fase líquida homogénea, muestra la existencia de una capa límite delta, donde se genera la interacción de fases, este tipo de sucesos es muy común en la lixiviación de minerales con contenido metálico.

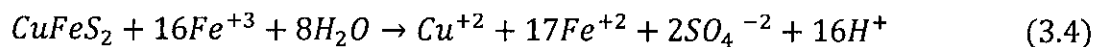
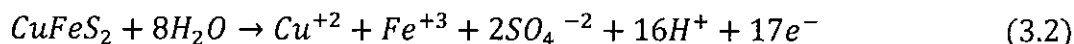
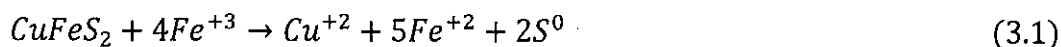
CAPÍTULO III

CINÉTICA DE LOS PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS

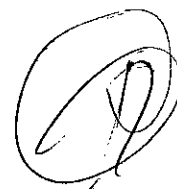
3.1. Fundamentos de la cinética

El comportamiento de los minerales en las operaciones de extracción por métodos hidrometalúrgicos, el tiempo que dura un proceso es de mucha importancia en la extracción de los metales, que refleja directamente en muchos casos en costos y rendimiento de los resultados de una operación, en los procesos que involucran reacciones químicas que desde el punto de vista termodinámico sean posibles que se refleja en la variación de la energía libre de Gibbs ($\Delta G < 0$), lo que no es suficiente para predecir si la reacción va a pasar en una escala de tiempo razonable; lo que depende de la cinética de la reacción. También en las plantas en operación, optimizar la cinética resulta generalmente en un mejoramiento en los resultados de rendimiento del proceso.

De esta forma, los productos finales de una operación hidrometalúrgico van a estar condicionados generalmente por condiciones de tipo cinético. Por ejemplo, la lixiviación de la calcopirita y otros sulfuros con sulfato férrico es termodinámicamente factible., pero existen discrepancias respecto a la reacción con sulfato férrico, también ocurre la reacción:

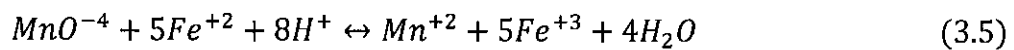


El resultado de las tres reacciones donde $\Delta G < 0$, pero los resultados experimentales muestran que, después de 100 días de lixiviación, sólo se alcanza a poner en solución un 5 % de la calcopirita, 50 % de calcosina y 80% de covelina. La cinética permite predecir el tiempo de duración de una determinada transformación, bajo ciertas condiciones establecidas.

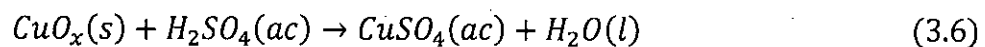


3.2. Reacciones químicas.

- a) **Reacciones homogéneas**, que se llevan a cabo en una sola fase de un sistema dada, la mayoría corresponde a reacciones en la fase gaseosa y fase líquida en aquellas soluciones de miscibilidad completa o entre los componentes disueltas en el seno de la solución; estas reacciones pueden ser químicas o electroquímicas, como por ejemplo, una reacción de oxidación de hierro en medio ácido donde el oxidante es el permanganato de potasio.



- b) **Reacciones heterogéneas**, estas reacciones se llevan a cabo en dos o más fases, a este grupo corresponden una gran variedad de reacciones con transferencia de masa, como en la lixiviación de cobre en medio ácido acuoso:



3.3. Velocidad de reacción.

La velocidad de una reacción química expresa la disminución de número de moles en un determinado tiempo de uno de los reactantes seleccionados, pero en la práctica se expresa el número de moles por unidad de volumen llamado en este caso concentración del reactante, frente al aumento de la concentración de los productos en un proceso dado, lo que está condicionado a varios factores, como el diseño del sistema o reactor y éste a su vez considera algunos factores, como la presión, temperatura y la concentración del reactante entre otros.

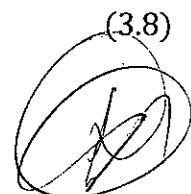
La velocidad de una reacción (v), de un número de moles transformados por unidad de tiempo del componente i que participa en el proceso

$$v_i = \frac{dN_i}{dt} \quad (3.7)$$

3.3.1. Formas de expresar la velocidad de una reacción química

- a) Se pueden expresar en función de una unidad de volumen de la sustancia reaccionante.

$$v_i = \left(\frac{1}{V}\right) \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ transformados}}{\text{volumen del fluido} \times \text{tiempo}} \quad (3.8)$$



b) Basado en el volumen del reactor donde se lleva a cabo el proceso.

$$v_i = \left(\frac{1}{V_r}\right) \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ transformados}}{\text{volumen del reactor} \times \text{tiempo}} \quad (3.9)$$

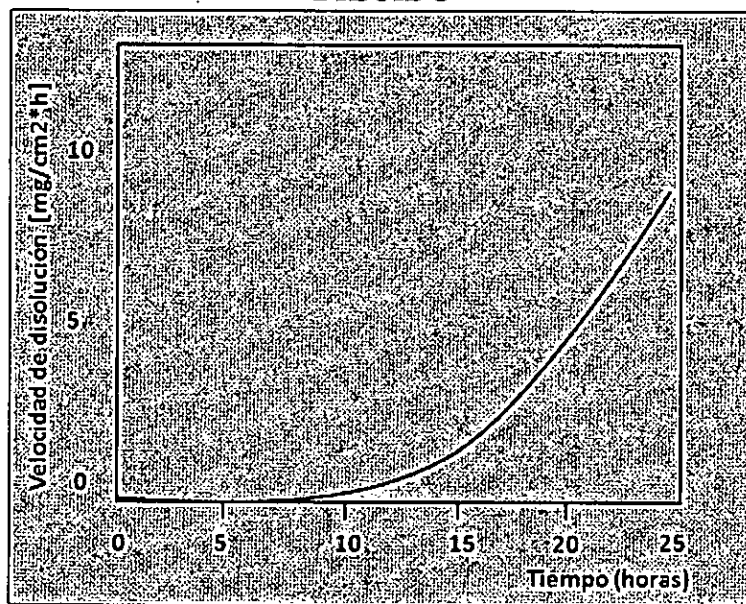
c) En una reacción heterogénea sólido líquido, se puede expresar en términos de unidad de superficie interfacial de sólido antes de inicio de la reacción.

$$v_i = \left(\frac{1}{A}\right) \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ transformados}}{\text{área superficial del sólido} \times \text{tiempo}} \quad (3.10)$$

d) Basado en unidad de masa del sólido de un sistema sólido-líquido.

$$v_i = \left(\frac{1}{m}\right) \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{moles de } i \text{ transformados}}{\text{masa del sólido} \times \text{tiempo}} \quad (3.11)$$

FIGURA N° 3.1
VELOCIDAD DE DISOLUCIÓN DE Cu^0 CON ÁCIDO SULFÚRICO DILUIDO

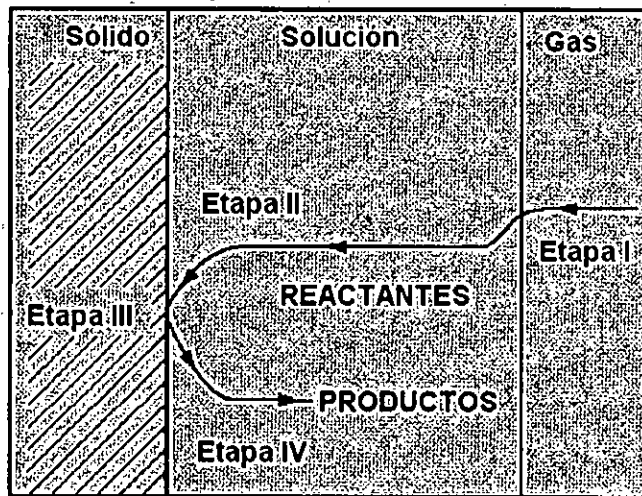


Fuente: Domic E. M. Hidrometalurgia. 2001

3.3.2. Etapas de desarrollo de reacción heterogénea

La mayor parte de las reacciones hidrometalúrgicas se llevan a cabo en sistemas de la fase heterogénea, como el caso procesos de lixiviación, sus reacciones tienen lugar en la interface donde se realiza la transferencia de masa de una fase a otra.

FIGURA N° 3.2
ETAPAS DE UNA REACCIÓN HETERÓGENEA DE LIXIVIACIÓN



Fuente: Haung H., Miller D. Hidrometalurgia (1980)

En la figura (3.2), describe las secuencias de operaciones que se llevan a cabo dentro del seno de la reacción, controladas por la velocidad de la reacción, lo que se puede resumir de la siguiente manera:

1. Transporte de masa de los reactantes gaseosos a través de la interfase gas - líquido y posterior disolución (cuando es el caso).
2. Transporte de masa de los reactantes a través de la capa límite solución - sólido, hacia la superficie del sólido.
3. Reacción química o electroquímica en la superficie del sólido incluyendo adsorción y desorción en la superficie del sólido y/o a través de la doble capa electroquímica.
4. Transporte de masa de las especies producidas a través de la capa límite hacia el seno de la solución.

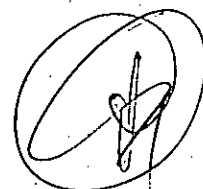
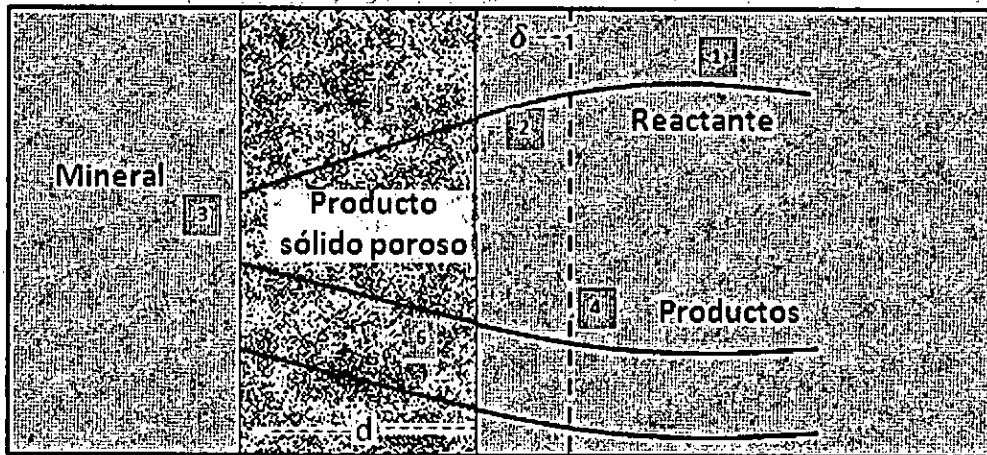


FIGURA N° 3.3

UNA REACCIÓN DE LIXIVIACIÓN CON PRESENCIA DE CAPA LÍMITE



Fuente: Haung H., Miller D. Hidrometalurgia (1980)

3.3.3. Etapas de una reacción heterogénea con capa límite

1. Absorción de gas en el líquido.
2. Difusión y adsorción de los reactantes hacia la interfase sólido-líquido
3. Reacción química en la interfase.
4. Desorción y difusión de los productos hacia el seno del líquido

La etapa 3 que corresponde a la reacción química e la interfase, depende de la velocidad de la reacción, en la mayoría de los procesos hidrometalúrgicos esta etapa es determinante, cuyo control es químico.

El *modelo Nernst*, considera que el control es difusional (2 y 4), asume que los fenómenos químicos son rápidos. Por ejemplo la reacción entre un ion único es rápido, que la concentración en la interfase es C_i es pequeña, entonces el sistema está controlada por la velocidad de difusión del reactante.

Modelo Nernst para los reactantes en términos de la velocidad.

$$v = \frac{dn}{dt} = \frac{D \times A}{\delta} (C - C_i) \quad (3.12)$$

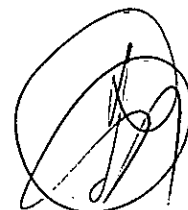
Donde:

v velocidad global de la reacción heterogénea

D coeficiente de difusión (area/tiempo)

A área de difusión

δ espesor de la capa límite



$(C - C_i)$ gradiente de la concentración entre el líquido (c) y la interfase (C_i)

dn/dt cantidad de reactante difundida por unidad de tiempo.

Para sistemas acuosos: a temperatura ambiente D varía entre 0.5 a $2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, el valor de δ para moderadamente agitados es $3.0 \times 10^{-3} \text{ cm}$

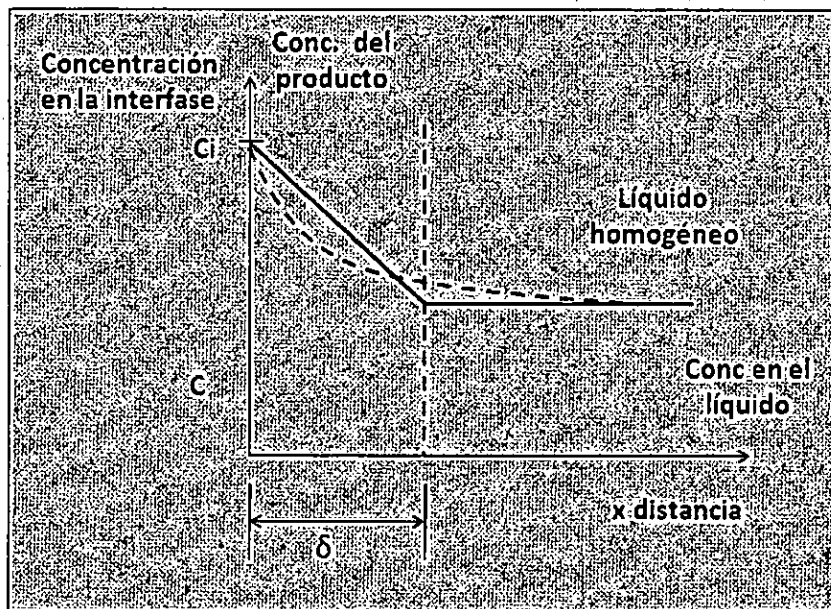
$$k_1 = \frac{D}{\delta} \quad (3.13)$$

$$v = \frac{dn}{dt} = k_1 A (C - C_i) \quad (3.14)$$

La ecuación (3.14) es válido para productos y reactantes.

Es necesario considerar las limitaciones del *modelo Nernst* aplicado a sistemas no estacionarios, ya que el gradiente de la concentración no necesariamente es lineal.

FIGURA N° 3.4
GRADIENTE DE LA CONCENTRACIÓN DE PRODUCTOS EN LA CAPA LÍMITE



Fuente: Domic M. Hidrometalurgia.2001

En procesos hidrometalúrgicos cuyo control es químico, la velocidad global está dada por las siguientes relaciones:

$$v = k_2 A C_i^n \quad (3.15)$$

k_2 es la constante de la velocidad de reacción y n es la orden de reacción

Si la velocidad de reacción química tiene el mismo magnitud que la velocidad difusión de los reactantes, para primer orden $n=1$,

$$k_2 A C_i = k_1 A (C - C_i) \quad (3.16)$$

$$C_i = \frac{k_1 C}{k_1 + k_2} \quad (3.17)$$

De la ecuación (3.17), para $k_1 \ll k_2$, entonces $k = k_1 = \frac{D}{\delta}$, luego el proceso difusional.
 Para $k_2 \ll k_1$ entonces $k = k_2$ el proceso es controlado por la reacción química en la interfase.

3.4. Factores que influyen en la cinética hidrometalúrgica

Ante los cambios que se producen en la velocidad global de ocurrencia, cabe la posibilidad de modificar algunos factores determinantes:

a) Reducción del tamaño de los sólidos

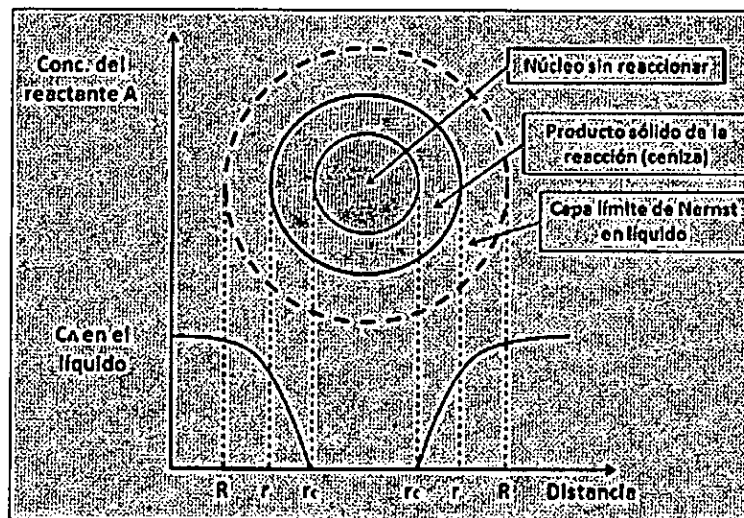
Tanto la reacción química y la difusión se favorecen con el aumento de la superficie reactiva disponible, debido a que disminuyen los recorridos de los reactantes.

En una reacción general:



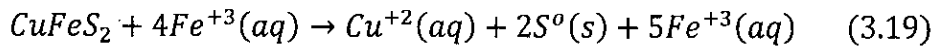
El reactante A reacciona con B disolviéndose una parte de éste pasando a formar como producto C y D éste último es un sólido inerte poroso llamado ceniza, de esta forma el reactante A continúa difundiéndose a través de la zona del nuevo producto D, se muestra en la figura siguiente.

FIGURA N° 3.5
 MODELO DE UNA REACCIÓN EN UNA PARTÍCULA SÓLIDA POR
 DISOLUCIÓN



Fuente: Chia A. L., Chia A.J. Hidrometalurgia.2003

Por ejemplo en la reacción siguiente:



Haciendo las densidades de flujo del reactante A como Q_{As} , Q_A , Q_{Ac} en la superficie de cada una de los radios R , r y r_c respectivamente, se pueden asumir dos situaciones:

- La reacción en la superficie de contacto r_c , la concentración del reactante en ese punto sea $C_A=0$, el control es difusional:

$$-\frac{dN}{dt} = 4\pi R^2 Q_{As} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi r_c^2 Q_{Ac} = \text{constante} \quad (3.20)$$

El flujo molar del reactante es constante, pasa la misma cantidad de moles a través de todos los radios hasta r_c , el coeficiente de difusión es D , luego la densidad de difusión del reactante A es:

$$Q_A = D \frac{dC_A}{dr} \quad (3.21)$$

$$-\frac{dNA}{dt} = 4\pi r^2 D \frac{dC_A}{dr} \quad (3.22)$$

$$-\frac{dNA}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D \int_{C_A=C_{As}}^{C_{Ac}=0} dC_A \quad (3.23)$$

$$-\frac{dNA}{dt} \left[\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right] = 4\pi D C_{As} \quad (3.24)$$

La velocidad de reacción de la ecuación (3.24) corresponde para un radio r_c dado, existen tres variables (t , NA , y r_c)

Para el sólido B

$$NB = \rho_B V \quad (3.25)$$

ρ_B , es la densidad molar (moles de B/dm³) sólido, V es volumen de sólido en dm³.

$$d(NB) = -bd(NB) = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad (3.26)$$

Reemplazando valores:

$$-\rho_B \int_{C_A=C_{As}}^{C_{Ac}=0} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) r_c^2 dr_c = bDC_A \int_0^t dt \quad (3.27)$$

$$t = \frac{r_B R^2}{6bDC_{As}} \left[1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \right] \quad (3.28)$$

Para una reacción global: $r_c = 0$, $t = \tau$.



$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bDC_{As}} \quad y \quad \frac{t}{\tau} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^{\frac{2}{3}} + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (3.29)$$

- En función de la conversión x_B

$$(1 - x_B) = \frac{\text{volumen del núcleo sin reaccionar}}{\text{volumen inicial}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (3.30)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - x_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_B)^{\frac{2}{3}} \quad (3.31)$$

- Caso de control por reacción química, es decir que la velocidad de la reacción es lenta, asumiendo que la reacción es de primer orden, por lo que no se forman gradientes de concentración entre R y r_c

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_B}{dt} = \frac{b}{4\pi r_0^2} \frac{dN_A}{dt} = bk_r C_{As} \quad (3.32)$$

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bk_r C_{As} \quad (3.33)$$

$$-\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = bk_r C_{As} \int_0^t dt \quad (3.34)$$

$$t = \frac{\rho_B}{bk_r C_{As}} (R - r_c) \quad (3.35)$$

- Para una conversión total: $r_c = 0$ y $t = \tau$

$$t = \frac{\rho_B R}{bk_r C_{As}} \quad (3.36)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - x_B)^{\frac{1}{3}} \quad (3.37)$$

a. Efecto de la concentración del reactante

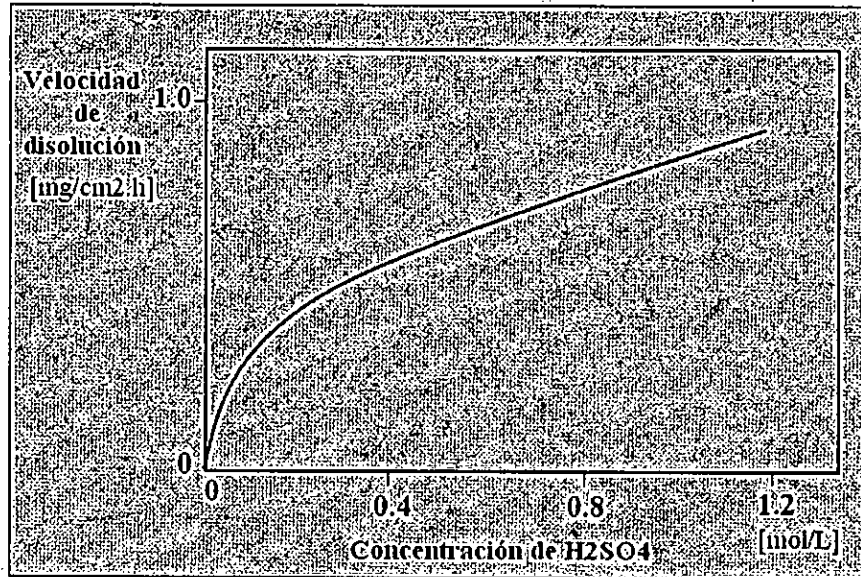
De la ecuación (3.14), la concentración de los reactantes determina directamente el gradiente de la difusión, asimismo en los casos en que la difusión de los productos de la reacción sean los controlantes del proceso.

La velocidad de la reacción es directamente proporcional a la concentración del reactante, elevado al orden n, ecuación (3.15).

En la figura N° (3.6) muestra la tendencia de la velocidad de óxido de cobre (cuprita) con el ácido sulfúrico, la velocidad aumenta a mayor concentración.



FIGURA N° 3.6
VELOCIDAD DE DISOLUCIÓN DE ÓXIDO DE COBRE CON ÁCIDO
SULFÚRICO



Fuente: Chia A. L., Chia A.J. Hidrometalurgia.2003

b. Efecto del grado de agitación

La agitación es aplicado a partículas finas y algunos casos es proveer de oxígeno al sistema, cuya presencia favorece al proceso. Esto es posible si la difusión controla el mecanismo global, el aumento de la velocidad de reacción es proporcional a la velocidad de agitación:

$$v = \omega^a \tag{3.38}$$

El valor de a se determina experimentalmente y varía de 0 a 1.0, cuando $a=0$, entonces la velocidad de reacción es independiente de la agitación y si $a=1$ la velocidad es directamente proporcional a la velocidad de agitación.

- Control químico, la velocidad de disolución es constante.
- Control difusional, la velocidad de disolución crece con la agitación.

La reacción de la cementación de cobre con zinc metálico en una solución de sulfato diluida, que se realiza en un disco rotatorio, cuya reacción es:

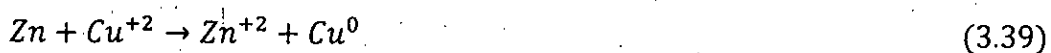
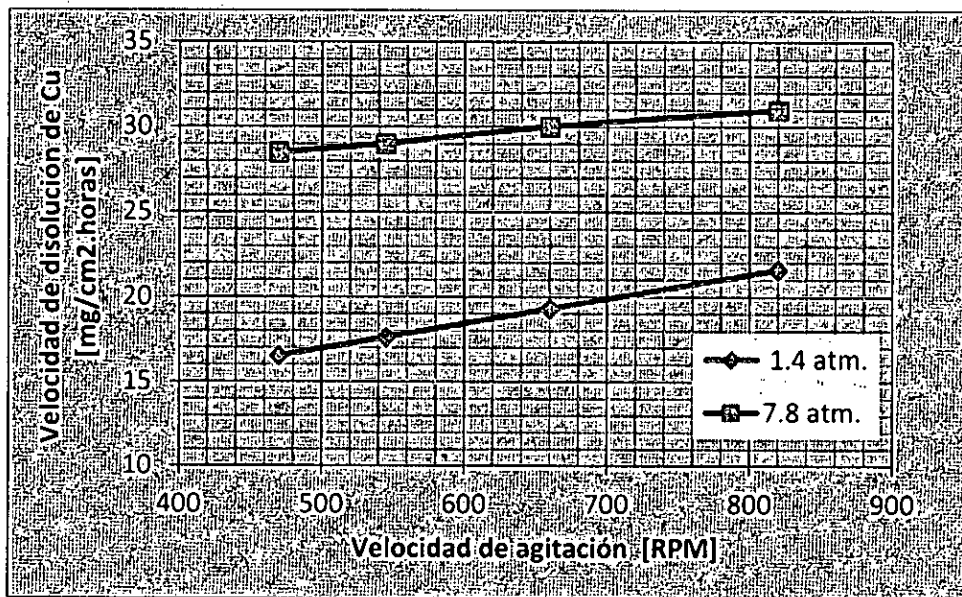


TABLA N° 3.1
DISOLUCIÓN DE COBRE CON AMONIACO EN PRESENCIA
DE OXÍGENO [MG/CM2.H]

Agitación (RPM)	Presión (atm):	
	1.4	7.8
470	16.5	28.5
545	17.6	29
660	19.3	30
820	21.6	31

Fuente: Chia A. L., Chia A.J. Hidrometalurgia.2003

FIGURA N° 3.7
VELOCIDAD DE DISOLUCIÓN DE CU METÁLICO CON SOLUCIÓN
AMONICAL EN PRESENCIA DE OXÍGENO



Fuente: Elaborado en base a cuadro 3.1

Se requiere calcular el coeficiente de transferencia de masa k_m de Cu^{+2} para una velocidad de agitación de 800 rpm a la temperatura de 25°C.

Solución:

$$\mu = 0.89 \text{ cp} = 89 \text{ g/s-cm (viscosidad másica)}$$

$$\nu = 0.0089 \text{ cm}^2/\text{s (viscosidad cinemática)}$$

$$D = 7.3E-6 \text{ cm}^2/\text{s (coeficiente de difusividad de cation cobre)}$$

La velocidad del agitador (ω)

$$\omega = 800 \times \frac{2\pi}{60} = 83.78 \frac{\text{rad}}{\text{s}}$$

Luego el coeficiente de transferencia de masa k_m es:

$$k_m = 0.62 \times D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega = 0.62 \times (7.3 \times 10^{-6})^{2/3} (0.0089)^{-1/6} \times 83.7$$

$$k_m = 4.69 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$$

c. Efecto de la temperatura.

En la gran mayoría de los procesos el suministro de la energía de activación de las moléculas reaccionantes está relacionada al aumento de la temperatura.

Si las reacciones son endotérmicas, requiere suministro de calor para promover la ocurrencia del proceso.

Si las reacciones son exotérmicas, pueden presentarse dos casos:

- El calor generado proporciona el aumento de la energía de activación, del cual depende la velocidad de reacción.
- El calor producido por la reacción química es absorbido por el entorno que incrementa la velocidad de la reacción hasta la combustión o explosión. (mezcla de polvo de carbón y cobre).

En una reacción en fase acuosa la velocidad de difusión varía casi en forma lineal con la temperatura, ya que el coeficiente de difusividad es proporcional a la temperatura.

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{4\pi r \mu} \quad (3.40)$$

N número de Avogadro 6.023×10^{23}

μ viscosidad [poise = (g/s)/cm]

r radio de iones que se difunden

De la relación (4) la constante de la velocidad de la reacción específica, se expresa como la ecuación de Arrhenius.

$$k_2 = A * \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.41)$$

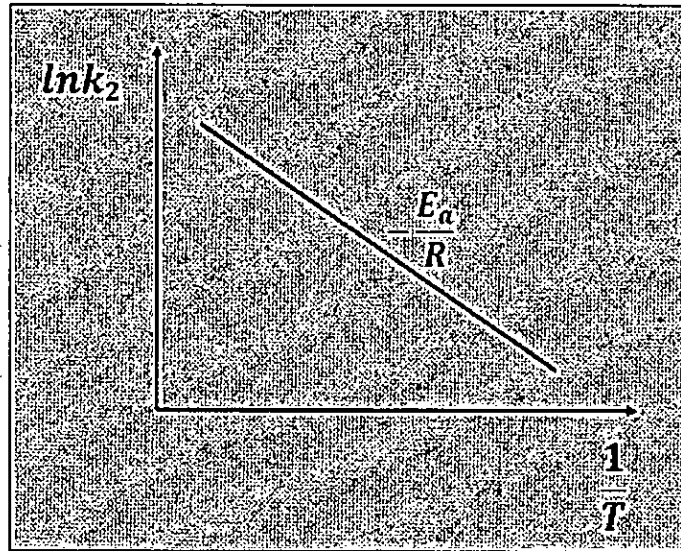
A constante de frecuencia de colisiones (número de colisiones)

E_a energía de activación (J/mol)

$$\frac{d(\ln k_2)}{dT} = -\frac{E_a}{RT} \quad (3.42)$$

$$\ln k_2 = \frac{E_a}{RT} + \text{constante} \quad (3.43)$$

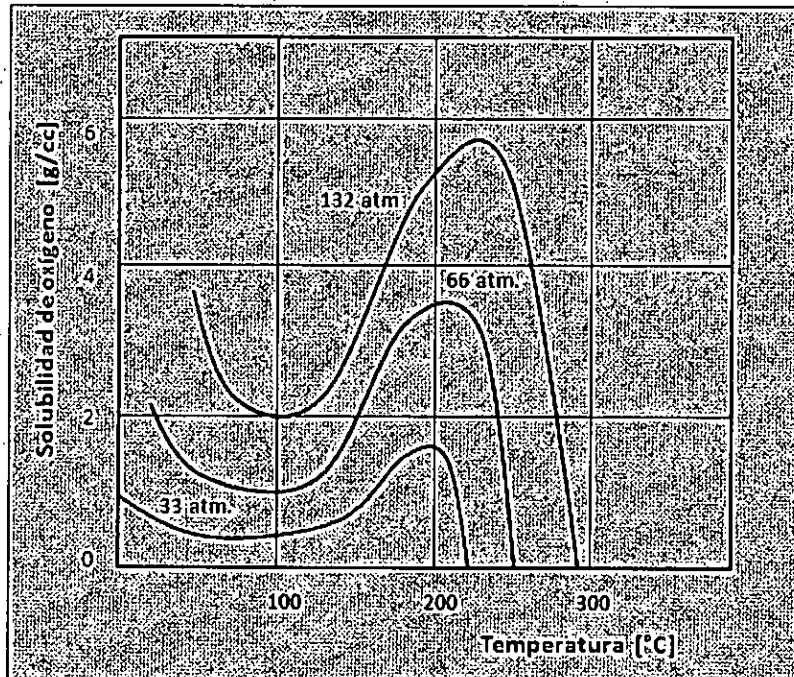
FIGURA N° 3.8
DETERMINACIÓN DE EA A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES



Fuente: Domic M. Hidrometalurgia. 2001

En muchas operaciones hidrometalúrgicas tiene mucha importancia la solubilidad del oxígeno en el agua, como la cianuración de oro, donde uno de los factores es la presencia de oxígeno en la disolución de oro por el cianuro.

FIGURA N° 3.9
EFFECTO DE P Y T SOBRE LA SOLUBILIDAD DE O₂ EN H₂O



Fuente: Domic M. Hidrometalurgia. 2001

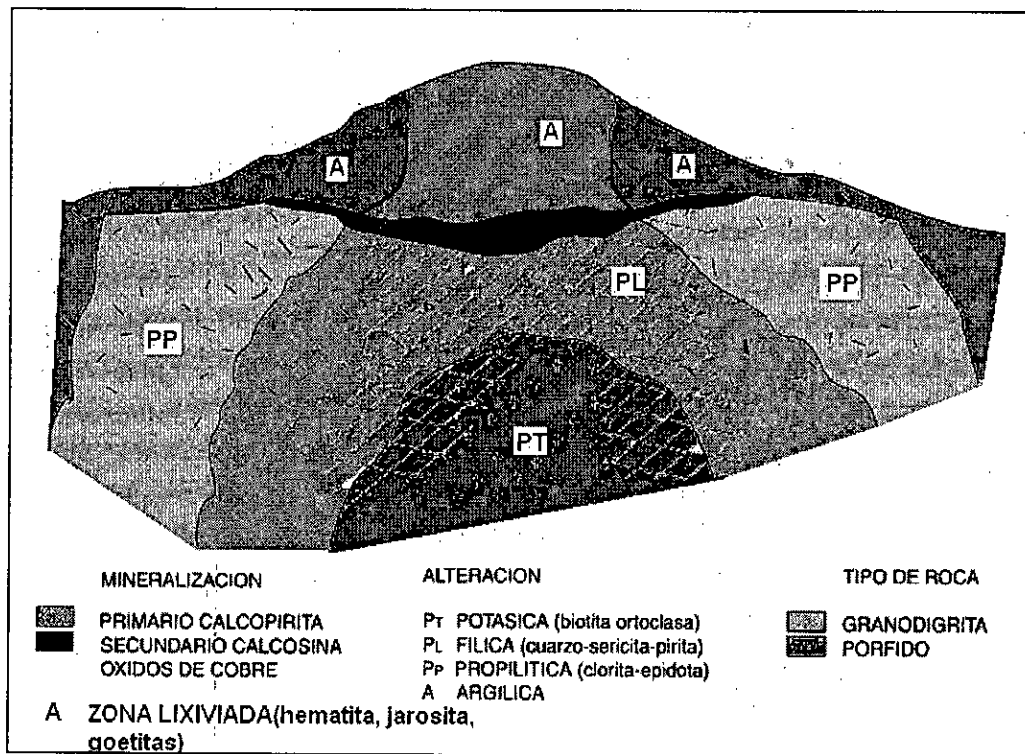
CAPITULO IV

PROCESOS DE DISOLUCIÓN DE SULFUROS METÁLICOS

4.1. Formación de yacimientos de minerales metálicos

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 como sulfuro (Ag_2S) o nativo.

FIGURA N° 4.1
ESQUEMA DE UN YACIMIENTO PORFÍDICO DE COBRE TIPO, EN UNA SUPERFICIE EROSIONADO Y SOMETIDO A FENÓMENO DE METEORIZACIÓN Y OXIDACIÓN.



Fuente: Domic M. Hidrometalurgia. 2001.

Bajo los factores externos condicionantes esencialmente oxidantes, y la acción de las bacterias como catalizadores, los sulfuros de cobre y fierro que corresponden a la

mineralización primaria básicamente constituida de calcopirita y pirita sufren una transformación representado de la siguiente manera:

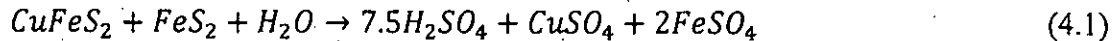
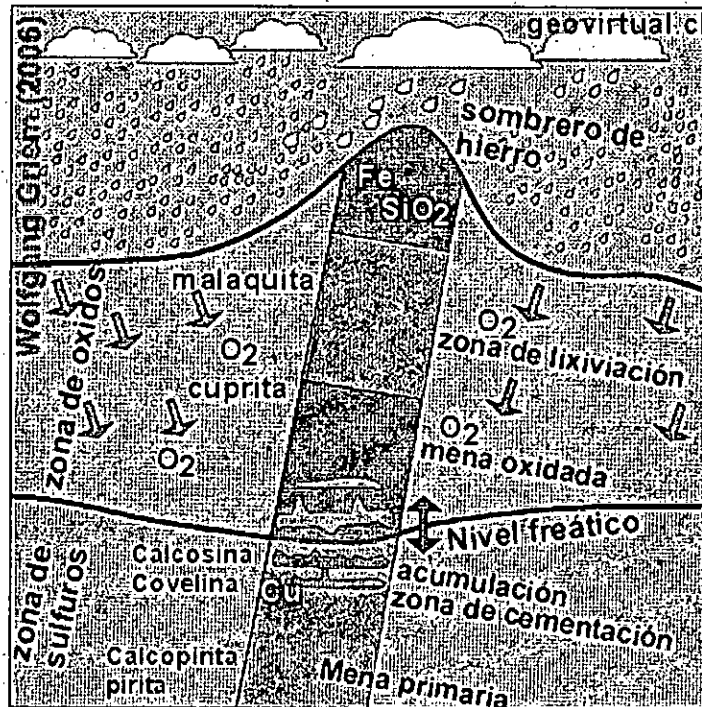


FIGURA N° 4.2
OXIDACIÓN DE MINERALES DE SULFUROS DE COBRE



- Se puede diferenciar tres zonas en los óxidos:
- Sombrero de hierro
 - Zona de lixiviación
 - Minerales oxidados

El límite hacia la zona de sulfuros definida por nivel freático

Fuente: Ortega A. K., Tesis Cianuración de oro 2009

Las soluciones ácidas de sulfato de cobre, ya agotadas en su contenido de oxígeno, descienden y reaccionan con nuevos sulfuros, pero ahora en condiciones reductoras que prevalecen bajo el nivel freático, se convierte en especies minerales primarios, según las siguientes expresiones:



De esta forma van formando zonas de enriqueciendo de óxidos primarios y secundarios eventualmente catalizadas por bacterias forman minerales oxidadas de importancia económica, como: crisocola, tenorita, malaquita, atacamita, azurita, etc.

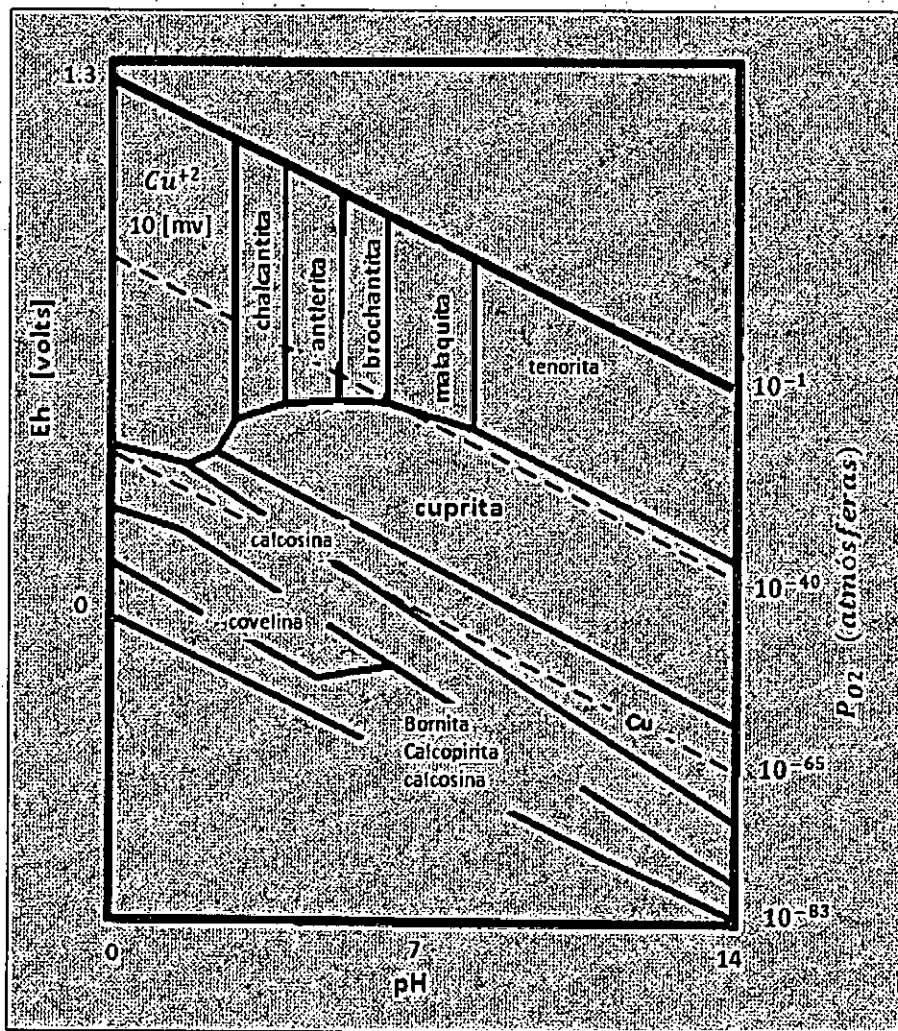
Luego suceden una secuencia de transformaciones secundarias, se producen reacciones químicas con ácido sulfúrico con minerales de la ganga como las ortoclasas, donde el cobre de las soluciones no penetra y así la mineralización que precipita pasa a cementar

hasta formar cobre nativo; puede darse otra situación que las rocas son permeables en ese caso la mineralización es en el exterior e interior de los clastos, mineralizando la roca receptora. Este de formaciones tipo porfídico tenemos en el Perú: Cerro Verde, Cuajone, Toquepala, Quellaveco, Tintaya y otros.

4.2. Influencia de otros componentes mineralógicas en la lixiviación

Para el análisis se usa el cobre por tener mayor importancia económica en nuestro país, en el tabla N° 4.1, muestra los componentes más importante del mineral cobre.

FIGURA N° 4.3
ZONAS DE ESTABILIDAD TERMODINÁMICA DE SULFUROS Y ÓXIDOS DE COBRE EL POTENCIAL ELÉCTRICO VERSUS PH



Fuente: Habasi F.A. Hidrometalurgia. 1999

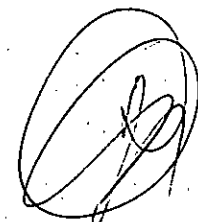
Los más importantes entre los minerales oxidados son la malaquita, la crisocola y la atacamita; entre los minerales sulfurados secundarios están la calcosina y la covelina y entre los sulfuros secundarios están la calcopirita y la bornita.

TABLA N° 4.1
PRINCIPALES ESPECIES MINERALES DE COBRE DE IMPORTANCIA
ECONÓMICA, AGRUPADA SEGÚN SU UBICACIÓN APROXIMADA EN EL
YACIMIENTO, CON SU COMPOSICIÓN QUÍMICA MÁS FRECUENTE

Zona mineralizada	Minerales	Composición más frecuente	% Cobre
Zona oxidada secundaria	Cobre nativo	Cu^0	100
	Malaquita	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ o $Cu_2CO_3(OH)_2$	57.5
	Azurita	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ o $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	55.3
	Chalcantita	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	25.5
	Brochantita	$CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ o $Cu_4SO_4(OH)_6$	56.2
	Aderita	$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$ o $Cu_3SO_4(OH)_4$	53.7
	Atacamita	$3CuO \cdot CuCl_2 \cdot 3H_2O$ o $Cu_2(OH)_3Cl$	59.5
	Crisocola	$CuO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ o $CuSiO_3 \cdot H_2O$	36.2
	Dioptasa	$CuSiO_2(OH)_2$	40.3
	Neotocita	$(Cu, Fe, Mn)_3SiO_3$	Variable
	Cuprita	Cu_2O	88.8
Tenonita	CuO	79.9	
Zona de Enriquecimiento Secundario (eupérgeno)	Calcosina	Cu_2S	79.90
	Digenita	Cu_9S_5	78.10
	Djurleita	$Cu_{1.95}S$	variable
	Covelina	CuS	66.5
	Cobre nativo	Cu^0	100
Zona primaria (hipógena)	Calcopirita	$CuFeS_2$	34.60
	Bornita	Cu_5FeS_4	63.30
	Energita	Cu_3AsS_4	48.40
	Tenanita	$Cu_{12}As_4S_{13}$	51.60
	Tetrahedrita	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	45.80

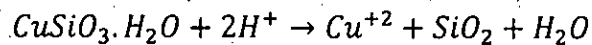
Fuente: Domic M, Hidrometalurgia. 2001

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. Las especies más comunes se pueden agrupar en 5 categorías según su cinética relativa: muy rápida, rápida, moderada, lenta y muy lenta. (tabla N° 4.2)



Las velocidades relativas de disolución, cinética de lixiviación de las distintas componentes de minerales de cobre están directamente relacionadas con el número de electrones que se necesita remover para hacer soluble en cada una de las especies. La velocidad de reacción en gran medida está determinada por la activadora de energía o fuerza. (tabla N° 4.2)

En la práctica industrial, en la lixiviación de los minerales oxidados de cobre, la fuerza o energía activadora es proporcionada por la existencia y la cantidad disponible de iones de hidrógeno presentes en la solución lixivante, por ejemplo en la crisocola se tiene:



$$\Delta G_{\text{reacción}} = \Delta G^0 + RT \ln \text{Cu}^{+2} - 2RT \ln \text{H}^+$$

TABLA N° 4.2
VELOCIDADES RELATIVAS DE DISOLUCIÓN DE ALGUNAS ESPECIES
MINERALÓGICAS DE COBRE

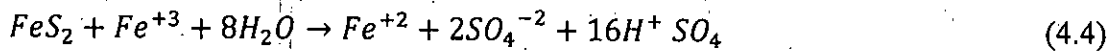
Cinética relativa o Velocidad	Tiempo de duración de proceso	Minerales de cobre
Muy rápido A temperatura ambiental	Segundos a minutos Disolución es completa	Carbonatos: Malaquita, azurita Sulfatos: Chalcantita, brochantita y antlerita Cloruros: Atacamita
Rápido Requiere mayor acidez	Horas Disolución completa	Oxidos cupricos: tenorita Silicatos: crisocola, dióptasa
Moderada Requiere oxidante	Días a semanas Disolución puede no ser completa	Cobre nativo, oxidos cuprosos: cuprita, delafosita Algunos silicatos y oxidos complejos con manganeso: neotocita
Lenta Requiere oxidante	Semana a meses Disolución puede ser completa	Sulfuros simples: calcosina, digenita, covelina
Muy lenta Requiere oxidante	Años Disolución es completa	Sulfuros complejos: bornita, calcopirita, energita, tetrahedrita

Fuente: Domic M. Hidrometalurgia 2001

El cambio de la energía libre de reacción está determinada solamente en función directa de $-2 \cdot \log [\text{H}^+]$, es decir 2 veces el pH, o sea la concentración del ácido disponible será determinante de la lixiviación de los minerales oxidados de cobre. Ya los valores de ΔG^0 y $[\text{Cu}^{+2}]$, son constantes.



En forma similar, en los minerales sulfurados la fuerza activadora es proporcionada por la presencia y concentración en la solución de lixiviación de "aceptadores de electrones" es decir de oxígeno disuelto o de ion férrico, como muestra la siguiente reacción:

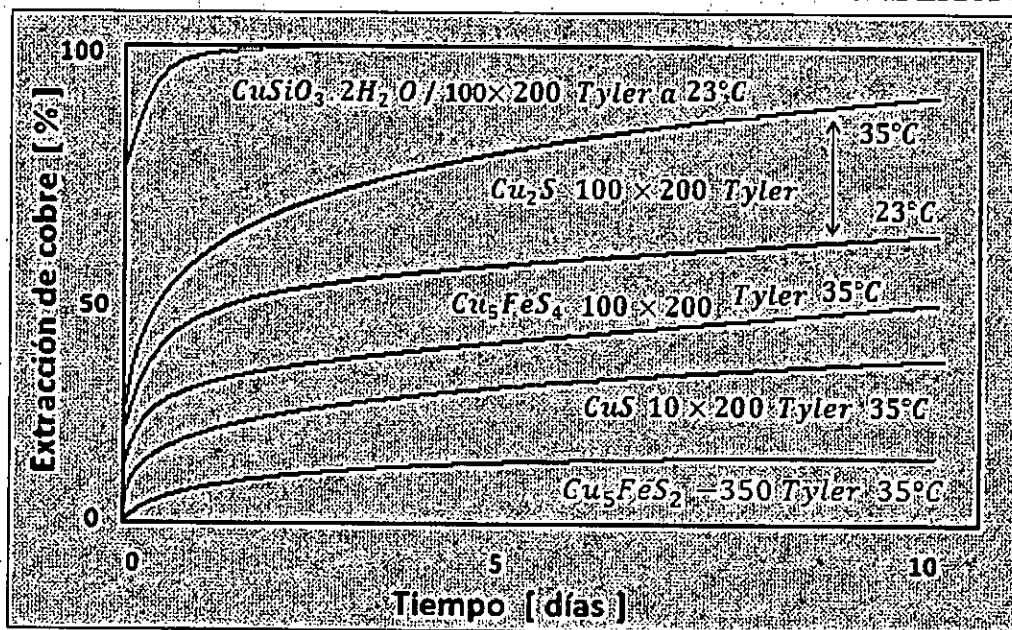


$$\ln K = \frac{[Fe^{+2}][SO_4^{-2}]^2[H^+]^{16}}{[Fe^{+3}]} \quad (4.5)$$

$$\Delta G_{reacción} = \Delta G^0 + RT\{\ln[Fe^{+2}] - 2\ln[SO_4^{-2}] + 16\ln[H^+] - \ln[Fe^{+3}]\} \quad (4.6)$$

La lixiviación depende por la concentración de $[H^+]$ y la presencia de $[Fe^{+3}]$ como aceptante de electrones, o sea la cinética depende de pH y el potencial redox (Eh) Grafica pH-Eh.

FIGURA N° 4.4
RECUPERACIÓN DE COBRE MEDIANTE DISOLUCIÓN ÁCIDA A PARTIR DE DIFERENTES MINERALES EN FUNCIÓN DE TIEMPO Y TEMPERATURA



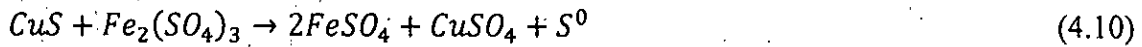
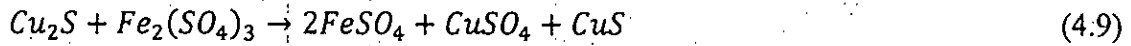
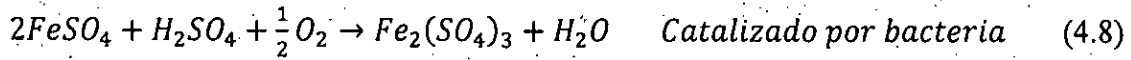
Fuente: Habasi F.A. Hidrometalurgia. 1999

En un caso práctico, la presencia de **pirita (FeS₂)** puede ser determinante para proveer el ácido requerido por un sistema de disolución determinado:



La reacción de la pirita promueve la disolución de otras especies, ya que, por un lado produce el ácido requerido para alcanzar un pH 1.5 a 2.0 y por otro proporciona el ion

ferroso a través de la acción de bacterias u otro oxidante y se oxida a ion férrico subiendo el potencial redox (Eh) del sistema.

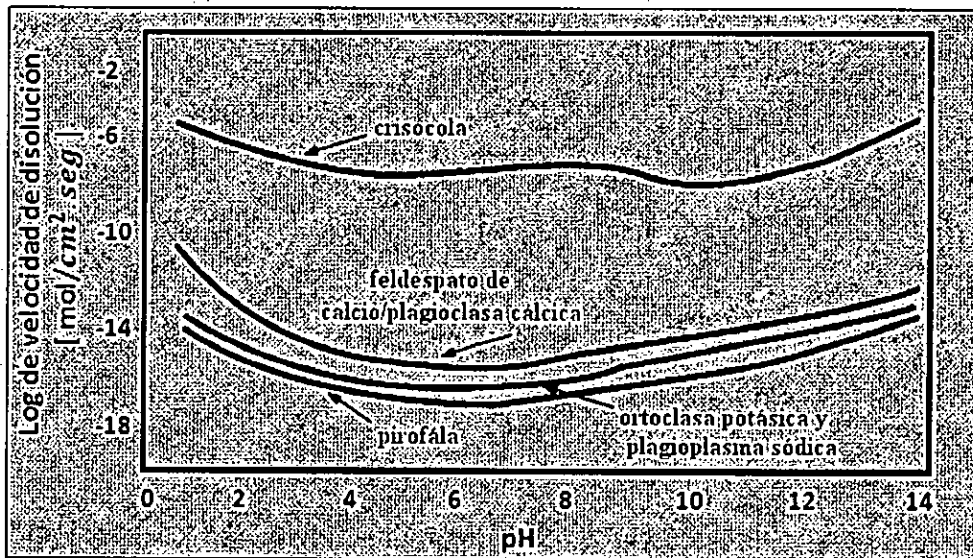


4.2.1. Influencia de la ganga en la lixiviación

Existe variedad de reacciones que ocurren en cada momento, entre la solución lixivante y la ganga que hospeda y recubre el mineral, antes de ser condicionado desde el exterior Eh-pH que son modificados en forma continua y progresiva hacia el mineral objetivo.

Existen variedad de reacciones que ocurren en cada momento, entre la solución lixivante y la ganga que hospeda y recubre el mineral, antes de ser condicionado desde el exterior Eh-pH que son modificados en forma continua y progresiva hacia el mineral objetivo.

FIGURA N° 4.5
SOLUBILIDAD DE ALGUNOS SILICATOS COMUNES VERSUS PH



Fuente: Habasi F.A. Hidrometalurgia. 1999

También puede detenerse por bloqueo el avance de reacción, por ejemplo al precipitar un producto de hidrólisis insoluble como la jarosita o la goetita que detiene el avance de la reacción.

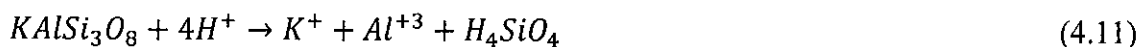
La reacción de las rocas en áreas extensas (macro ambientes), provoca la formación de "bolsones ciegos" a donde las soluciones no acceden.

Los fenómenos de **micro y macro ambiente** pueden ser relevantes en un proceso de lixiviación, cuya dependencia refleja en el resultado.

La ganga de los minerales de yacimientos porfíricos de cobre más de 95% están constituidos por especies silicatadas; en consecuencia su comportamiento en soluciones ácidas altera los resultados del proceso de lixiviación (ver tabla N° 4.3). La influencia de la ganga sobre el proceso de lixiviación de minerales de cobre puede manifestarse principalmente en el grado de consumo de ácido, cinética de disolución, y del grado de penetración de las partículas.

4.2.2. Influencia de la ganga en consumo de ácido

Una reacción de hidrólisis de ortoclasa, donde la disolución depende sólo de pH, aumenta la velocidad de disolución cuando disminuye el pH (Figura N° 4.5).

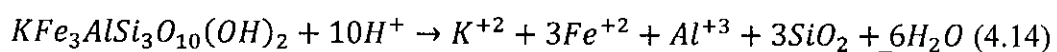
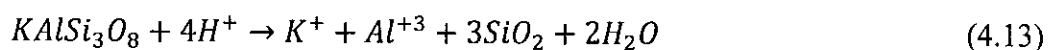


$$K_{reacc} = \frac{[K^+][Al^{+3}][H_4SiO_4]}{[H^+]^4} \quad (4.12)$$

4.2.3. Influencia de la ganga en la cinética de disolución

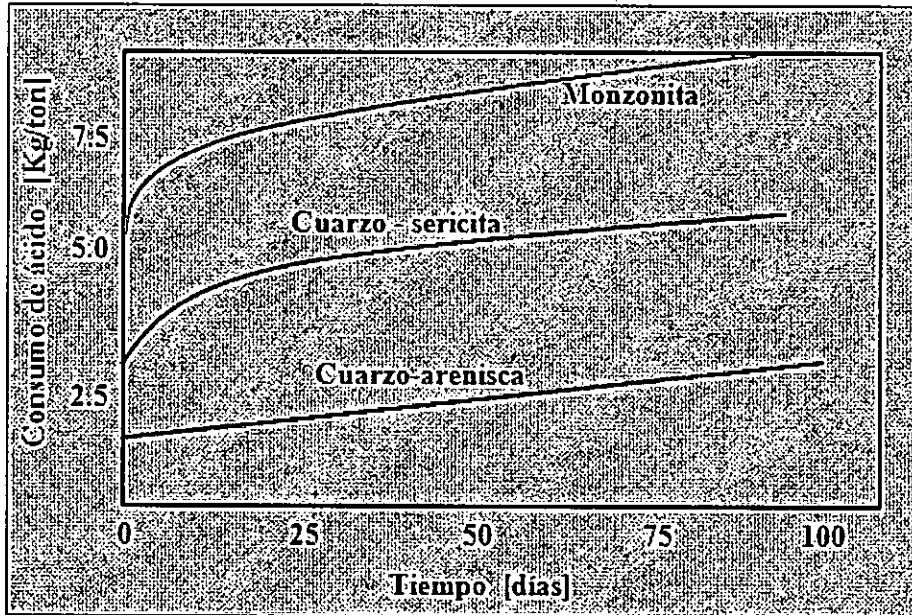
A medida que la ganga se torna más alterada aumenta su reactividad al ácido y puede seguir subiendo (Fig N° 8) y de acuerdo a su reactividad, se tiene:

- **Ganga altamente reactivo**, contiene minerales carbonatadas, calcita, dolomita y siderita, que reaccionan rápidamente con ácido, liberando un catión, agua y gas CO₂
- **Ganga moderadamente reactiva**, conformada principalmente por ortoclasa, biotita, albita y cuarzo, minerales que se disuelven por hidrólisis.



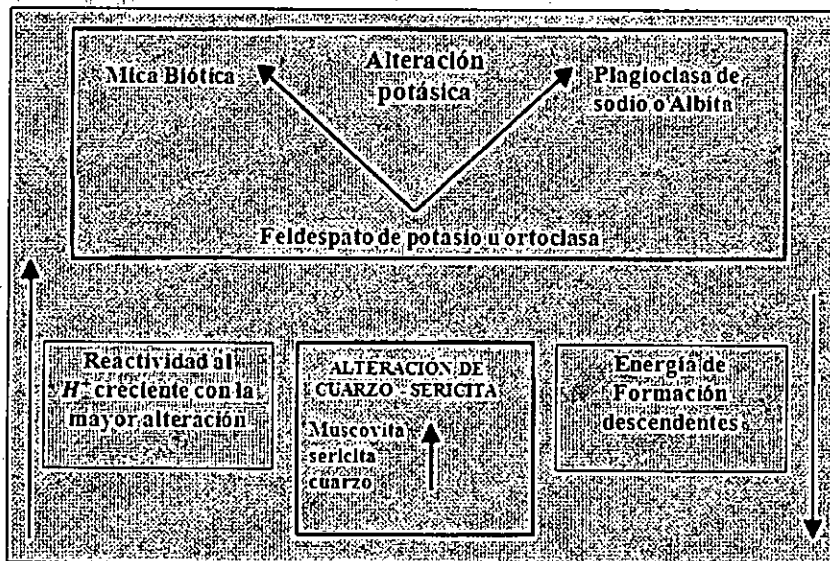
- Ganga no reactiva, las areniscas cuarcíferas son casi inertes a las soluciones de lixiviación y la cinética de disolución del cobre tiende a ser perfecta (fig. N°4. 9)

FIGURA N° 4.6
CONSUMO DE ÁCIDO POR LA PRESENCIA DE GANGA PARA TRES TIPOS DE MINERALES DE COBRE



Fuente: Habasi F.A. Hidrometalurgia. 1999

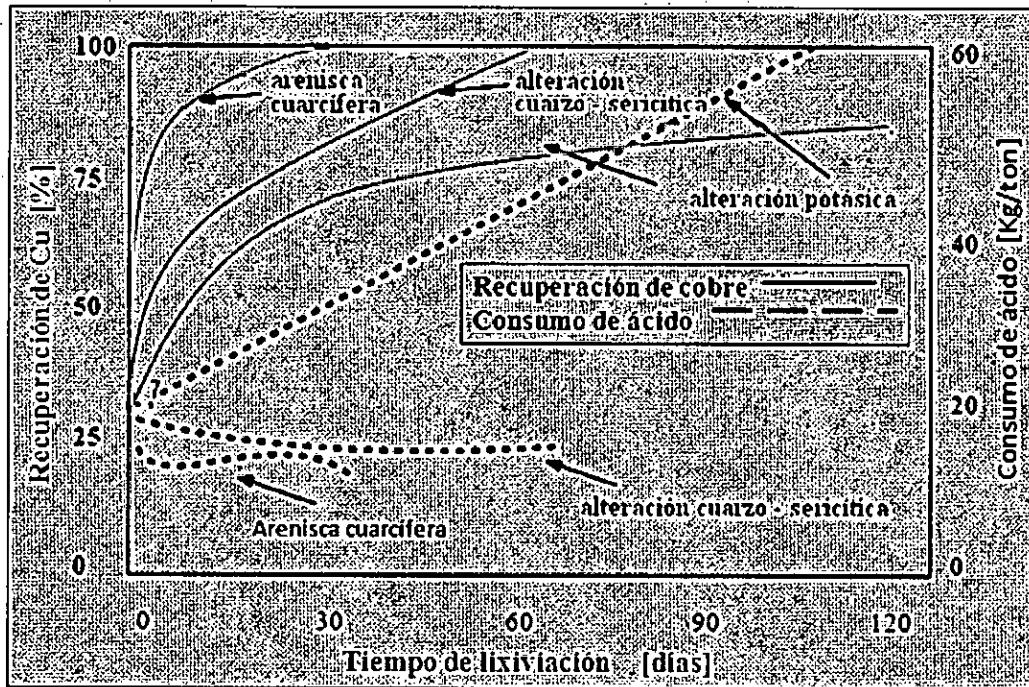
FIGURA N° 4.7
REACTIVIDAD AL ÁCIDO CRECIENTE EN FUNCIÓN DE LA MAYOR ALTERACIÓN DE LOS SILICATOS DE LA ROCA Y ENERGÍAS DE FORMACIÓN INVERSAMENTE PROPORCIONALES A ESA ALTERACIÓN



Fuente: Domic M, Hidrometalurgia. 200



FIGURA N° 4.8
RESULTADOS EXPERIMENTALES EN LA RECUPERACIÓN DE CU Y
CONSUMO DE ÁCIDO EN 3 MINERALES DE CRISOCOLA HOSPEDADOS EN
GANGAS: MODERADA, LEVE Y NO REACTIVA, RESPECTIVAMENTE



Fuente: Habasi F.A. Hidrometalurgia. 1999

4.2.4. Influencia de la ganga en el grado de penetración en las partículas.

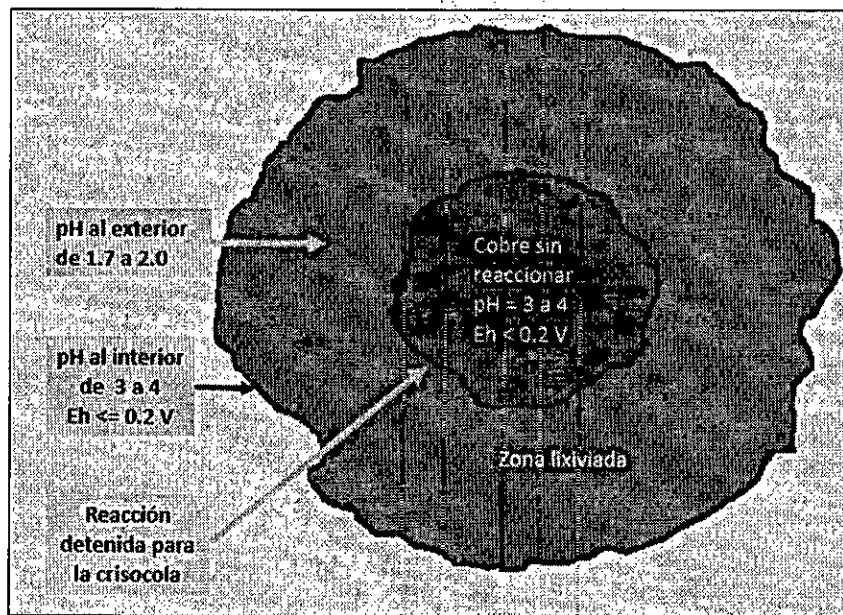
La lixiviación a nivel macroscópico, por ejemplo a lo largo de la altura de una columna de mineral, existe una importante influencia de la ganga en la recuperación. (Fig. N° 4.8)

4.3. Oxidación del hierro en la disolución de minerales sulfurados

La oxidación de los minerales sulfurados ocurre a través de uno de los siguientes mecanismos:

1. La disolución de sulfuros, representado por la pirita, por acción directa del oxígeno.
2. La disolución de sulfuros representado por la pirita, por acción de iones férrico disueltos en solución por hidrólisis, seguida de la oxidación de ion ferroso.
3. A través de la acción catalizadora de las bacterias, que catalizan los iones ferroso a férrico

FIGURA N° 4.9
LIXIVIACIÓN DE UNA PARTICULA DE GANGA DE ALTERACIÓN POTÁSICA
Y COBRE EN CRISOCOLA



Fuente: Chia A.J. y Chia A. L. Hidrometalurgia. 2003

TABLA N° 4.3
ALGUNAS ESPECIES MINERALES DE SILICATOS, PRESENTES EN LA
GANGA DE LOS YACIMIENTOS DE COBRE PORFÍDICO

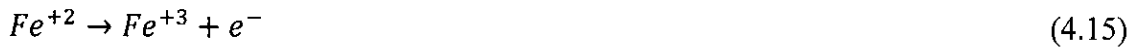
Minerales	Composicion de silicatos
Cuarzo	SiO_2
Ortoclasa	$KAlSi_3O_8$ feld. potásico
Plagioclasa sódica	$NaAlSi_3O_8$ albita
Plagioclasa cálcica	$CaAl_2Si_2O_8$ anortita
Biotita	$KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$
Clorita	$Mg_5(AlFe)(AlSi_4)O_{10}(OH)_8$
Sericita	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)$
Montmorillonita	$(MgCaFe)(AlMgFe)_4(SiAl)_8O_{20}(OH)_4 \cdot nH_2O$
Vermiculita	$(MgCa)(AlMgFe)_6(AlSi)_8O_{20}(OH)_4 \cdot 8H_2O$
Caolinita	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_6$
Pirofilita	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
Homblanda	$Ca(MgFe)_3Si_4O_{12}$
Actinolita	$Ca(MgFe)_3(SiO_3)_3$
Moscovita	$K_2Al_2(Si_6Al_2O_{20})(OH)$

Fuente; Domic M. Hidrometalurgia. 2001

4.4. Acción de hierro en la lixiviación natural

4.4.1. Comportamiento químico

La química del hierro en la lixiviación con soluciones ácidas, donde el Eh es determinante a través de la reacción:

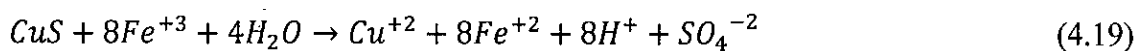
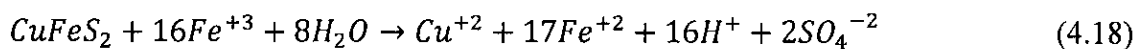


$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} \quad (4.16)$$

$$E_h = 0.76 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{+3}]}{[Fe^{+2}]} \quad (4.17)$$

Con una pequeña variación de concentraciones de ion férrico y ferroso se produce una fuerte variación del potencial de la solución que los contiene.

La presencia del ion Fe^{+3} es fundamental como oxidante para la disolución de los sulfuros y de los óxidos reducidos (cuprita, cobre nativo). Por ejemplo para la oxidación total de la calcopirita y la covelina se tiene:

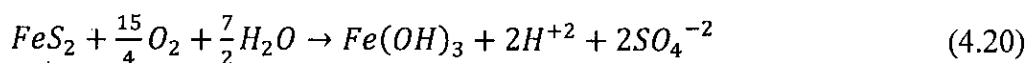


Los yacimientos porfíricos de cobre sulfurado contienen entre 2 a 6% de hierro. En los yacimientos no muy oxidados, el hierro está presente como ferroso, en:

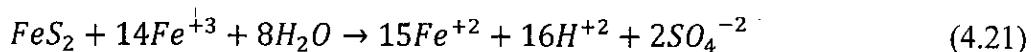
- Sulfuros: pirita, calcopirita, bornita.
- Óxidos: Magnetita ($FeO \cdot Fe_2O_3$).
- Silicatos en una variedad de compuestos (ganga)

4.4.2. Oxidación de hierro en la disolución de minerales sulfurados

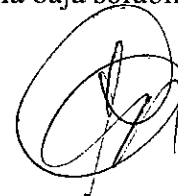
- a. La disolución de sulfuros, representados por la pirita, por la acción directa del oxígeno, de acuerdo a la reacción global:



- b. La disolución de sulfuros, representados por la pirita, por la acción de iones férricos disueltos en solución:

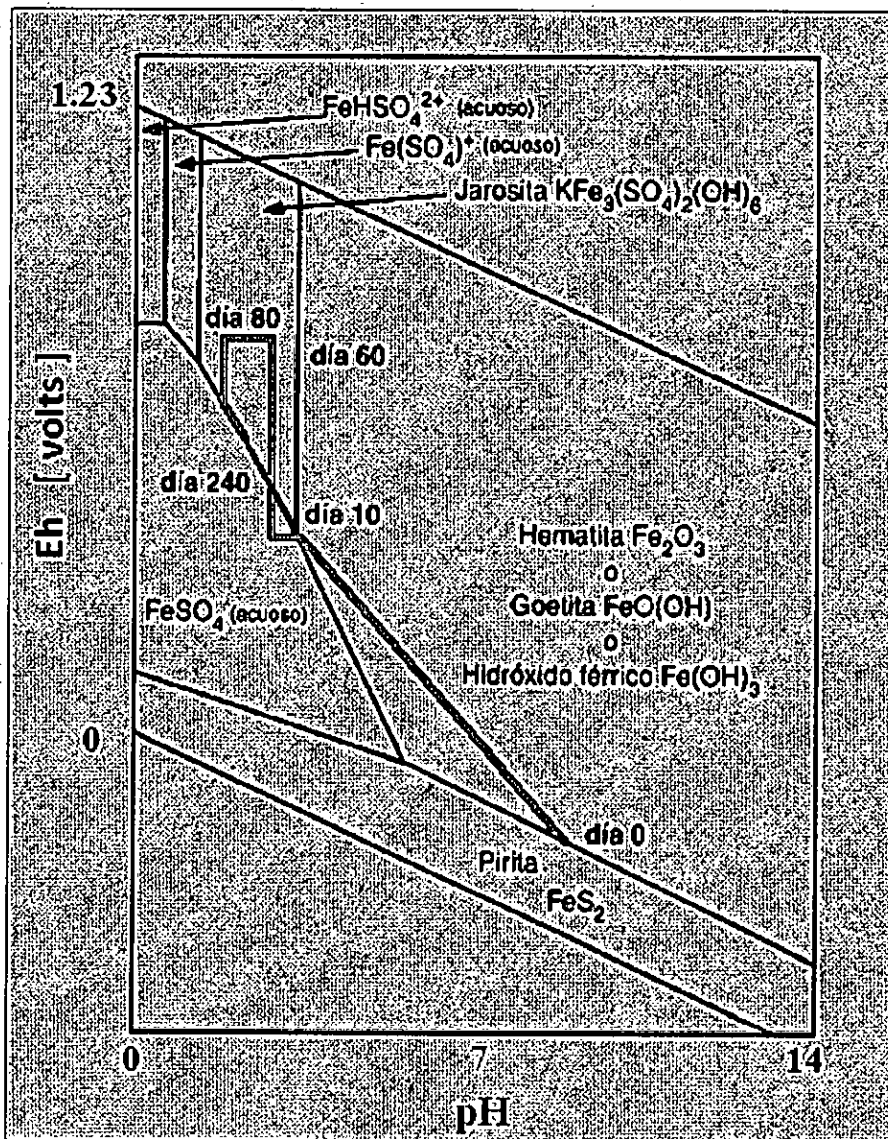


Experimentalmente se ha demostrado que el ion férrico disuelve los sulfuros entre 100 y 1,000 veces más rápido que el oxígeno, por la baja solubilidad del oxígeno en las soluciones.



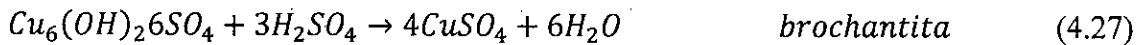
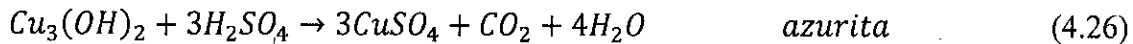
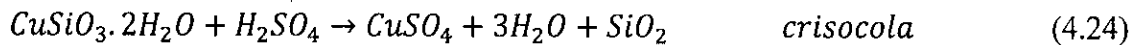
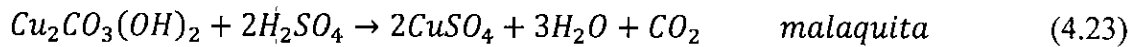
- c. Acción de las bacterias, que catalizan la oxidación de iones ferroso a férrico como las verdaderas, que puede ser en forma directa o por intercambio de electrones sobre el sulfuro. En términos de mediciones experimentales de velocidades de oxidación de iones ferroso catalizadas por las bacterias muestran valores entre 5×10^{-7} a 8.8×10^{-8} moles/m².s, 10 veces mayor que los medios abióticos.

FIGURA N° 4.10
EVOLUCIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA SOLUCIÓN DE LIXIVIACIÓN DEL SISTEMA FE-S-H₂O EN DIAGRAMA EH-PH, A MEDIDA QUE PROGRESA LA LIXIVIACIÓN DE UNA MUESTRA DE MINERALES SULFURADOS

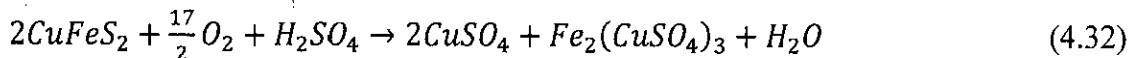
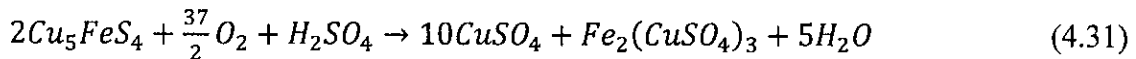
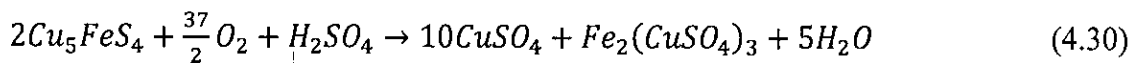
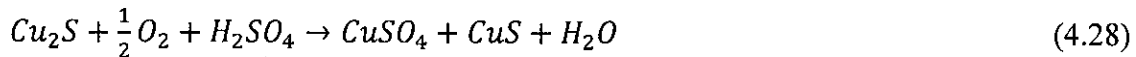


Fuente: Habasi F.A. Hidrometalurgia. 1999

Lixiviación de óxidos de cobre se lleva a cabo en condiciones ambientales, agregando sobre el mineral una solución acuosa de ácido sulfúrico, donde las posibles reacciones de algunos especies minerales oxidados de cobre son:



Reacciones de algunos sulfuros de mineral

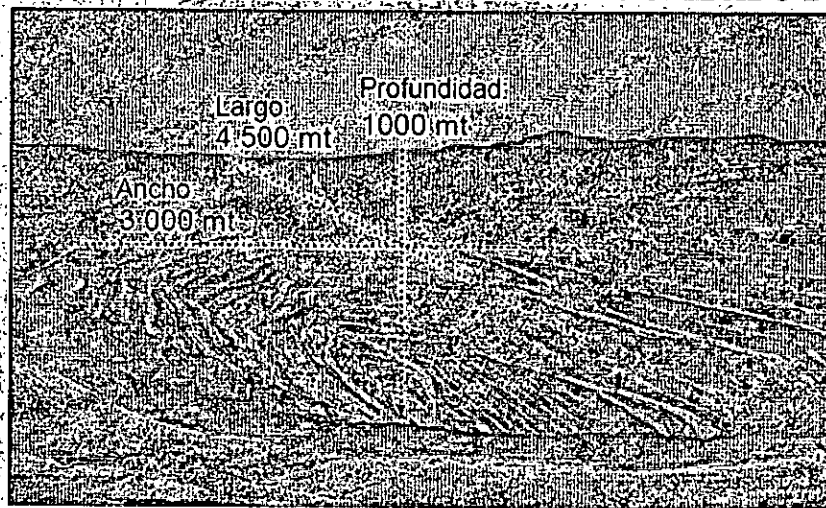


4.5. Métodos operativo de lixiviación

4.5.1. Fundamentos de operaciones de lixiviación.

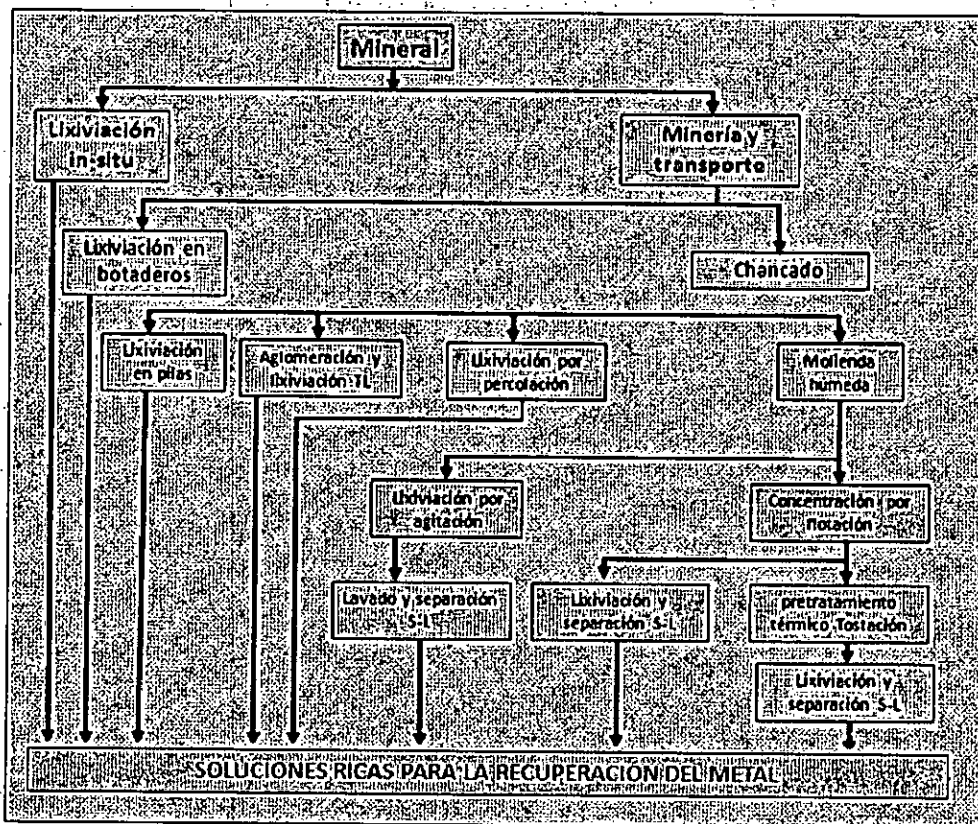
Siendo la lixiviación un proceso químico, que consiste en la transferencia de masa sólido-líquido mediante la disolución del contenido metálico del mineral, pasando a una fase líquido acuoso. La intervención del hombre sobre este proceso es para mejorar el rendimiento cinético, mediante la selección de factores relevantes que afectan los resultados óptimos que conducen a resultados beneficiosos; el factor tiempo es fundamental en la selección de un método de lixiviación, que implica un diseño adecuado para el proceso, en la figura (4.12), muestra las operaciones combinadas de la extracción de metales, por lixiviación, algunos sulfuros previa concentración por flotación seguida de una tostación oxidante se somete a una lixiviación ácida, como el caso de sulfuro de zinc (blenda y esfalerita), mediante oxidación térmica se obtiene el óxido de zinc.

FIGURA N° 4.11
 MINERÍA TIPO TAJO ABIERTO DE UN MINERAL OXIDADO DE COBRE



Minera La Escondida. Chile

FIGURA N° 4.12
 PROCESOS UNITARIOS ASOCIADOS A MÉTODOS DE LIXIVIACIÓN DE MINERALES Y CONCENTRADOS



Fuente: Domic M. Hidrometalurgia. 2001



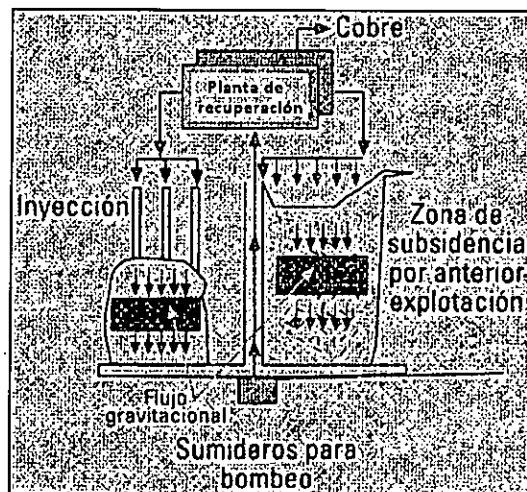
4.6. Métodos más usuales aplicados a la lixiviación de cobre

4.6.1. Lixiviación in-situ

Significa que la operación se lleva a cabo en el mismo sitio donde se encuentra el mineral, también puede operarse en los botaderos (minerales de baja ley acumulados durante muchos años de operación en un espacio adecuado). En algunos casos se realizan trabajos de rotura o fragmentación, perforación hasta alcanzar la napa freática donde se inyecta la solución lixivante, en otros casos se realizan canalizaciones para inundar la solución en forma gradual con pendiente apropiado. Este método es aplicado a minerales marginales de baja ley, los costos de operación son relativamente bajos, pero el tiempo de operación puede durar muchos meses o años, dependiendo mucho del área y el grado de porosidad del mineral; en la lixiviación in-situ existen algunas variaciones en la práctica operacional, como son:

- Lixiviación de flujo gravitacional, donde las soluciones se mueven por gravedad, esta operación se lleva a cabo sobre el nivel de la napa freática y previa fracturación o se requiere buena permeabilidad. (Figura N°4.13)
- Lixiviación por inyección forzada, aplicada a yacimientos donde el mineral con contenido metálico se encuentra por debajo del nivel de la napa freática de las aguas subterráneas, donde se inyectan soluciones lixiviantes a través de pozos inyectoros, similares a la explotación de petróleo, es común su uso en la explotación de sales muy solubles como el cloruro de sodio, la calcantita (sulfato de cobre). (Figura N°4.15)

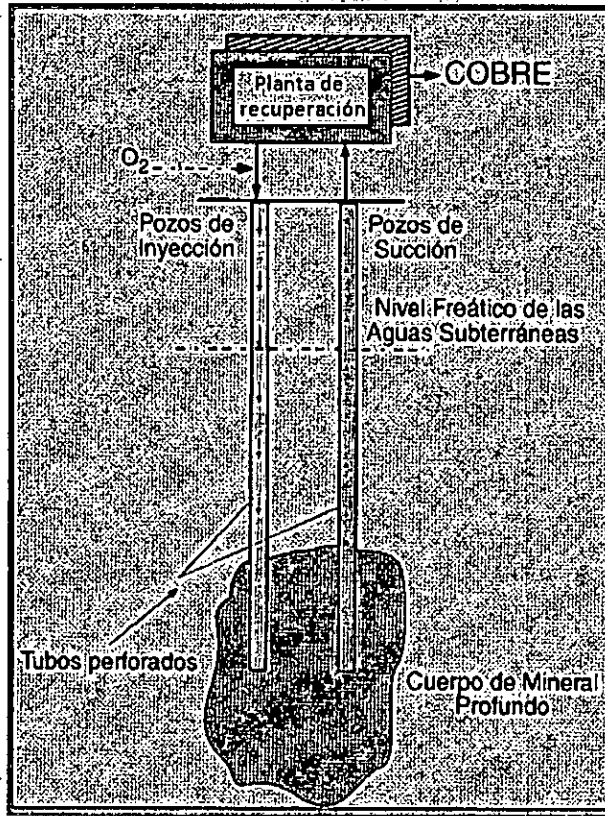
FIGURA N° 4.13
LIXIVIACIÓN IN-SITU GRAVITACIONAL



Fuente: Domic M. Hidrometalurgia 2001

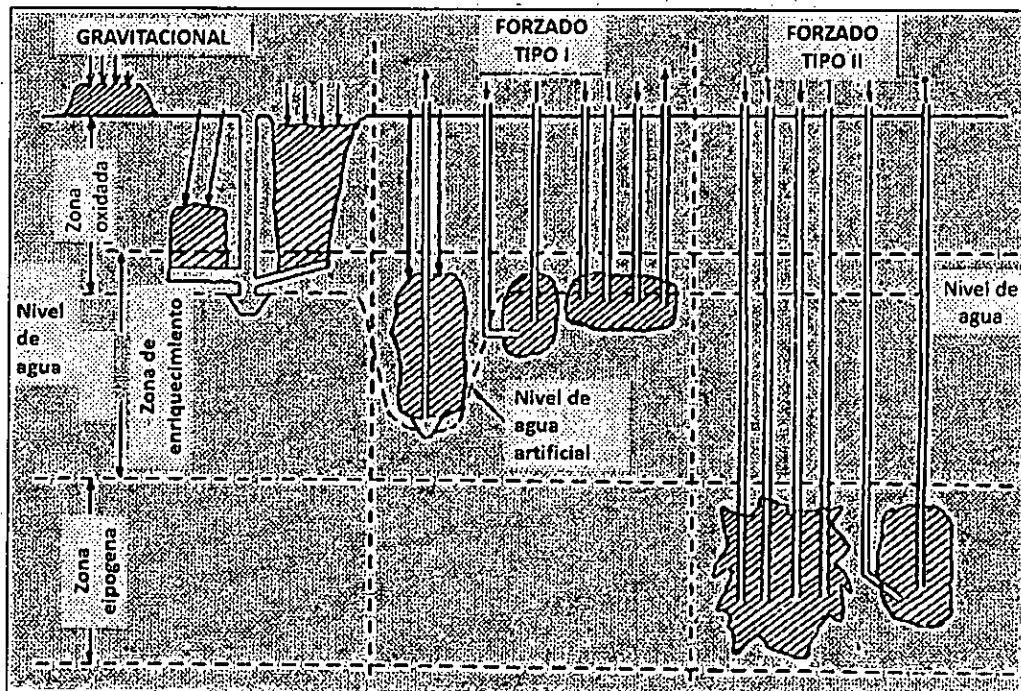


FIGURA N° 4.14
LIXIVIACIÓN IN-SITU FORZADA BAJO EL NIVEL FREÁTICO



Fuente: Domic M. Hidrometalurgia. 2001

FIGURA N° 4.15
OPERACIONES COMBINADAS



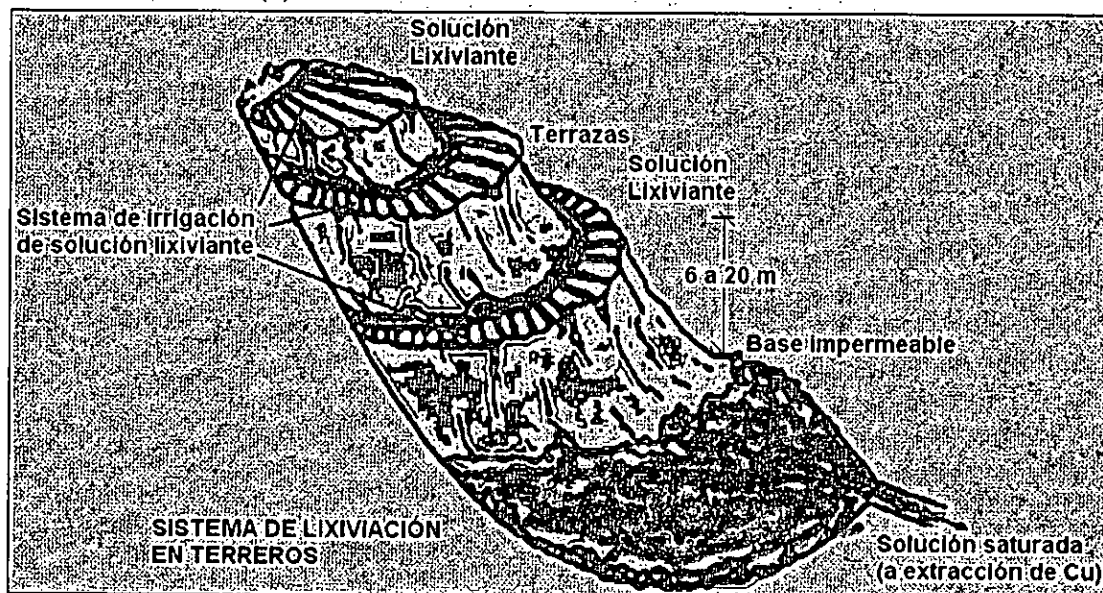
Fuente: Chia A. L. y Chia A. L. Hidrometalurgia. 2003

4.6.2. Lixiviación en terreros y botaderos

Se trata de operaciones en depósitos de minas abandonadas o de baja ley, pero que tiene justificación económica para su explotación, se construyen canales de regadío de solución y de cosecha, previo preparación del área minada, el tiempo de proceso puede durar 2 a 5 años aproximadamente, dependiendo de la porosidad y tipo de ganga que contenga, ver figuras (4.18 a) y (4.18 b), donde la solución lixivante se inunda desde la parte superior a toda la superficie preparada mediante canales de alimentación in-situ.

Mientras los botaderos son minerales marginales de baja ley acumulados durante muchos años de operación, que se prepara en forma similar a los terreros, se puede observar en las figuras (4.18), donde la alimentación de la solución lixivante se realiza desde un nivel superior, la solución ingresa al botadero en forma descendente y se acumula en la laguna de recolección de soluciones, desde la parte inferior se inyecta aire enriquecida con oxígeno, para ayudar la oxidación de sulfuros en presencia de bacterias, estas operaciones se realizan con una mínima inversión, no requiere mucho control, el gasto de solución lixivante dependerá del tipo de ganga y la permeabilidad del espacio de trabajo, asimismo el tiempo de duración del proceso.

FIGURA N° 4.16
(a) LIXIVIACIÓN TIPO TERREROS IN-SITU



Fuente: Chia A.L. y Chia A. J. Hidrometalurgia. 2003

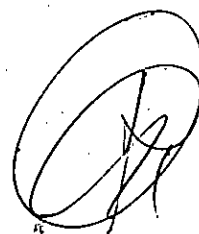
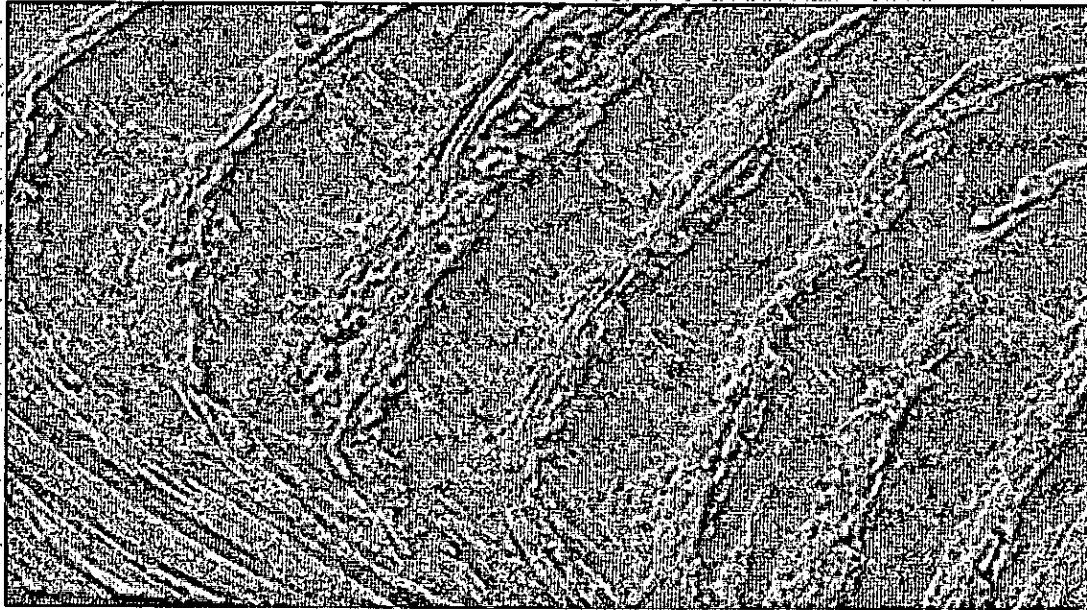
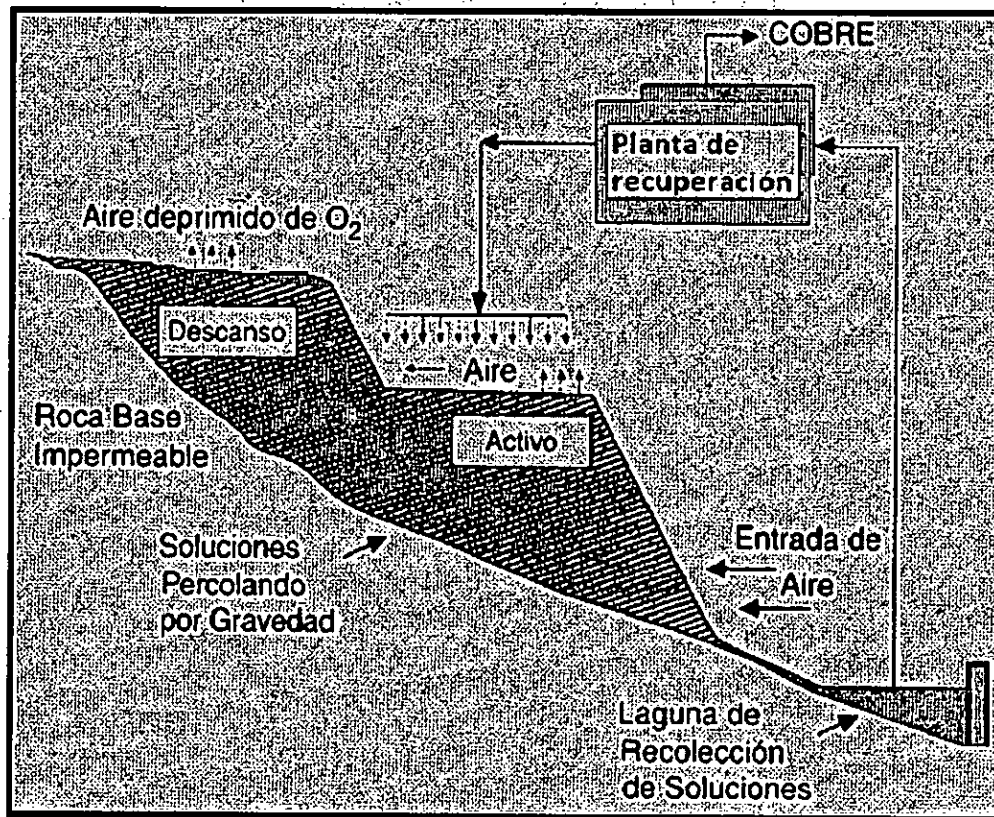


FIGURA N° 4.16
(b) SISTEMA DE LIXIVIACIÓN IN-SITU (TERREROS)



Fuente: Revista Mensual EJM. 2009

FIGURA N° 4.17
LIXIVIACIÓN EN BOTADEROS

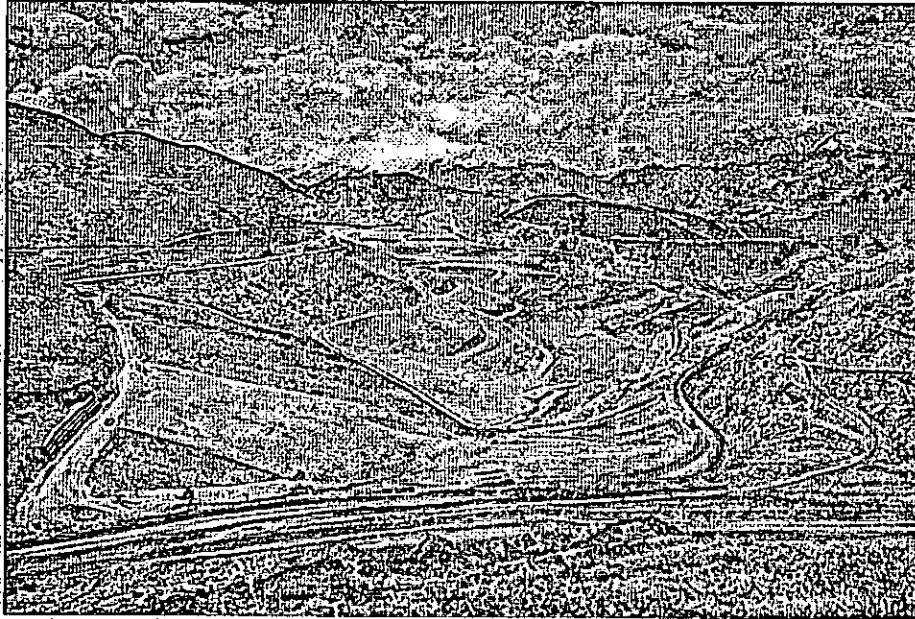


Fuente: Chia A. J. y Chia A. J. Hidrometalurgia. 2003



FIGURA N° 4.18

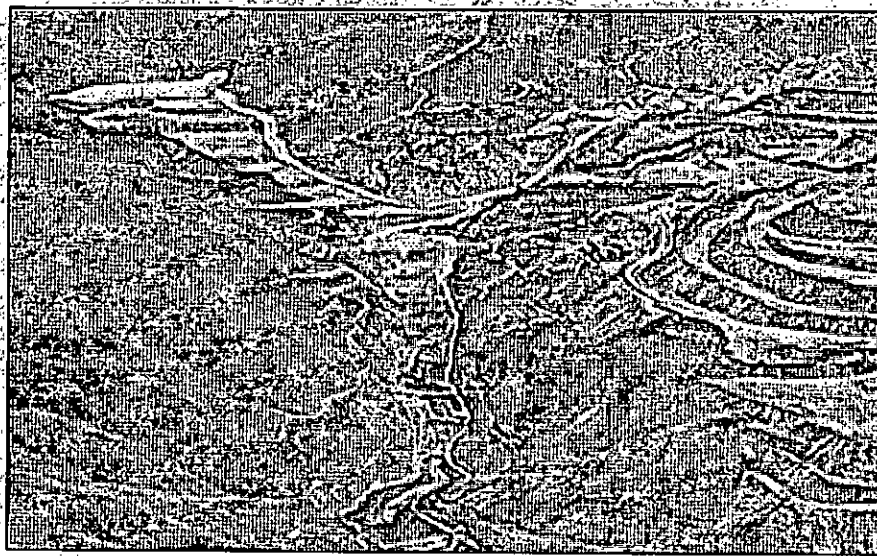
(a) COSECHA DE SOLUCIÓN LIXIVIADA DE IN-SITU



Fuente: Revista EJM. 2009

FIGURA N° 4.18

(b) COSECHA DE SOLUCIÓN LIXIVIADA DE IN-SITU



Fuente: Revista EJM. 2009

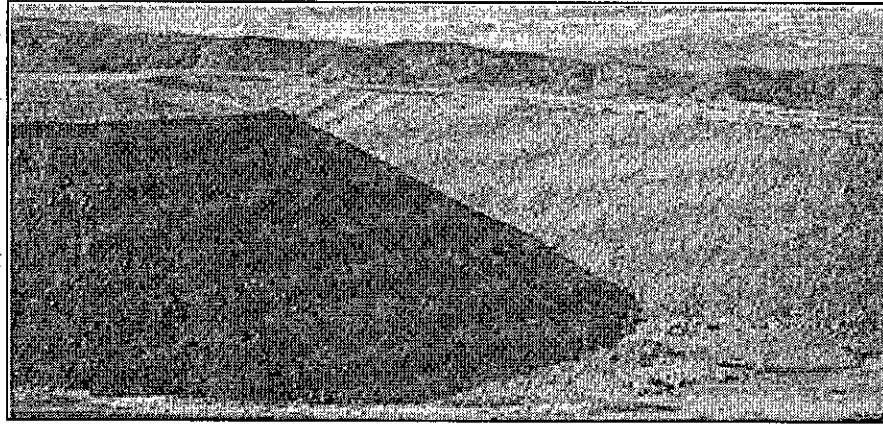
4.6.3. Lixiviación en pilas

Este método operacional es muy común tanto en tratamiento de cobre oxidado o combinado con sulfuros, también se usa en minerales con contenido metálico como el oro y plata, el apilamiento se realiza sobre superficies previamente preparados, para aquellos minerales con leyes moderados, y semi-porosos, por eso deben llevarse a una reducción de

A handwritten signature or set of initials, possibly 'R. J.', written in dark ink.

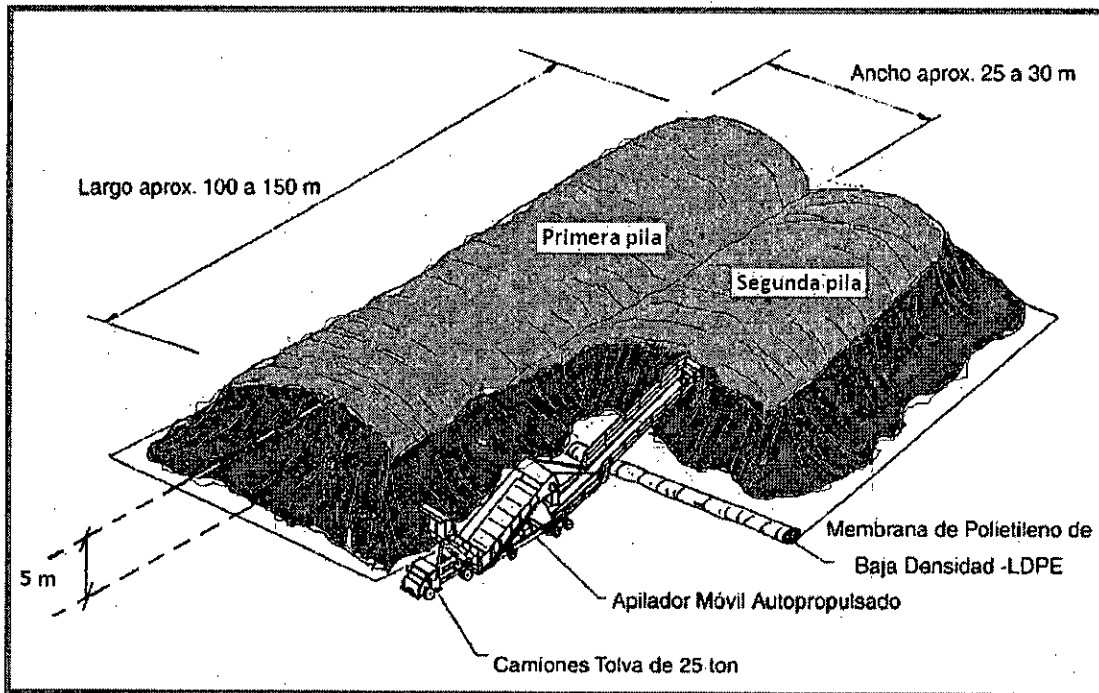
tamaño adecuado, del cual depende el tiempo de operación que pueden durar muchas horas o días, cada planta establece el diseño de las pilas de acuerdo al tipo y naturaleza del mineral.

FIGURA N° 4.19
MINERAL APILADO PARA LIXIVIACIÓN



Fuente: www.Google. 2016

FIGURA N° 4.20
ESQUEMA DE LIXIVIACIÓN EN PILA TIPO TL

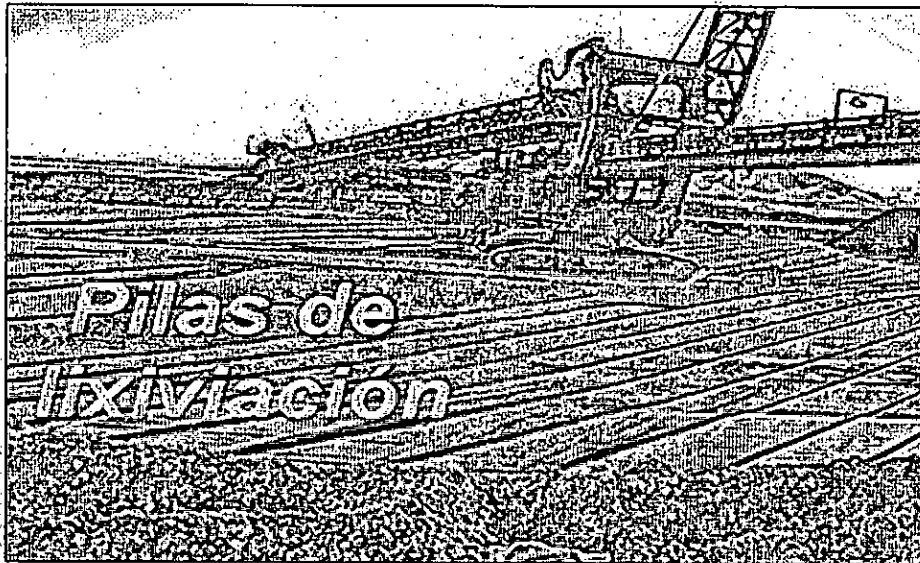


Fuente: Domic M. Hidrometalurgia. 2001

En muchos casos las pilas se preparan sobre geo-membranas para evitar pérdidas de soluciones lixiviadas, en todo caso siempre depende del estudio de costo-beneficio, sobre

el área apilada se instalan tuberías para la inundación o goteo de la solución lixivante, en el caso del oro es por goteo y cobre por aspersión o inundación.

FIGURA N° 4.21
(a) DISTRIBUCIÓN DE TUBERÍAS DE SOLUCIÓN LIXIVIANTE



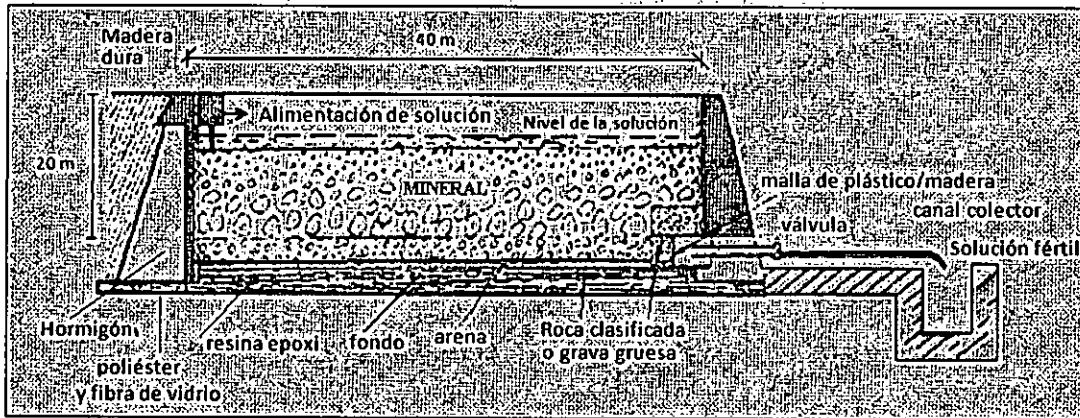
Fuente: [www. Google](http://www.Google). 2016

FIGURA N° 4.21
(b) LIXIVIACIÓN EN PILAS POR ASPERSIÓN



Fuente: [www. Google](http://www.Google). 2016

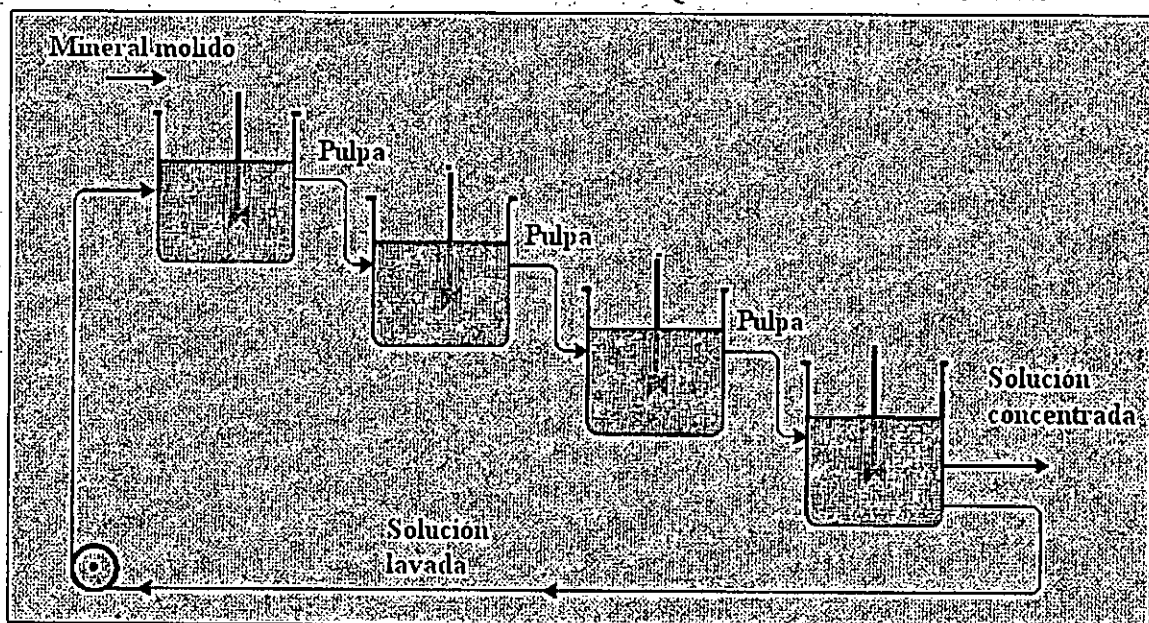
FIGURA N° 4.22
LIXIVIACIÓN EN BATEAS O VAT LEACHING POR PERCOLACIÓN



Fuente: Chia A.L. y Chia A. J. Hidrometalurgia. 2001

Este método es aplicado a minerales de leyes relativamente altas y poco porosos, por lo que la reducción de tamaño es hasta malla 10 Tyler, hasta 5 mm de diámetro, la operación puede durar de 48 hasta 72 horas, se obtienen buenas recuperaciones hasta 90 %, se construyen tanques de capacidades medianas hasta de 50 a 200 TM, para obtener buenos resultados no debe contener finos.

FIGURA N° 4.23
SISTEMA DE LIXIVIACIÓN EN TANQUE AGITADO EN SERIE



Fuente: Elaboración propia

Los finos que resultan en reducción de tamaños, especialmente por percolación o en pilas en este último en muchos casos se separan los finos, con contenido de metales o minerales valiosos, se someten a operaciones de agitación en tanques cuyo tiempo de duración del tratamiento varían desde 2 horas hasta 5 horas, uno de los factores es también la velocidad de agitación y el tipo de mineral, obviamente se obtienen buenas recuperaciones en cobre.

TABLA N° 4.4
RESUMEN DE ALGUNOS MÉTODOS MÁS USUALES DE LIXIVIACIÓN
Y COMPARACIÓN DE LOS MISMOS PARA MINERAL DE COBRE

Rangos de aplicación y resultado	Métodos de lixiviación			
	En botadero	En pilas	Percolación	Agitación
Ley de mineral	Baja ley	baja-media	media-alta	alta ley
Tonelaje	grande	gran a mediano	amplio rango	amplio rango
Inversión	minima	media	media-alta	alta
Granulometría	corrido de mina	Chancado grueso	Chancado medio	molienda humeda
Recuperación típica	40 a 50%	50 a 70%	70 a 80%	80 a 90%
Tiempo de operación	varios años	varios semanas	varios días	varios horas
Calidad de soluciones	diluidas 1 a 2 g/l de Cu	diluidas 1 a 6 g/l de Cu	concentradas 20 a 40 g/l de Cu	concentradas 5 a 20 g/l de Cu
Problemas principales en su aplicación	<ul style="list-style-type: none"> * Recuperación incompleta * Precipitación de Fe y Cu * canalizaciones * evaporación * pérdidas de soluciones * soluciones muy diluidas 	<ul style="list-style-type: none"> * Recuperación incompleta * requiere de grandes áreas * canalizaciones * reprecipitaciones * evaporación 	<ul style="list-style-type: none"> * bloqueo por finos * requiere mas inversión * manejo de materiales * Necesidad de mayor control en la planta 	<ul style="list-style-type: none"> * molienda fina * lavado en contracorriente * tanque de relaves * inversión muy alta * control automatizado

Fuente: Domic M. Hidrometalurgia. 2001

4.7. Lixiviación bacteriana de minerales sulfurados

Las agua ácidas vinculados con minerales de cobre y fierro, que surgen de algunos lugares, causan algunos problemas ambientales, especialmente de los botaderos de minas de cobre. En 1947 se logra explicar algunos fenómenos relacionados con aguas ácidas, al descubrir la existencia de bacterias microscópicas, responsables de la oxidación de las especies sulfuradas residuales en dichos materiales de botaderos.

4.7.1. Acción de las bacterias sobre los sulfuros

La disolución de metales poco solubles en otros medios, se pueden lograr por acción bacteriana, pueden realizarse en dos formas:

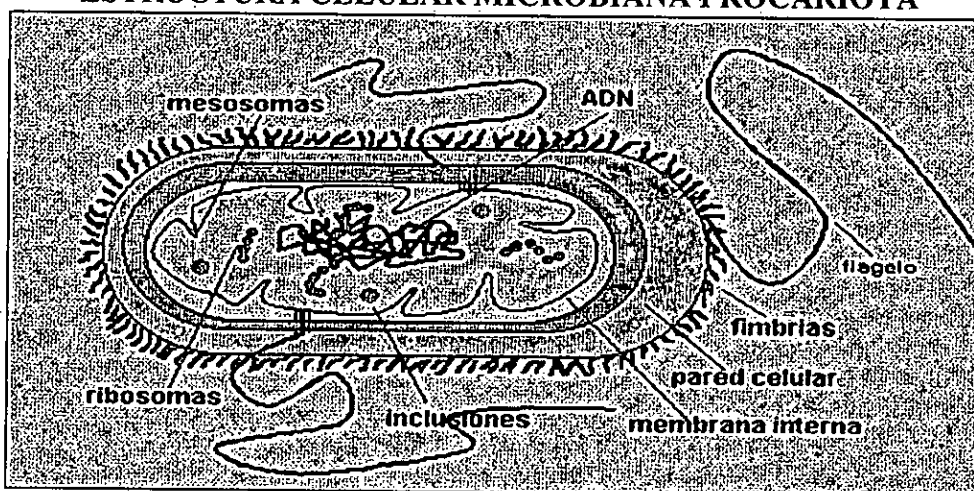
- **Directamente** por el metabolismo del propio microorganismo.
- **Indirectamente** por algún producto de su metabolismo.

La oxidación de sulfuros industrialmente se ha alcanzado por el *Thiobacillus ferrooxidans* (TF) y el *Thiobacillus thiooxidans* (TT), la presencia de estas bacterias es común en aguas de minas, existen otras cepas bacterianas provenientes de aguas termales sulfuradas que operan a 60 a 80°C.

Las bacterias son organismos unicelulares, tamaños orden de 0.001 mm (1 micron), se denominan genéricamente como procariotes, constituidos por elementos subcelulares:

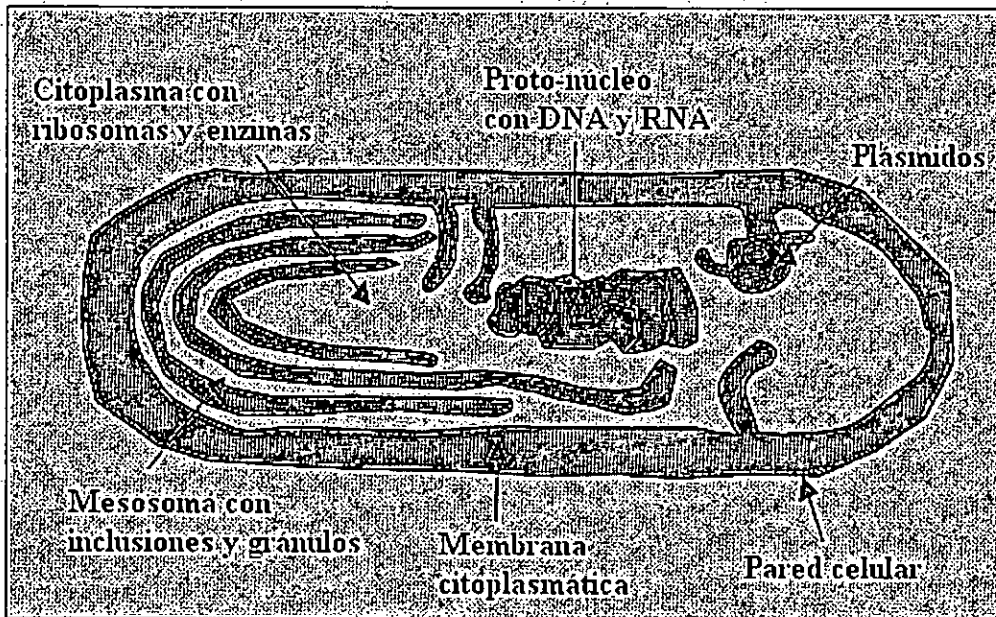
- Pared celular, material envolvente polimérica, membrana protectora.
- Membrana citoplasmática, barrera que envuelve el citoplasma, el cual contiene capacidades metabólicas y genéticas del microorganismo, contiene lípidos, fosfolípidos y proteínas; controla transporte de sustancias hacia adentro.
- Citoplasma se encuentra los mesosomas membranas que cumplen función respiratoria (a veces).

FIGURA N° 4.24
ESTRUCTURA CELULAR MICROBIANA PROCARIOTA



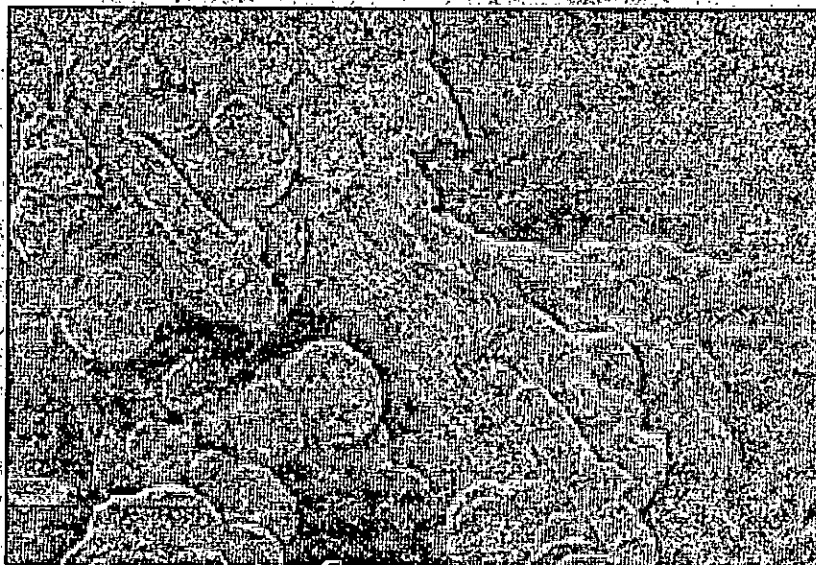
Fuente: Domic M. Hidrometalurgia, 2001

FIGURA N° 4.25
ESTRUCTURA CELULAR DE UNA BACTERIA THIOBACILLUS



Fuente: Domic M. Hidrometalurgia 2001

FIGURA N° 4.26
THIOBACILLUS FERROOXIDANS



Fuente: www.Google. 2017

4.7.2. Clasificación de bacterias.

Las bacterias se pueden clasificar en general de la siguiente manera:

- **Autotróficas**, capaces de sintetizar todos sus nutrientes, como proteínas, lípidos y carbohidratos a partir del dióxido de carbono.

- **Heterotróficas**, requieren de carbohidratos como la glucosa para formar sus propios nutrientes.
- **Mixotróficas**, tienen la habilidad de formar sus propios nutrientes a partir del dióxido de carbono y de los carbohidratos.

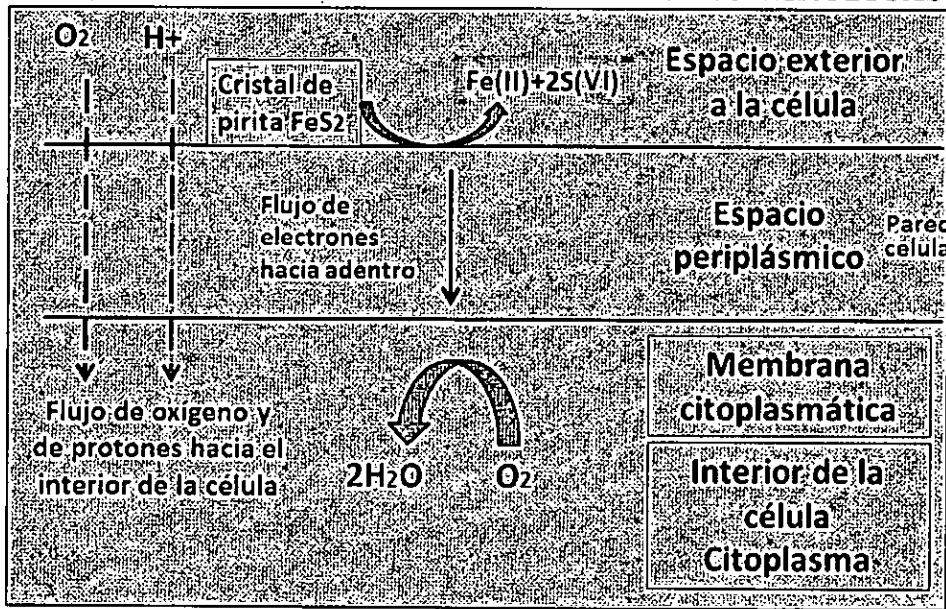
Según su forma de respiración

- **Aeróbicas**, requieren de oxígeno para su respiración.
- **Anaeróbicas**, se desarrollan sin oxígeno.
- **Facultativas**, se desarrollan con o sin oxígeno.

4.7.3. Las bacterias que intervienen en los procesos de lixiviación.

En su mayoría son **autotróficas y aeróbicas**; son capaces de catalizar reacciones de oxidación en sustancias inorgánicas, se denominan **quimiosintéticas** tienen la facilidad de obtener la energía necesaria para desarrollar su metabolismo energético a partir de la oxidación de compuestos inorgánicos, es decir a partir del intercambio de electrones, en oxidación de sulfuros metálicos, en la oxidación del ion ferroso o azufre elemental.

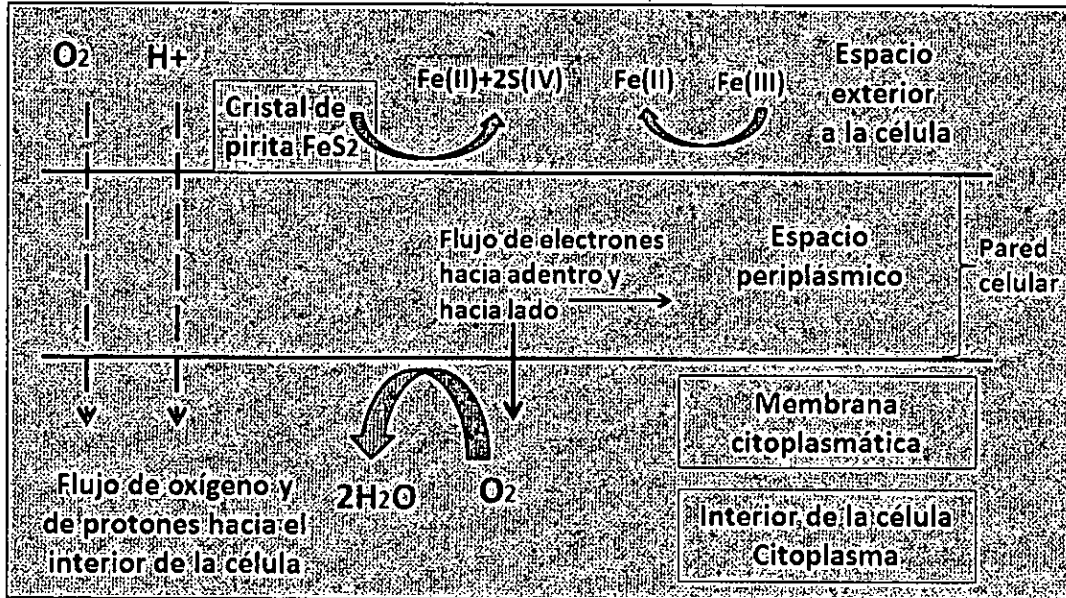
FIGURA N° 4.27
ESQUEMA DE OXIDACIÓN CATALIZADA POR LA BACTERIA
DE UN CRISTAL DE PIRITA EN CONDICIONES AERÓBICAS



Fuente: Habashi F.A. Hidrometalurgia. 1999

Las bacterias acidófilas, son capaces de vivir en ambientes ácidos, nativas de algunos yacimientos mineros, algunos de estas bacterias encontradas en aguas ácidas de mina son autótrofos.

FIGURA N° 4.28
ESQUEMA DE OXIDACIÓN CATALIZADA POR LA BACTERIA DE UN CRISTAL DE PIRITA EN CONDICIONES AERÓBICAS Y ANAERÓBICAS



Fuente: Habashi F.A. Hidrometalurgia. 1999

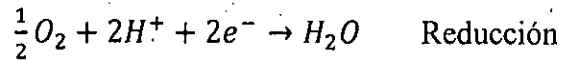
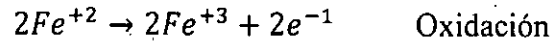
Las bacterias que tienen afinidad con los minerales sulfurados, actúan aproximadamente en tres rangos de temperatura. Y de acuerdo a ello se clasifican en:

- **Mesófilas** (25 a 35°C), son los más habituales en lixiviaciones de cobre en pilas en condiciones ambientales, corresponden a Thiobacillus y Liptospirillum.
- **Moderadamente termófilas** (45 a 60°C), actúan en reacciones exotérmicas de sulfuros, se encuentran en aguas termales azufrosas, se usan en lixiviación de concentrados los sulfobacillus y Liptospirillum.
- **Extremadamente termófilas** (60 a 80°C), de aguas termales sulfurosas, son del género sulfobolus, Acidianus, Metallosphera y Sulfococcus, demuestran resultados exitosos en lixiviación de concentrados de sulfuros. (calcopirita y enargita)

4.7.4. Funciones de metabolismo energético de las bacterias.

Cumplen tres funciones básicas.

- Producen enlaces de alta energía, como la fosforilación, capaz de oxidar compuestos inorgánicos:

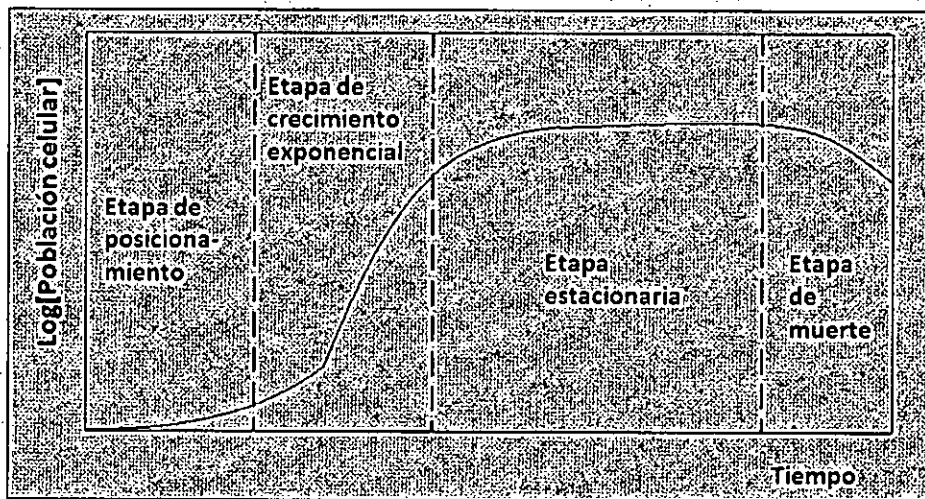


- Almacenar enlaces de fosfato de alta energía, como el adinin-trifosfato ATP.
- Utilizar los compuestos de alto poder energético (ATP) en las reacciones de biosíntesis, en procesos como el osmótico y en la fijación del dióxido de carbono.

El ciclo de vida de una colonia de bacterias inoculada en un cultivo adecuado se puede representar como en la siguiente figura:

FIGURA N° 4.29

FASES DE UN CICLO DE EXISTENCIA DE UNA COLONIA DE BACTERIA



Thiobacillus Ferrooxidans

Es una bacteria **mesófila** de importancia metalúrgica, es GRAM negativa (el método GRAM mediante tinción especial permite su reconocimiento) con LSP (lipo-polisacáridos), cuyas dimensiones 0.9 a 2.0 micrones de largo, 0.5 a 0.8 micrones de ancho, posee un flagelo polar, lo que le permite cierta movilidad direccionados en medios líquidos. La reproducción es por fisión binaria, crece en medios ácidos, donde existen iones ferrosos, azufre o minerales sulfurados formando cápsulas mucosa.

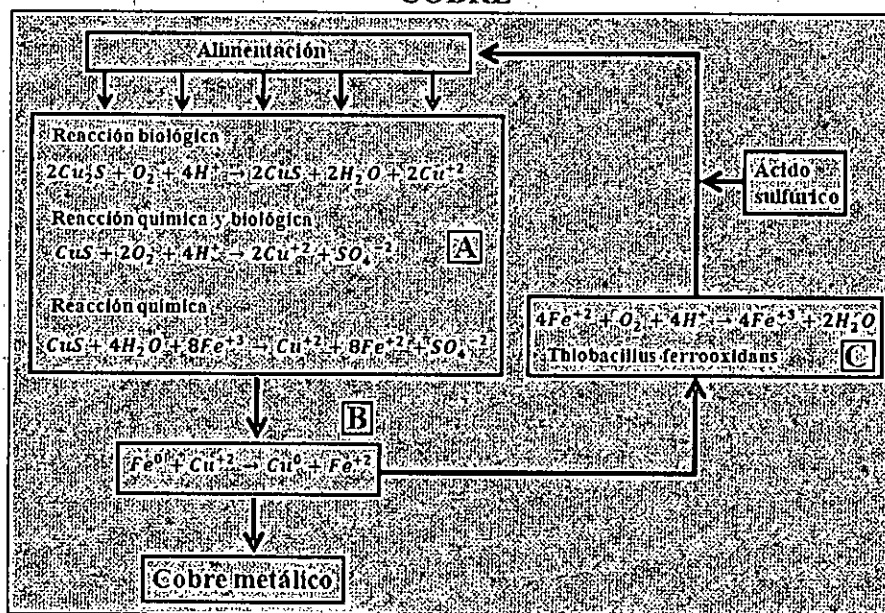
El *Thiobacillus Ferrooxidans*, es un quimiólito-autótrofo, que obtiene su energía a partir de la oxidación de sustancias inorgánicas reducidas, usa el CO₂ del aire disuelta en líquido como fuente de carbono y así realizar el proceso de biosíntesis.

Para obtener su energía utiliza:

- El azufre elemental, el anión tiosulfato (S₂O₃)⁻², los cristales de sulfuros, el nitrógeno, el CO₂ del aire, iones ferroso, los diferentes estados de oxidación de azufre.
- El rango de temperatura de crecimiento es 2 a 40°C, óptimo 30 a 35°C, experimentalmente la velocidad de crecimiento se reduce a la mitad por cada 6°C que disminuye la temperatura hasta -2°C.
- El *Thiobacillus Ferrooxidans*, el pH óptimo de crecimiento es 2.3.
- La aireación del mineral y de las soluciones, debe ser adecuada, de manera que no falte CO₂ para su metabolismo y el oxígeno disuelto para que se produzca las reacciones.

El factor de concentración de sales es importante en los bioprocesos de esta bacteria, por ejemplo el anión SO₄⁻² sobre 80 g/l inhibe fuertemente la solubilidad del oxígeno, lo que deprime el crecimiento de las bacterias. El oxígeno que asimilan las bacterias participa como receptor final de electrones formando agua.

FIGURA N° 4.30
PROCESO DE LIXIVIACIÓN BACTERIANA APLICADO A EXTRACCIÓN DE COBRE

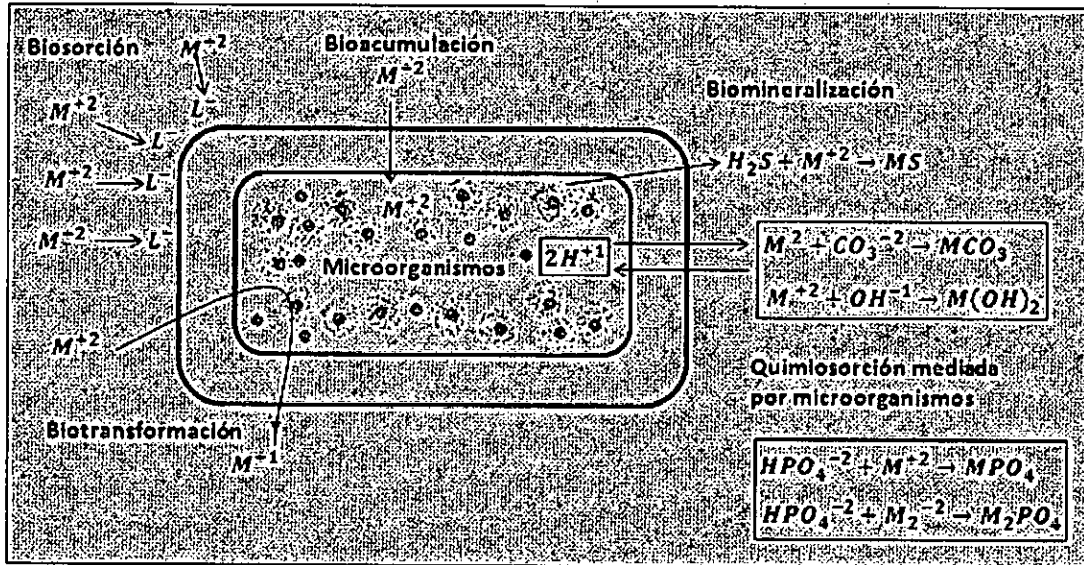


Fuente: Elaboración propia



En la figura N° 4.30, A: Solubilización del mineral, B: obtención de cobre metálico y C recuperación y recirculación del Fe⁺².

FIGURA N° 4.31
MECANISMO DE INTERACCIÓN ENTRE METALES PESADOS Y MICROORGANISMOS



Fuente: Habashi F.A. Hidrometalurgia. 1999

4.7.5. Lixiviación bacteriana de cobre

La disolución del cobre de los minerales (lixiviación) por la acción química de *Thiobacillus ferrooxidans* ocurriría a través de dos vías que se han denominado directa e indirecta.

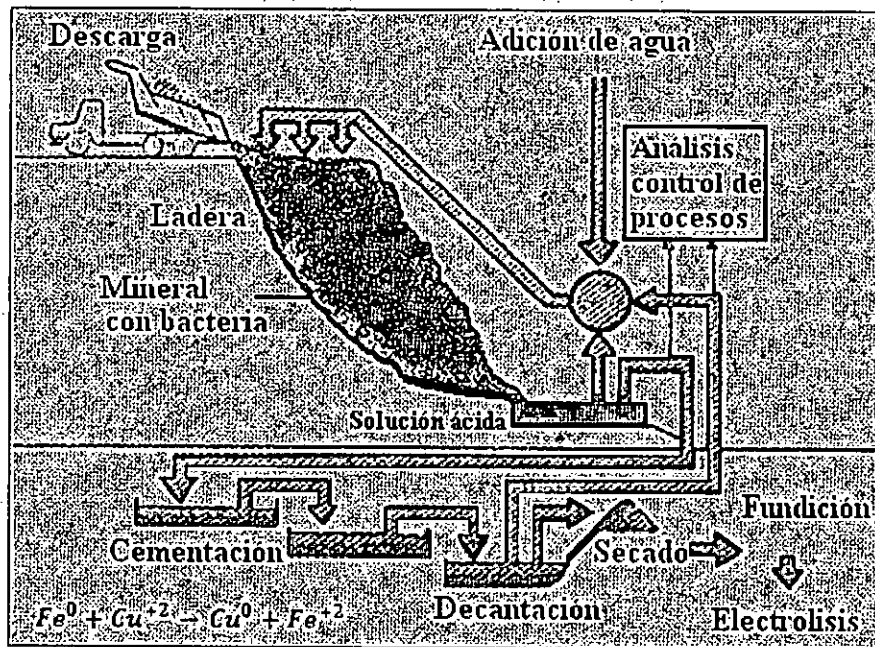
La lixiviación directa comprende el ataque enzimático por la bacteria sobre componentes del mineral que sean susceptibles de oxidación. El producto de oxidación es en general más soluble y es liberado al ambiente húmedo que rodea los fragmentos de mineral.

En la lixiviación indirecta (figura 4.31 y 4.32) por el contrario, el microorganismo no ataca la estructura molecular del mineral sino que genera iones férricos por oxidación de iones ferrosos solubles. El ion férrico es un potente agente oxidante que reacciona con el mineral de cobre generando Cu²⁺ soluble. Esta lixiviación indirecta puede no sólo ser utilizada en la metalurgia del cobre sino que también en la extracción de minerales de uranio UO₂, de estaño, de antimonio e incluso para disolver piritas que contienen oro.

El uso de **microorganismos** en lixiviación del cobre resulta especialmente ventajosa en la explotación de minerales de baja ley.

Figura N° 4.32

LIXIVIACIÓN BACTERIANA DE COBRE EN BOTADERO



Fuente: Astucuri V. Hidrometalurgia de cobre. 1985

CAPITULO V

OPERACIONES DE LIXIVIACION. DE METALES

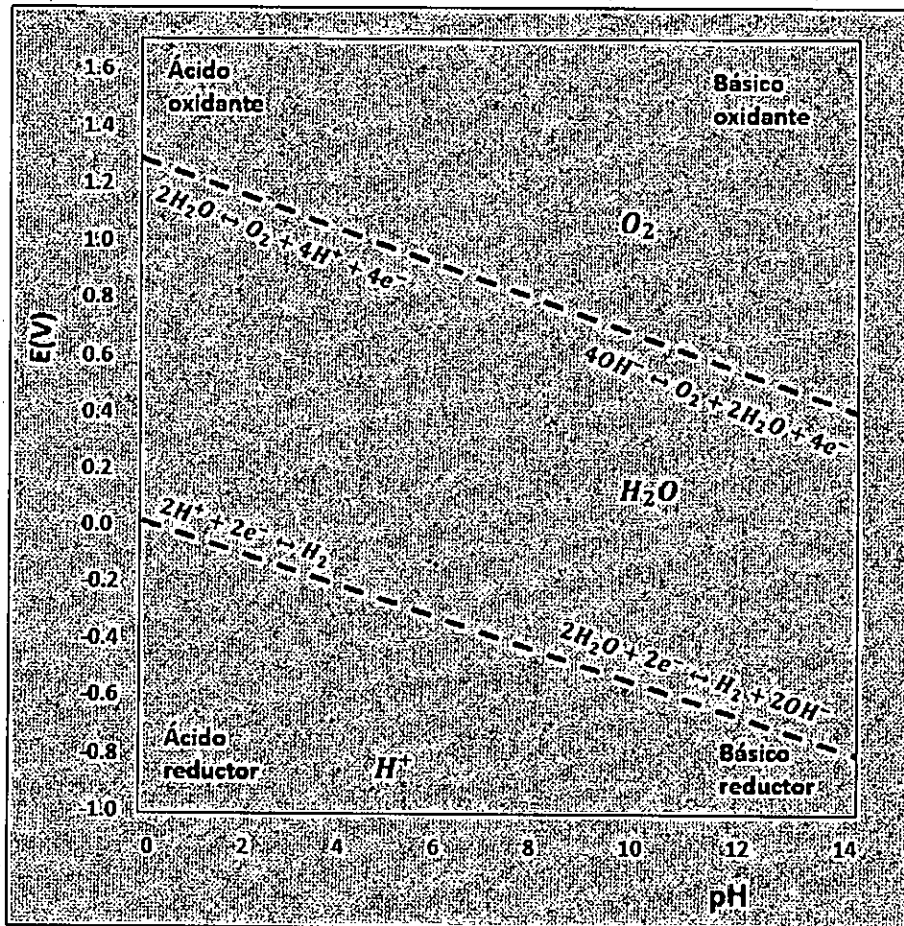
5.1. Lixiviación de algunos metales.

La lixiviación trata de la química de disoluciones de sustancias sólidas, este proceso se realiza en medio ácido o alcalino, lo que depende de la naturaleza de sustancia a lixiviar o el grado de oxidación que presentan éstas, como el óxido de cobre.

Es posible realizar este proceso con sustancias metálicas, bajo ciertas condiciones especiales de presión, temperatura y con la intervención de otros elementos como el oxígeno, lo que indica que la solubilidad del oxígeno en la solución es relevante para una operación óptima, un caso típico es la lixiviación alcalina del oro metálico.

FIGURA N° 5.1.

DIAGRAMA EH-PH DE LA ESTABILIDAD TERMODINÁMICA DE AGUA



Fuente: Astucuri V. Hidrometalurgia de cobre. 1986

Puesto que se está considerando el equilibrio termodinámico de especies en solución acuosa, es relevante incluir (Figura N° 5.1) en los diagramas Eh - pH los límites de estabilidad del agua.

5.2. Fundamentos de lixiviación de oro

5.2.1. Mineralogía del oro

En la naturaleza el oro se presenta asociado en diferentes formas con otros minerales y en algunos casos como oro libre, dependiendo de su procedencia y formación geológica.

En los minerales el oro generalmente se encuentra como oro libre (nativo) o como aleaciones de oro-plata, telururos o diseminados como una solución sólida en sulfuros; en la mayoría de los casos estas fases pueden existir como inclusiones en minerales tales como: piritas auríferas, arsenopiritas, calcopirita, estibina. El oro en estado nativo mayormente son de procedencia aluvial o llamados placeres, como en el Perú en los ríos de Madre de Dios se encuentran en forma de "charpas".

5.2.2. Comportamiento químico de oro en medio acuoso

El oro no se oxida a temperatura de ambiente, es insoluble en ácidos sulfúrico, nítrico, clorhídrico, pero soluble en agua regia, soluciones que contienen bromo, soluciones de tiocianato (SCN^-), tiourea [$SC(NH_2)_2$] y tiosulfato ($S_2O_3^{-2}$).

El cianuro de sodio, potasio y calcio disuelven el oro en presencia del oxígeno, formando complejos de cianuro aúrico $KAu(CN)_2$, es ésta en la que se basa la cianuración de oro, asimismo el tiourea disuelve el oro en medio ácido; también es recuperable el oro en contacto con mercurio formando amalgama.

La oxidación de oro en medio acuoso (cuadro No 5.1) para pasar a un complejo auroso y aúrico en presencia de un ligante, depende de la fuerza del agente oxidante y de los valores relativos de potenciales para valencia I y III. La estabilidad de los complejos Au^{+1} y Au^{+3} tiende a disminuir la electronegatividad del ligante que está cediendo electrones. Asimismo estos iones forman compuestos estables en el orden:

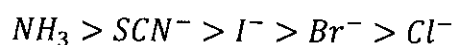


TABLA N° 5.1
POTENCIALES ESTÁNDAR DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN DE ORO EN
DIFERENTES SOLUCIONES ACUOSAS

Ligante		E (auroso) (volts)	E (áurico) (volts)
H_2O	agua	+1.7	+1.4
Cl^-	cloruro	+1.15	+1.4
Br^-	bromuro	+0.98	+1.00
I^-	yoduro	+0.56	+0.86
SCN^-	tiocianato	+0.67	+0.57
NH_3	amoniaco	+0.563	+0.64
$SC(NH_2)_2$	tiourea	+0.38	+0.325
$SeC(NH_2)_2$	selenourea	+0.20	--
CN^-	cianuro	+0.61	--

Fuente: Ortega A. K. Tesis Cianuración de oro.2009

En la tabla No 5.2 presenta las constantes de equilibrio para varios compuestos de oro, que muestran la estabilidad de cada uno de ellos para el ion +1 y +3 que corresponden a diversos complejos en los que puede solubilizarse, cuyos valores deben relacionarse con la configuración de electrones preferida por el ligante que participa en el complejo, como cianuro, tiourea, tiocianato y tiosulfato son los preferentes (con ligantes débiles).

TABLA N° 5.2
CONSTANTE DE EQUILIBRIO (K), PARA ALGUNOS COMPLEJOS DE
ORO +1 Y +3

Ligante		(+1) auroso	(+3) áurico
Cl^-	cloruro	10^9	10^{26}
Br^-	bromuro	10^{12}	10^{32}
I^-	yoduro	4×10^{19}	5×10^{47}
SCN^-	tiocianato	1.3×10^{17}	10^{42}
$S_2O_3^{-2}$	tiosulfato	5×28	----
$SC(NH_2)_2$	tiourea	2×10^{23}	---
CN^-	cianuro	2×10^{38}	10^{56}

Fuente: Ortega A. K. Tesis Cianuración de oro. 2009

5.2.3. Los sistemas de lixiviación con presencia de sólidos totales disueltos (TDS)

- Sistema cianuro bajo TDS, formado principalmente por: sodio, calcio, cianuro y silicio con muy pocas cantidades de metales de otros metales disueltos.
- Sistema de tiosulfato de amonio con muy alto TDS, constituido principalmente por sodio, amonio y tiosulfato con significativas concentraciones de cobre y níquel.
- Sistema tiourea con muy alto TDS, constituido por sulfato, tiourea y fierro, con significativas concentraciones de arsénico, aluminio, cobre, manganeso y zinc.
- Sistema bromo-bromuro de sodio con muy alto TDS, constituido principalmente por sulfatos, sodio, bromo y bromuro, con significativas concentraciones de aluminio, arsénico, fierro, manganeso níquel y zinc.
- Sistema hipoclorito-cloruro de sodio constituido principalmente por sodio y cloruro con significativas concentraciones de arsénico, níquel y zinc.

5.2.4. Lixiviación de oro y plata con cianuro

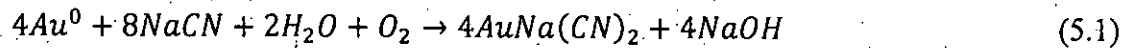
La química de recuperación de estos dos metales son similares con un sal de cianuro, debido a que éstos se encuentran acompañados entre sí en la naturaleza. La acción del cianuro en la disolución de oro en medio alcalino data de 1783 Carl Wilhelm (sueco), posteriormente presentado por alemán L. Elsner 1846, quien plantea la dependencia de oxígeno en la solubilidad en medio cianuro:



TABLA N° 5.3
COMPARACIÓN DE RESULTADOS EXPERIMENTALES DE UN MINERAL DE ORO CON ALGUNOS SISTEMAS LIXIVIANTES EN FUNCIÓN DE PH Y DE LOS SÓLIDOS TOTALES DISUELTOS (TDS)

Sistema	Dosis de reactivo [ppm]	pH	TDS [mg/l] En equilibrio
Cianuro	Cianuro 500	11	790
Tiosulfato	Tiosulfato de amonio 15,000	9	30,100
Tiourea	Tiourea 1,250 a 2,940	1.6	15,100
Bromuro	Bromuro de sodio 1,000 a 10,000	2.4	15,500
Hipoclorito	Hipoclorito de sodio 1,000 Cloruro de sodio 100,000	5.9	107,000

Fuente: Domic M. Hidrometalurgia. 2001



La recuperación de soluciones cianuradas de oro se realiza normalmente por precipitación con zinc metálico previa desaereación proceso "Merrill-Crowe", la termodinámica de este proceso se muestra en la figura N° 5.2 del diagrama Eh-pH.

- De este diagrama se desprende que el proceso de cianuración se realiza entre el pH 10 y 11.5
- Para la cianuración se requiere altas condiciones de operación.
- Para la precipitación con zinc, se realiza en un pH alcalino, donde el zinc se comporta como fuerte reductor.
- Para la disolución con agua regia y el tiourea las condiciones oxidantes se realiza en medio ácido pH 1.5 y 2.0 respectivamente.

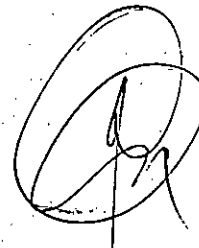
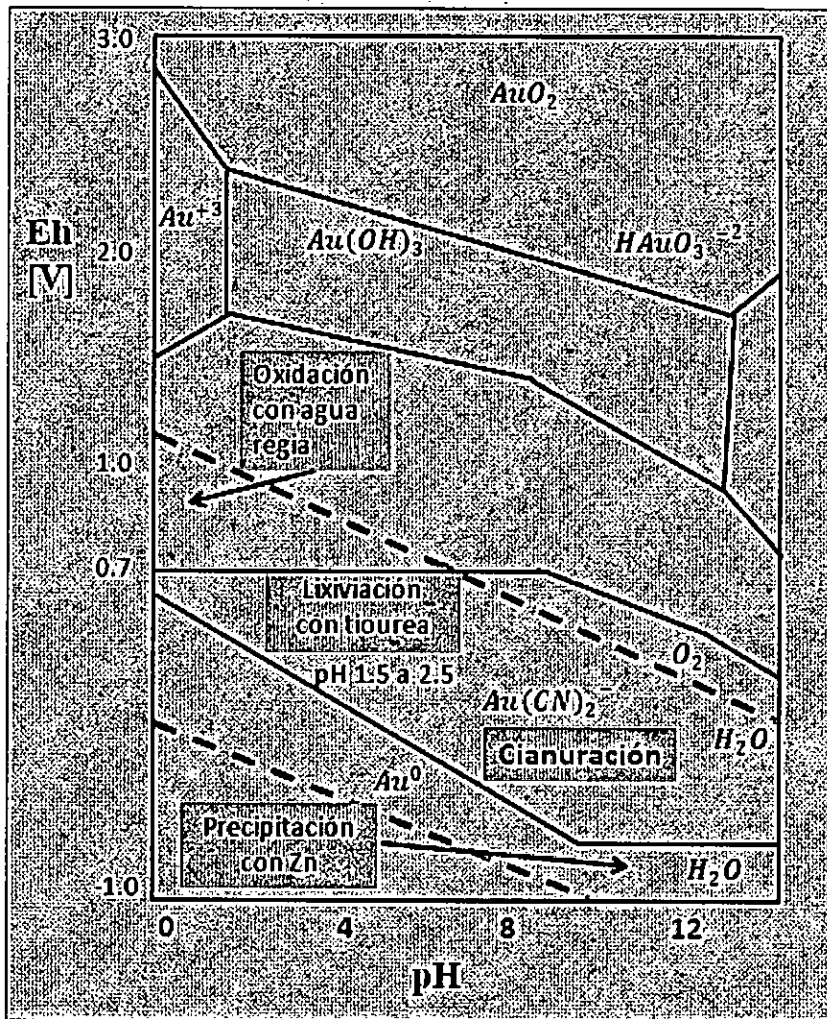


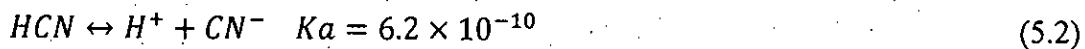
FIGURA N° 5.2
DIAGRAMA EH- PH



Fuente: Domic M. Hidrometalurgia. 2001

5.2.5. Acción química del cianuro en la lixiviación de oro

El cianuro de hidrógeno HCN o ácido cianhídrico, es un ácido débil en soluciones acuosas y su $pK_a = 9.31$ (coeficiente de disociación) a $25^\circ C$



Debido al valor alto de pK_a , las soluciones acuosas alcalinas de metales cianurados contienen una elevada concentración de iones hidroxilos y en la formación de complejos éstos compiten exitosamente por el metal:

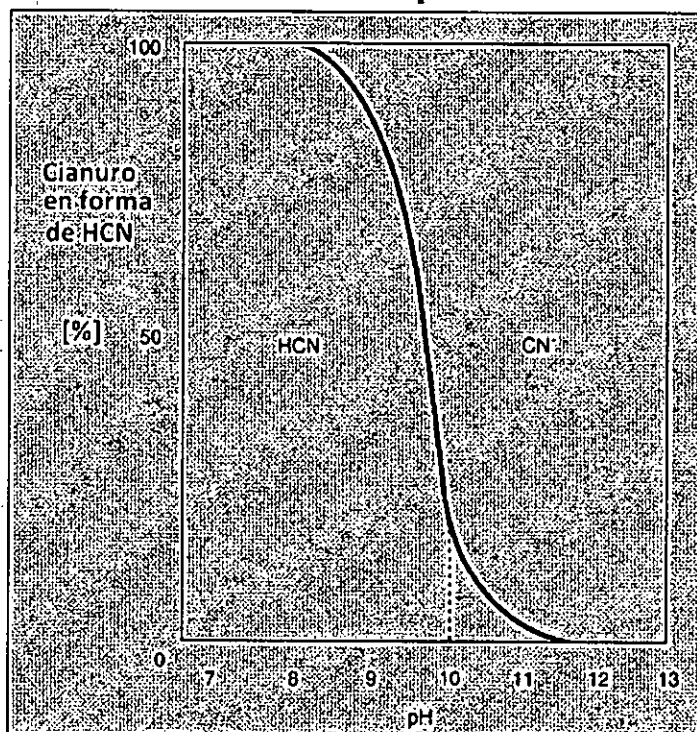


El ácido cianhídrico en solución acuosa es fácilmente oxidado a cianógeno en la forma:



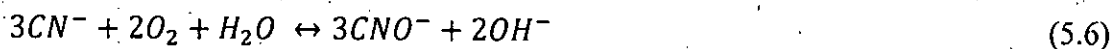
El análisis mostrado en la figura N° 5.3 es importante, debido a que el HCN tiene una presión de vapor 100 KPa a 26°C, o sea es volátil en condiciones ambientales, causando pérdida de cianuro en solución, con el consiguiente riesgo ambiental, por lo que requiere un control de operación sobre el pH 10.

**FIGURA N° 5.3.
DISOCIACIÓN DE HCN CON CN⁻ LIBRE
EN FUNCIÓN DE pH A 25°C**



Fuente: Domic M. Hidrometalurgia. 2001

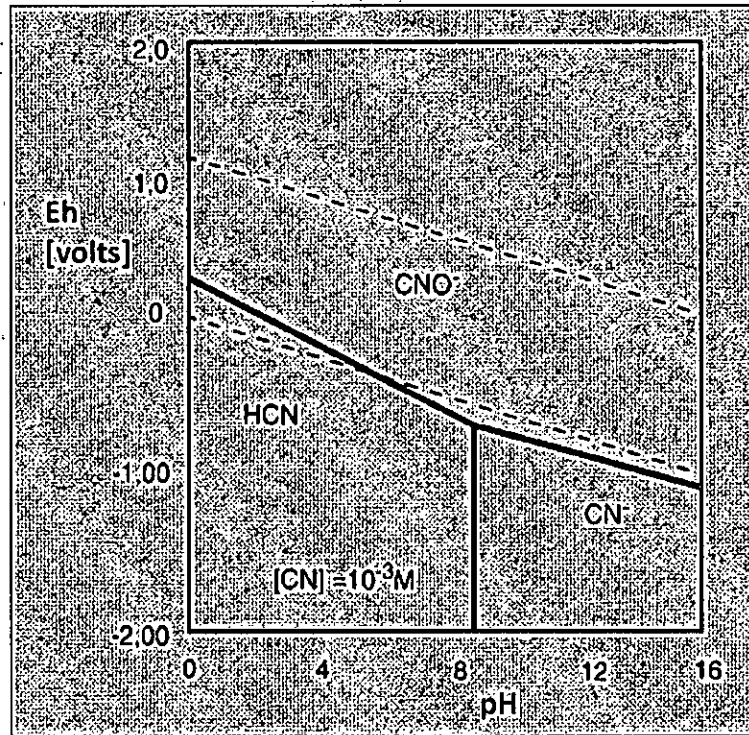
Tanto el HCN y el ion cianuro libre, en presencia de oxígeno bajo condiciones adecuadamente oxidantes, se oxidan a cianato (CNO⁻):



Termodinámicamente estas reacciones debieran ser estables, pero en la práctica esto no ocurre, para romper esto se requieren oxidantes poderosas como el ozono, peróxido de agua o ácido hipocloroso, las dos reacciones anteriores reducen el cianuro disponible, los cianatos no disuelven el oro.

Las reacciones (5.5) y (5.6) en condiciones simplemente aireadas son muy lentas, pueden acelerarse con la acción de luz ultravioleta, calor de bacterias, catalizadores como dióxido de titanio, óxido de zinc, lo que tiene importancia ambiental para destruir el cianuro.

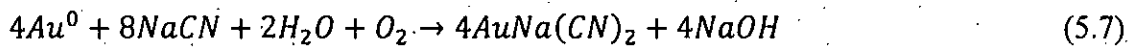
FIGURA N° 5.4.
DIAGRAMA EH-PH PARA EL SISTEMA CN-H₂O
A 25°C, CONCENTRACIÓN TOTAL DE CIANURO DE 0.001 MOLAR



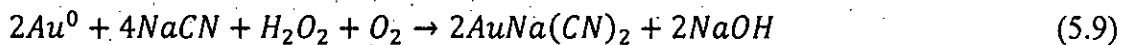
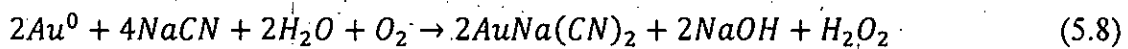
Fuente: Domic M. Hidrometalurgia. 2001

5.2.6. Mecanismos de disolución del oro en soluciones de cianuro

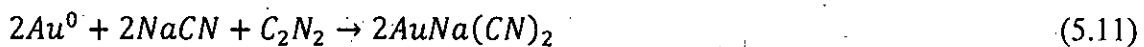
Se requiere conocer los mecanismos en soluciones aireadas de cianuro, para tener un control apropiado de cianuro y cal. Se sabe que el oxígeno es necesario para la disolución de oro en el proceso, de acuerdo a la reacción (5.7)



Sin embargo esta reacción ocurre en dos etapas (G. Bodlander 1896):

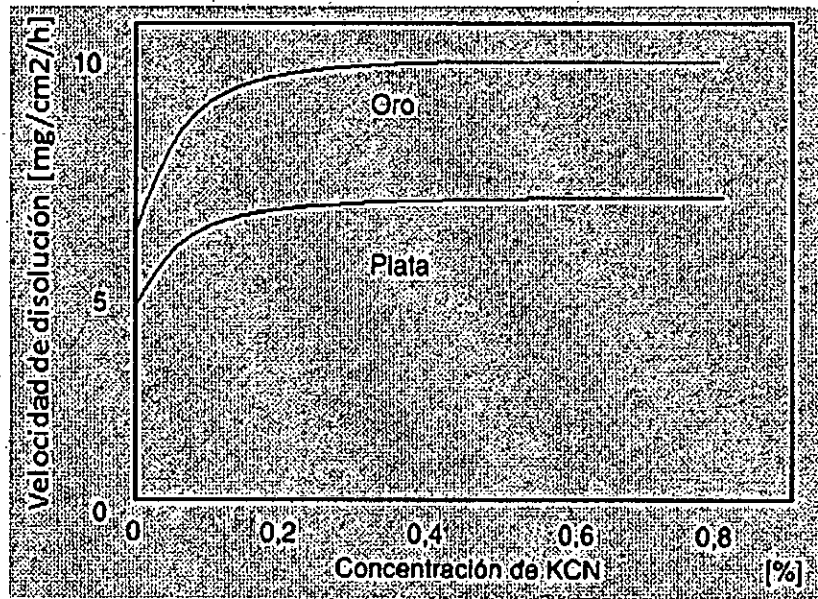


S.B. Christy 1896 propuso los siguientes:



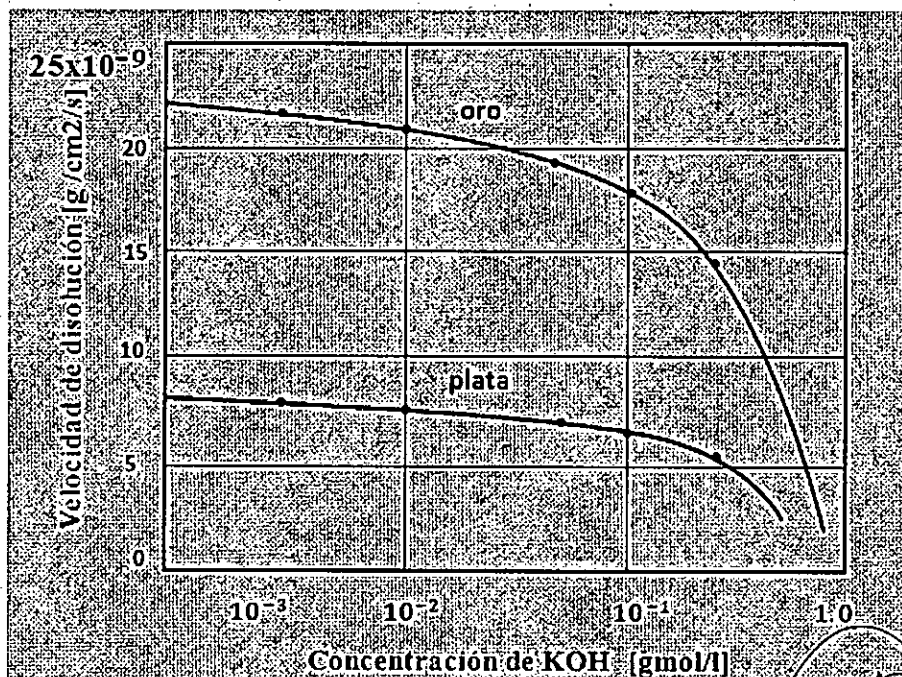
Debido a la presencia de cianógeno C_2N_2 , en principio era difícil su accionar en la disolución del oro, ya que a temperaturas ambientales el cianuro de K o Na disuelve a concentraciones bajas de 0.01 a 0.1 %, lo que explica el diagrama de la (Figura N° 5.5)

FIGURA N° 5.5 (a)
EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CIANURO EN LA DISOLUCIÓN DE ORO Y PLATA



Fuente: Domic M. E. "Hidroetalurgia" 2001

FIGURA N° 5.5 (b)
EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE HIDRÓXIDO EN LA DISOLUCIÓN DE ORO Y PLATA



Fuente: Chia A. L. y Chia A. L. Hidrometalurgia. 2003

En 1934, Barsky, Swainson y Hedley, establecieron los cambios de energía libre (ΔG) para distintas reacciones de Elsner y otros, datos mostrados en tabla N° 4. Termodinámicamente demostraron que estas reacciones (de Elsner y Bodlander) eran posibles con la presencia de cianuro y oxígeno en la solución.

En 1943 B. Boonstra, demostró que la disolución de oro en soluciones cianuradas con presencia de oxígeno era de tipo corrosión electroquímica.

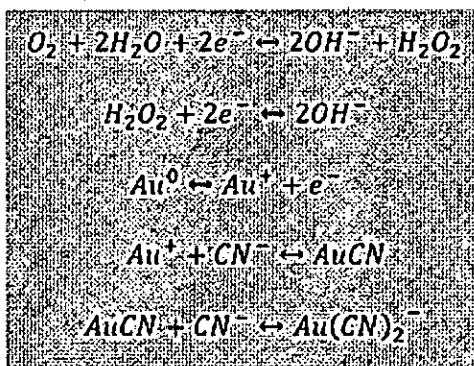


TABLA N° 5.4
VALORES DE LA VARIACIÓN DE ENERGÍA LIBRE DE GIBBS Y LA
CONSTANTE DE EQUILIBRIO

	Elsner	Janin	Bodlander
Oro			
ΔG de reacción [Kcal/mol]	-90.04	+13.393	-22.461
Constante de equilibrio [K]	10^{66}	$10^{-9.9}$	10^{16}
Plata			
ΔG de reacción [Kcal/mol]	-79.31	+18.856	-17.099
Constante de equilibrio [K]	$10^{58.1}$	$10^{-13.8}$	10^{12}

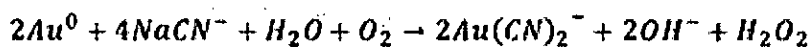
Fuente: Habashi F. A. Hidrometalurgia. 1999

Luego los mecanismos de la cianuración podrían ser representados por las siguientes reacciones:



(5.13)

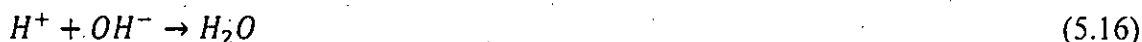
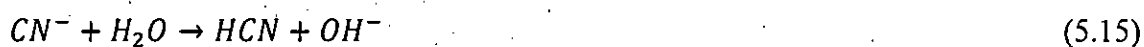
Sumando:



(5.14)

F. Habashi 1967, estudió la cinética y la termodinámica de la disolución de oro con cianuro, experimentalmente demostró que el H₂O₂ favorece la velocidad de la disolución en forma relativa, ya que pasa formar ion cianato que consume cianuro:

Es necesario usar en cianuro a bajas concentraciones, caso contrario se produce HCN de acuerdo a las reacciones:



Sumando:

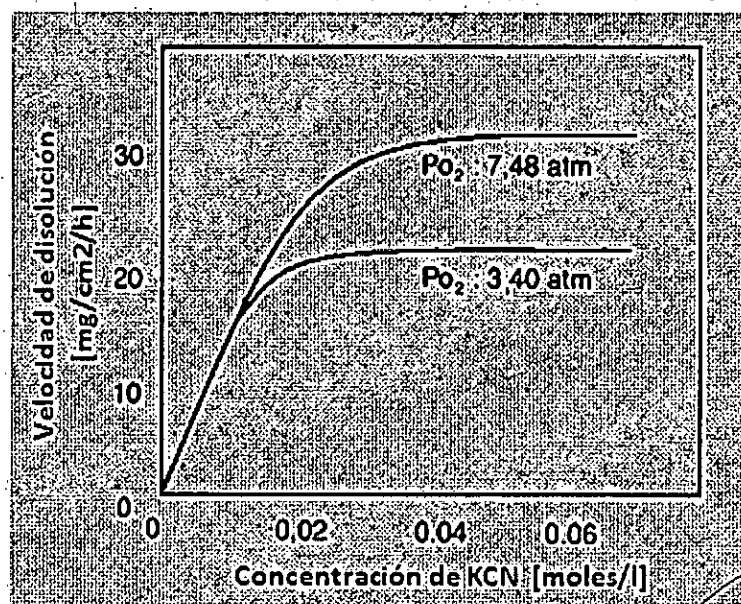


$$\log \frac{[HCN]}{[CN^-]} = 9.24 - pH \quad (5.18)$$

A pH < 9.24 se produce el HCN (g), con pérdida de cianuro libre. (Ver diagrama Eh-pH).

El oxígeno ayuda la velocidad de disolución con el incremento de cianuro, sin embargo en condiciones atmosféricas para presión parcial de oxígeno 0.21 atm las soluciones diluidas de cianuro tienen el mismo efecto que una solución concentrada (ver diagrama). Mientras la temperatura tiene efecto hasta 85°C, luego baja la solubilidad del oxígeno y la velocidad de disolución decrece.

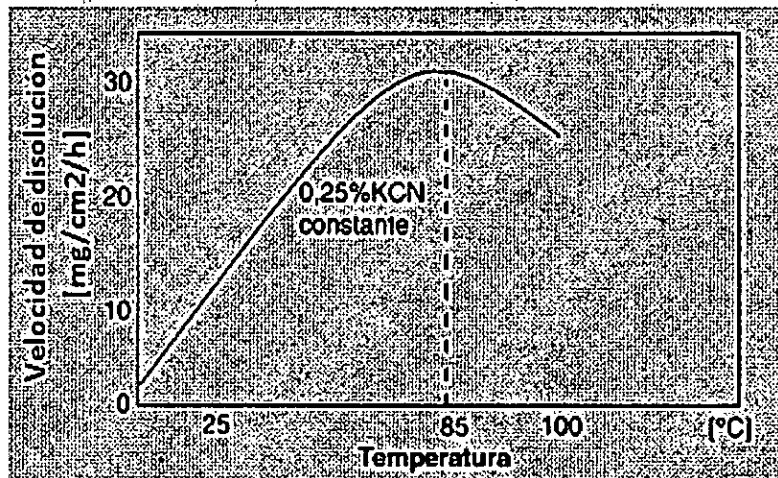
FIGURA N° 5.6.
EFFECTO DE LA PRESIÓN DE OXÍGENO EN LA DISOLUCIÓN DE ORO EN SOLUCIÓN CIANURADA A 25°C



Fuente: Domic M. Hidrometalurgia. 2001

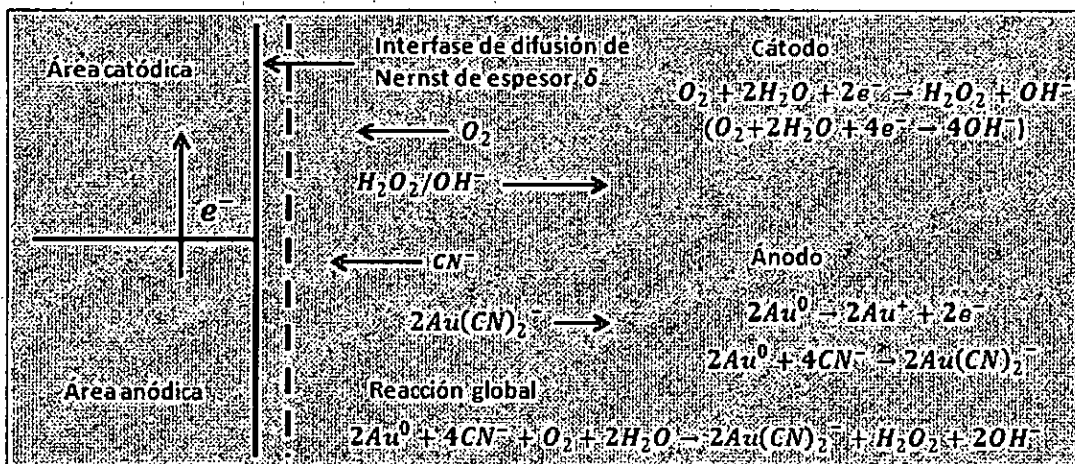
La velocidad de la disolución del oro aumenta con la temperatura, hasta la temperatura de 85°C, a condiciones estándar, esto depende de la solubilidad del oxígeno en la fase líquida, luego comienza a decrecer, lo que ocurre a una concentración constante cianuro. (Figura No 5.7), lo que contrasta con la gráfica 5.6, donde la velocidad de la disolución del oro aumenta con la concentración, que está relacionado con la presión parcial del oxígeno del sistema. Asimismo la disolución del oro como todos los metales es de tipo electroquímico, donde interviene algunos factores exógenos y endógenos, como grafica la figura (5.8).

FIGURA N° 5.7
CURVA DE VELOCIDAD DE DISOLUCIÓN DEL ORO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA, A CONCENTRACIÓN DE CIANURO CONSTANTE



Fuente: Domic M. Hidrometalurgia. 2001

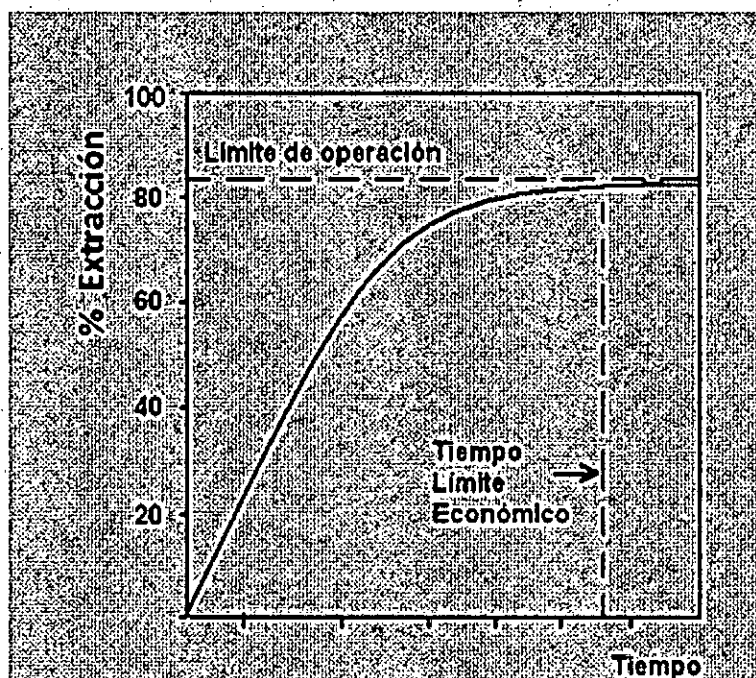
FIGURA N° 5.8
CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA EN LA DISOLUCIÓN CIANURADA DEL ORO



Fuente: Habashi F. M., Hidrometalurgia. 1999

Otro de los factores que influye en la disolución del oro es el tiempo, pero también depende mucho de la naturaleza de la ganga, tamaño de partícula del mineral, cuya recuperación máxima está limitado a otros factores ya mencionados.

FIGURA N° 5.9
PORCENTAJE DE EXTRACCIÓN VERSUS TIEMPO

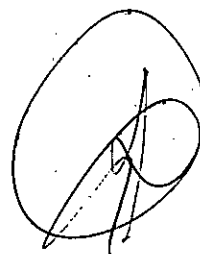
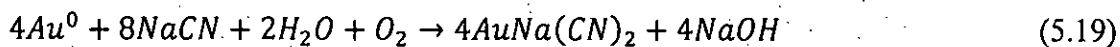


Fuente: Astucuri V- Hidrometalurgia de cobre. 1986

5.3. Prácticas industriales de lixiviación de oro

5.3.1. Acción de cianuro en lixiviación de oro y plata

La sal de cianuro se disuelve en agua al 0.5 a 1% que depende del contenido de oro en mineral, al mezclar en presencia de oxígeno del aire (inyectado) forma una solución donde el oro forma un complejo de cianuro aúrico de sodio, generado un medio alcalino con hidróxido de sodio a un $\text{pH} > 11$. El oro metálico se disuelve con cianuro de sodio diluida (a bajas concentraciones), en presencia de oxígeno de acuerdo a la siguiente reacción:



5.3.2. Formas de cianuración de oro.

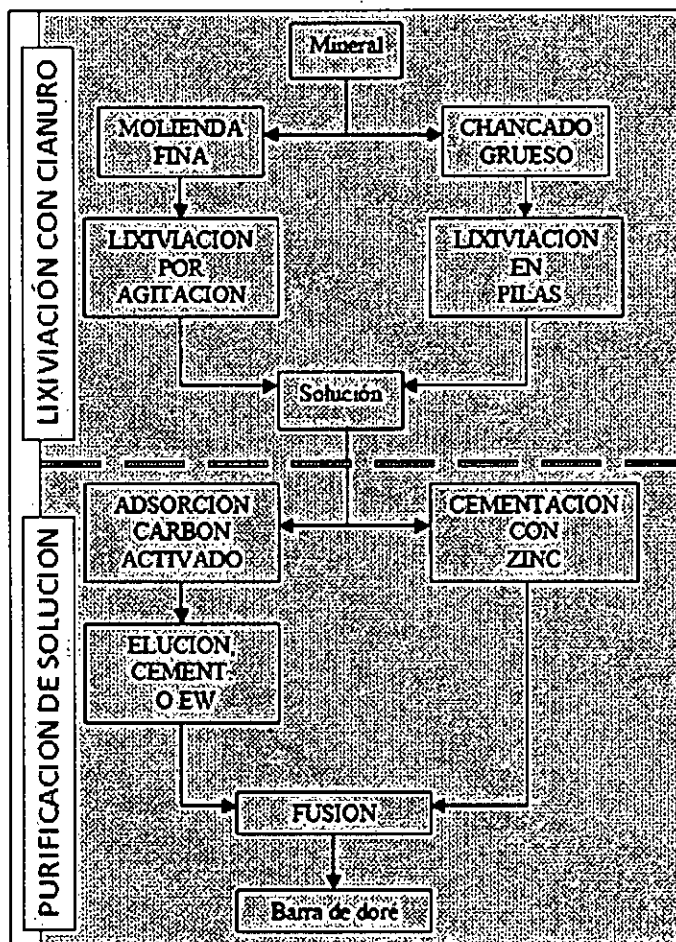
La aplicación de un método o forma de procesamiento depende del tipo de mineral: porosidad, mineralogía, dureza, impurezas que lo acompañan, el contenido de oro que tiene el mineral (ley de oro), entre estas formas:

1. **Cianuración en PADS**, el mineral chancado se acumula en depósitos previamente preparadas con geo-membranas (polietileno HD) en grandes cantidades, instalando goteaderos (para que cada gota atrape al oxígeno del aire) en áreas iguales, el tiempo de operación puede ser horas, días o meses dependiendo de la porosidad del mineral.
2. **En pilas o montones trapezoidales rectangulares**, para partículas gruesas-finas, el cianuro riega por aspersion con inyección de aire, tiempo horas.
3. **Cianuración por agitación**, se aplica a partículas finas con leyes de oro que justifique la operación o se aplica a relaves (desechos de flotación de sulfuros metálicos), que tiene contenido de oro metálico, tiempo 6 a 12 horas, donde simultáneamente se adsorbe con carbón activado.
4. **Vat leaching o tanques de percolación**, para partículas intermedias, con circulación de la solución de cianuro con inyección de aire al tanque, la operación puede durar 48 a 72 horas.
5. **Operaciones combinadas**: gravimétrico-flotación-cianuración, cianuración Pads-agitación, etc.



FIGURA N° 5.10

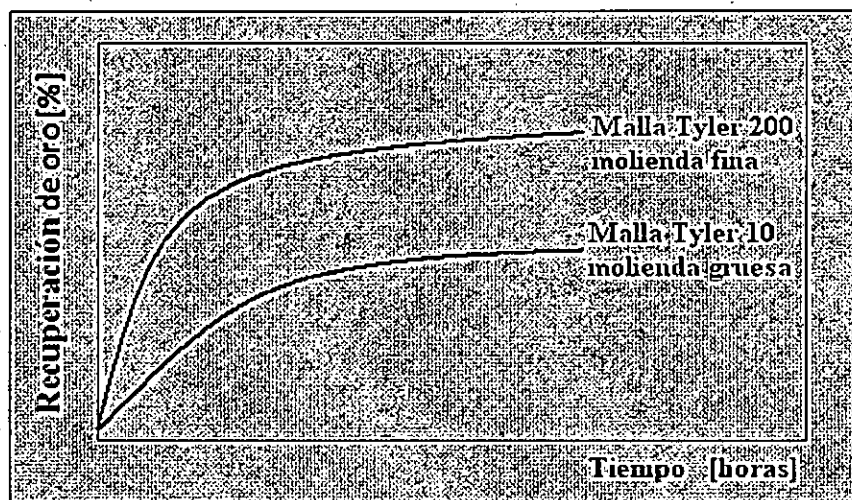
CIRCUITO SIMPLIFICADO DE CIANURACIÓN DE ORO



Fuente: Elaboración propia

FIGURA N° 5.11

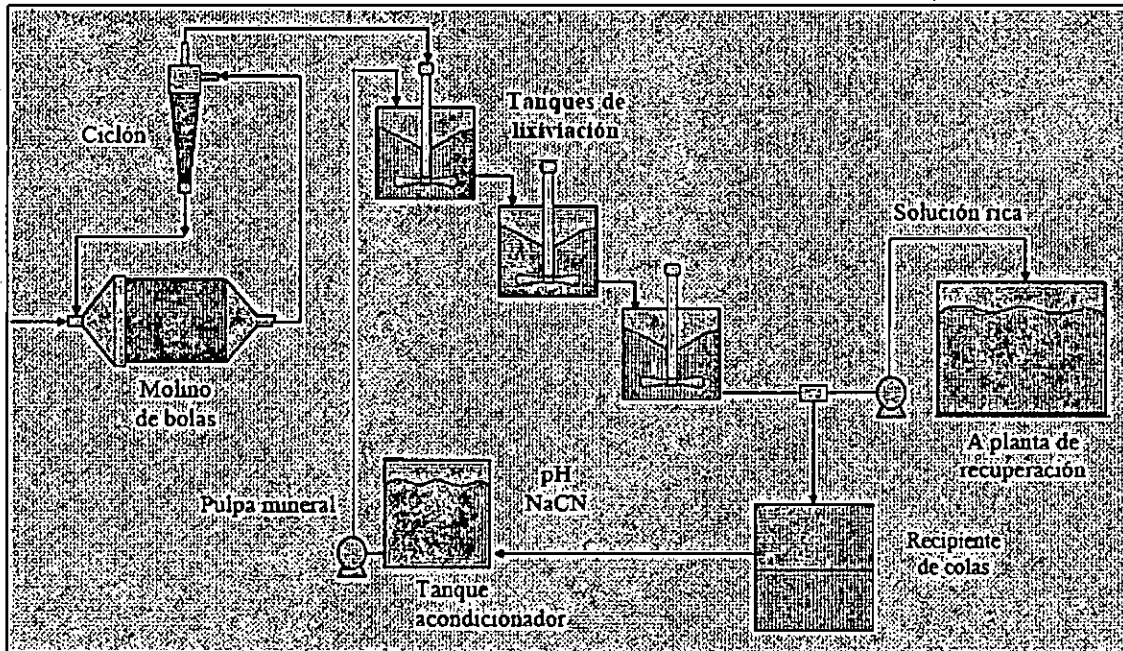
INFLUENCIA DE LA REDUCCIÓN DE TAMAÑO EN LA CIANURACIÓN DE ORO



Fuente: Domic M. E. Hidrometalurgia 2001



FIGURA N° 5.12
CIANURACIÓN DE ORO EN TANQUE AGITADO CON
MOLIENDA FINA



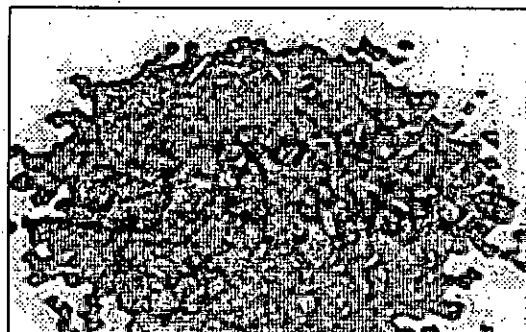
Fuente: Ortega A. K. Tesis Cianuración de Oro 2009

5.4. Cianuración de oro proceso con carbón activado

5.4.1. Carbón activado

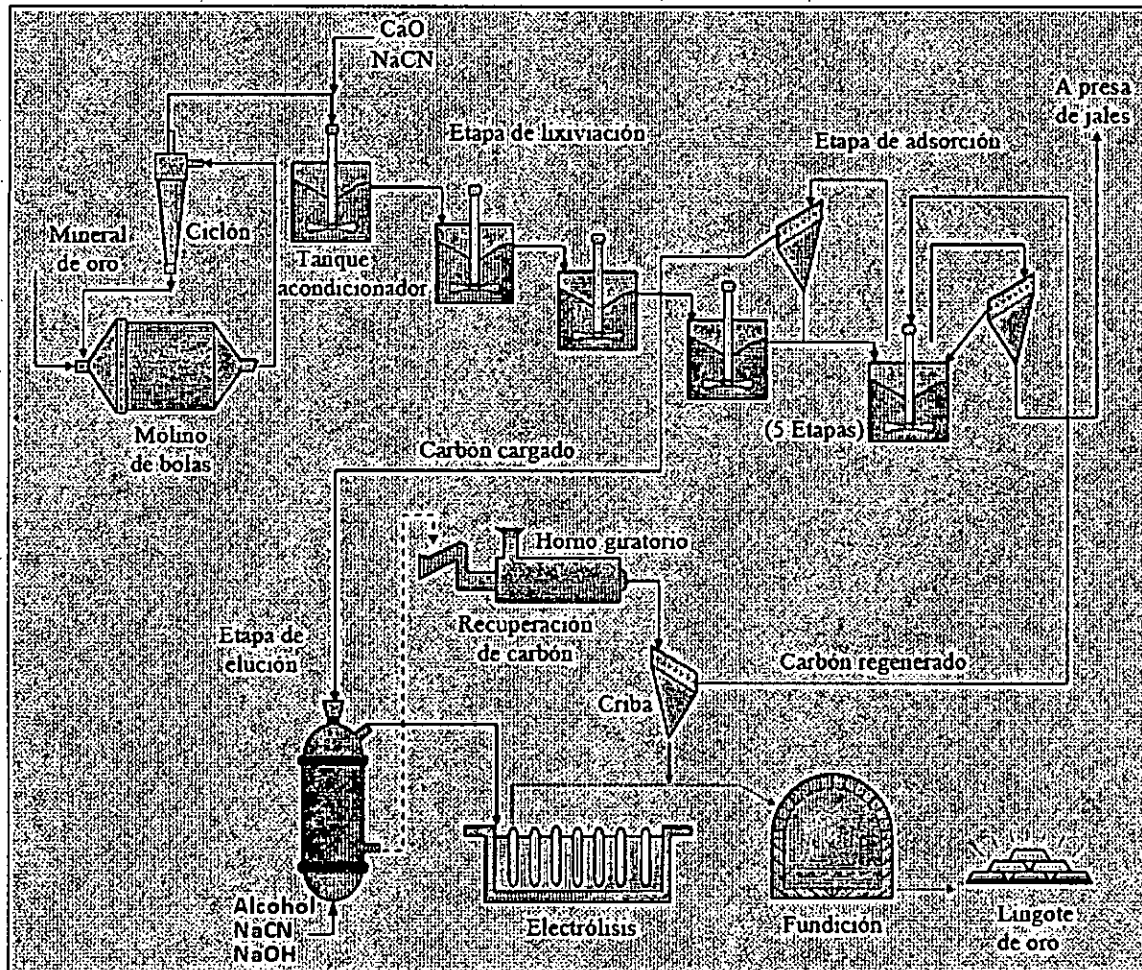
El carbón activado es un producto que posee una estructura cristalina reticular similar al grafito; es exactamente poroso y puede llegar a desarrollar extensas áreas superficiales por cada gramo de carbón.

FIGURA N° 5.13
CARBÓN ACTIVADO



Fuente: Foto tomado 20018

FIGURA N° 5.14
CIRCUITO SIMPLIFICADO DE CIANURACIÓN, ADSORCIÓN, DESORCIÓN Y
ELECTRODEPOSICIÓN DEL ORO



Fuente: Ortega A. K. Tesis Cianuración de Oro 2009

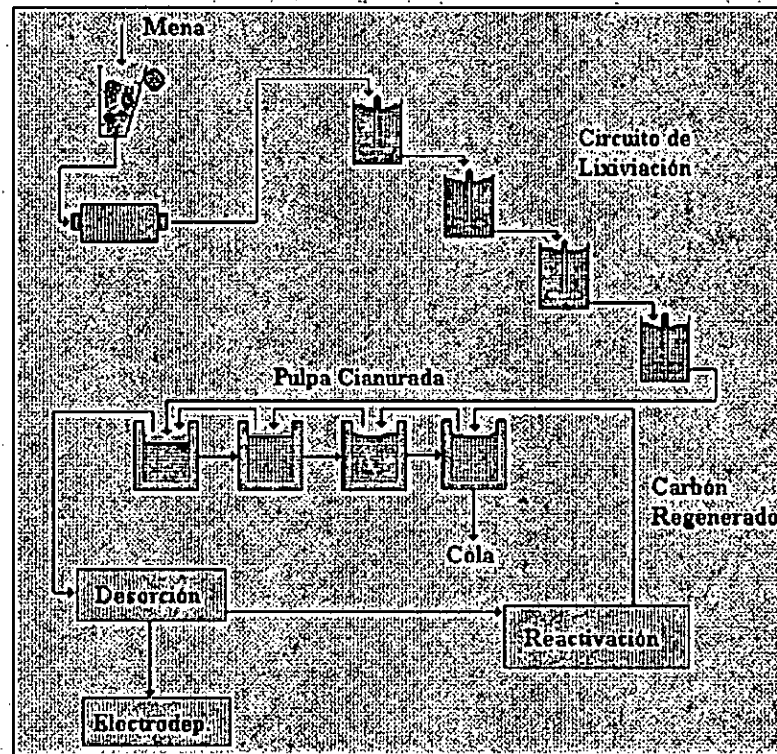
5.4.2. Proceso de carbón en pulpa CIP

El proceso de adsorción de oro con carbón en pulpa (CIP) que fuera desarrollado en Sudáfrica en la década del 70, es considerado el avance tecnológico más significativo de los últimos tiempos en cuanto a métodos aplicados a la recuperación de oro.

En este proceso se usa el carbón activado para adsorber el oro directamente de la pulpa cianurada, a medida que se va disolviendo o pasando a solución. La pulpa se agita en tanques de gran tamaño y fluye en forma continua desde el principio al último de la serie, mientras que el carbón lo hace en la dirección opuesta (a contracorriente), en forma discontinua y mediante la utilización de transportación con aire. El oro en solución es adsorbido por el carbón (Rees y Van Deventer, 2001), resultando finalmente la pulpa

totalmente lixiviada; y la solución prácticamente con trazas de oro. En este caso no es necesaria la separación líquido-sólido, y filtrado de la pulpa como en los procesos convencionales de decantación a contra corriente. Por último el carbón cargado es eluido, mediante el tratamiento con una solución cianurada y fuertemente alcalina a temperatura moderada, y luego el oro es recuperado de la elusión por electrólisis (Deventer y Merwe, 1994)

FIGURA N° 5.15
CIRCUITO DEL PROCESO CARBÓN EL PULPA CIP



Fuente: Ortega A. K. Tesis Cianuración de Oro 2009

5.4.3. Cianuración en CIL

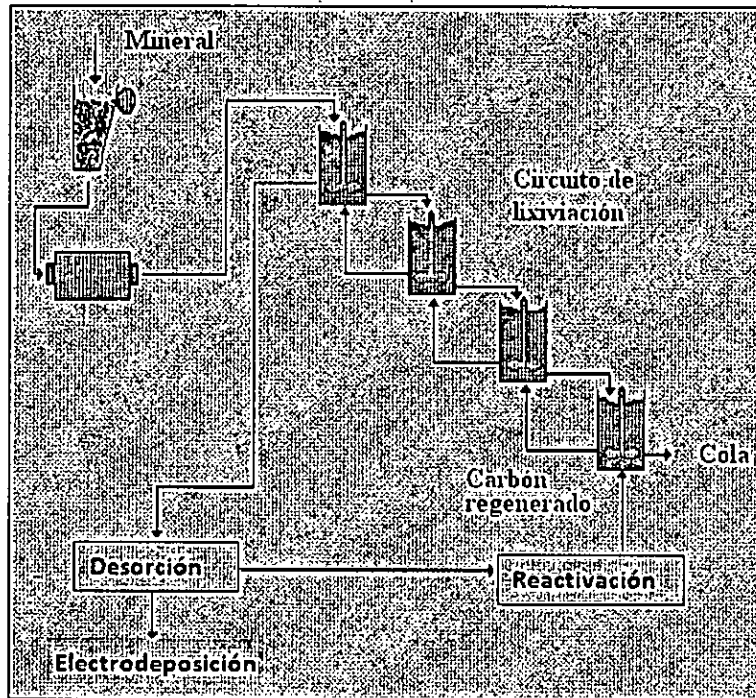
Este esquema se conoce como "carbón en lixiviación" "carbon-in-leach" (CIL). Es una variante del sistema CIP, que consiste en agregar el carbón durante la lixiviación, variante que se usa cuando en el propio mineral existen compuestos orgánicos carbonáceos que reatrapan (preg-robbing) el oro apenas éste es lixiviado. Se trata entonces de evitar esas pérdidas mediante la acción del carbón en el mismo momento en que el oro es disuelto.

El proceso CIL resultado adecuado en los siguientes casos:

- Minerales de rápida cianuración y baja ley.
- Minerales que contienen elementos que re-atrapan el oro disuelto disminuyendo su recuperación.

- Minerales que contienen mucho material orgánico que aísla al oro evitando su disolución.
- Minerales con leyes homogéneas y con bajos contenidos de cianidas.
- Minerales que no necesitan un enriquecimiento de oxígeno para su lixiviación.

FIGURA N° 5.16
CIRCUITO DEL PROCESO CARBÓN EN LIXIVIACIÓN CIL



Fuente: Ortega A. K. Tesis Cianuración de Oro 2009

5.4.4. Comparación de proceso CIL y CIP

Costo de capital de inversión: Para un circuito CIL se requiere una inversión menor aproximadamente 10% menos que una planta de CIP. Es importante destacar que esta mínima diferencia se puede compensar rápidamente con la mayor eficiencia del circuito CIP.

Costos de operación: Un circuito CIL, por lo general, requiere mayor inventario de carbón comparado con una planta CIP. Esto incrementa el inventario de oro en proceso y pérdidas de carbón por atrición y los costos de manejo asociados con el carbón. CIL tiene menores contenidos o concentración de oro disuelto en el tanque de máxima cianuración en comparación con la alcanzada en CIP, lo cual favorece la carga de oro en carbón activado.

Recuperación de oro: Esencialmente todo el oro es disuelto antes de la adsorción en un circuito CIP, permitiendo que el carbón entre en contacto con este antes de pasar al residuo (cola). En contraste en el proceso CIL el oro que se disuelve al final del circuito dispone de menos tiempo para ser adsorbido por el carbón antes de pasar a las colas residuales.

Pérdidas de producción por mantenimiento: cuando un tratamiento de CIL está fuera de servicio se producen pérdidas de oro, debido a que disminuye el tiempo de contacto con el CA.

Variaciones de la ley de oro en cabeza: El proceso CIL tiene una alta sensibilidad a la variabilidad del contenido de oro en cabeza en comparación con un circuito CIP.

El proceso metalúrgico cianuración de oro consiste fundamentalmente en la reducción de tamaño para liberar lo más posible al oro contenido en los minerales, para luego pasar a un proceso de cianuración directa seguido de un proceso de adsorción del oro disuelto en carbón activado, a través del proceso "Carbón en lixiviación" (CIL). El oro adsorbido en el carbón activado se eluye aplicando el método de Zadra convencional, para posteriormente pasar a un proceso de electrodeposición del metal y su posterior fundición.

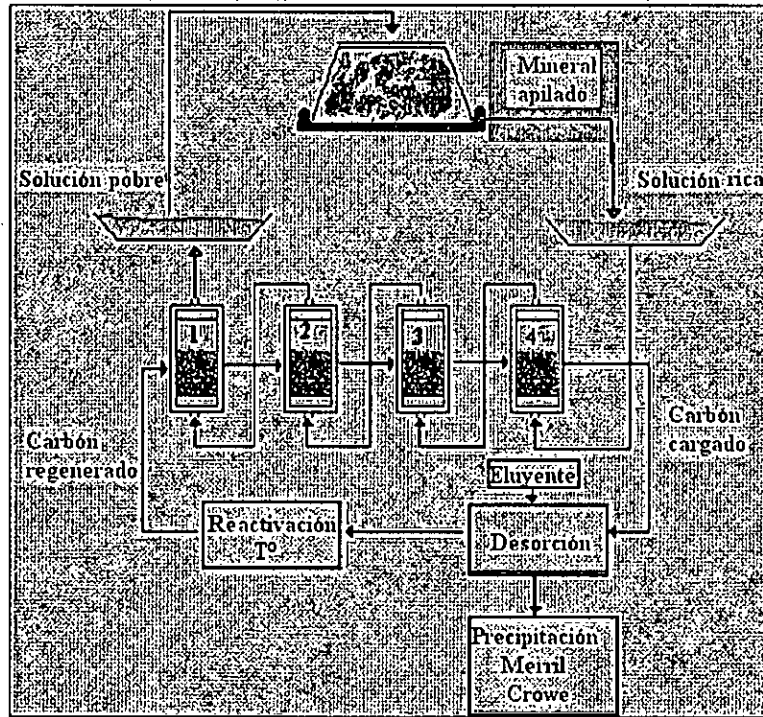
5.4.5. Carbón en columna CIC

En este método se hacen pasar las soluciones que se percolan de las pilas de lixiviación por varias columnas, éstas en su interior contienen el carbón activado. Las columnas que están en contacto con las soluciones cianuradas son periódicamente cambiadas para obtener mejores resultados en la adsorción del carbón activado.

La alimentación en las columnas es en contracorriente, para evitar que el lecho se compacte. La primera columna que recibe la solución cianurada es retirada periódicamente el resto se mantiene en circulación, la última columna contiene carbón descargado. El oro adsorbido es extraído mediante una solución cianurada fuertemente alcalina en caliente.



FIGURA N° 5.17
CIRCUITO DEL PROCESO CARBÓN EN COLUMNA CIC



Fuente: Ortega A. K. Tesis Cianuración de Oro 2009

5.4.6. Desorción de carbón activado.

1. **Proceso zadra.** Comprende la re-extracción del oro a partir del carbón cargado con una solución de 0.1% de NaCN y 1% de NaOH entre las temperaturas de 85 a 95°C. El proceso se realiza a presión atmosférica, usando un tiempo de 24 a 60 horas, suficiente para extraer el oro hasta un nivel más bajo posible, este proceso es recomendable para operaciones a pequeña escala.
2. **Proceso a alta presión.** Incluye la re-extracción de carbón cargado con una solución de 0.1% NaCN y 1% de NaOH a 150°C a una presión de 3 a 4 atmósferas, durante 2 a 6 horas. El aumento de presión acelera el proceso, reduciendo el consumo de reactivo y carbón.
3. **Proceso anglo americano.** Este proceso consta de una serie de operaciones, como: lavado con ácido, luego lavado con agua y neutralización, el carbón se sumerge durante 30 minutos en una solución que contiene 1% de hidróxido de sodio 5% de cianuro de sodio. Para la elución se usan 5 tanques de agua caliente que circulan a velocidad constante, a una temperatura de 110°C y la presión aplicada es de 50 a 100 KPa. Todo el proceso dura aproximadamente 9 a 10 horas lo cual es mucho menor que el proceso zadra.

5.5. Proceso Merrill Crowe

5.5.1. Cementación de metales:

Se considera como proceso de corrosión, en el cual el metal menos noble experimenta la corrosión electroquímica, donde el proceso catódico sustenta la reacción de disolución anódica es la reducción de iones de un metal más noble solución, cuyos fundamentos se tratado en capítulo 3. A medida que la reacción de cementación progresa, las áreas catódicas incrementan su tamaño debido a la cantidad de metal depositado que está acumulándose, como consecuencia de esto, se incrementa la velocidad global de precipitación, que se asocia con la rugosidad de la superficie de reacción del metal.

La precipitación de metales a partir de una solución acuosa de sus sales por otro metal se realiza debido a que el metal precipitado cementa sobre el metal añadido, el proceso se puede predecir en función de los potenciales de electrodo, el metal con el potencial de oxidación más positiva pasará a la solución y desplazará a un metal con un potencial menos positivo. (Ver tabla de potencial de electrodos).

5.5.2. Fundamentos del proceso Merrill Crowe

La precipitación del oro y plata con polvo de zinc, a partir de soluciones alcalinas de cianuro, se basa en que el oro y la plata se encuentran en extremo opuesto al zinc en la serie electromotriz, lo que permite una reacción electroquímica de desplazamiento, donde el zinc desplaza al oro y plata:

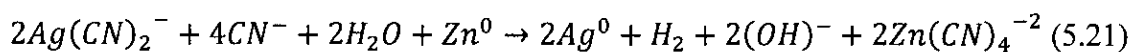
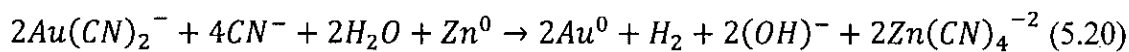
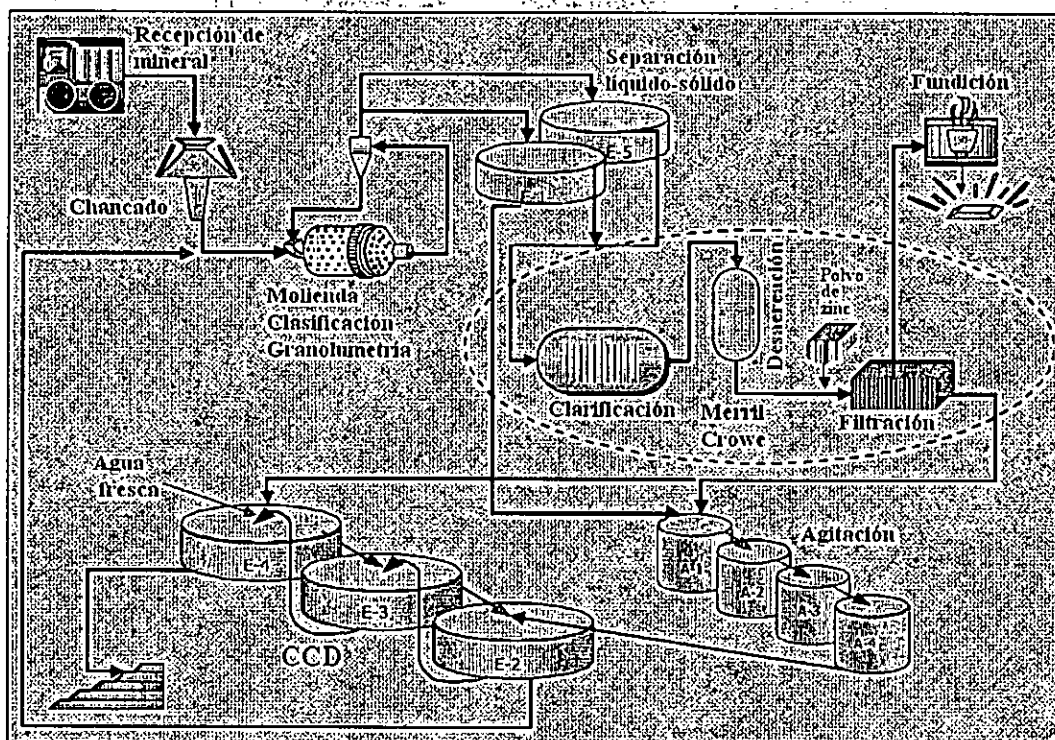


FIGURA N° 5.18
CIRCUITO CONVENCIONAL DEL PROCESO MERRIL CROWE



Fuente: Cortesía de Minera La Poderosa 2008

5.5.3. Factores que afectan la precipitación de oro con zinc

Es necesario tener en cuenta en la práctica de cianuración y precipitación de metales contenidos en soluciones acuosas, en una operación se debe tener en cuenta los siguientes factores:

- La reacción de la precipitación del oro es controlada por fenómeno de transporte de masa, o sea iones metálicos contenidos en la solución hacia la superficie del metal precipitante, donde se reduce y se cementa.
- La cinética de precipitación es de primer orden, pero pueden ocurrir algunas desviaciones, produciéndose zonas de pasivación sobre la superficie del zinc.
- La velocidad de la reacción electroquímica está directamente relacionada a la corriente y a la mezcla de la velocidad de potenciales de reacciones de media celda anódica y catódica que son iguales.
- La velocidad de la reacción anódica de media celda afecta solo si la concentración de cianuro cae por debajo del valor crítico.

- En la mayoría de los casos la superficie de zinc es bloqueada por películas o productos insolubles como el sílice coloidal, alúmina o hidróxidos de zinc y otros componentes, que generan un especie de polarización electroquímica.

Se debe tener en cuenta que la fuerza conductora para la precipitación de los iones oro puede ser expresada cuantitativamente por los potenciales electroquímicos de la ley de Nernst.

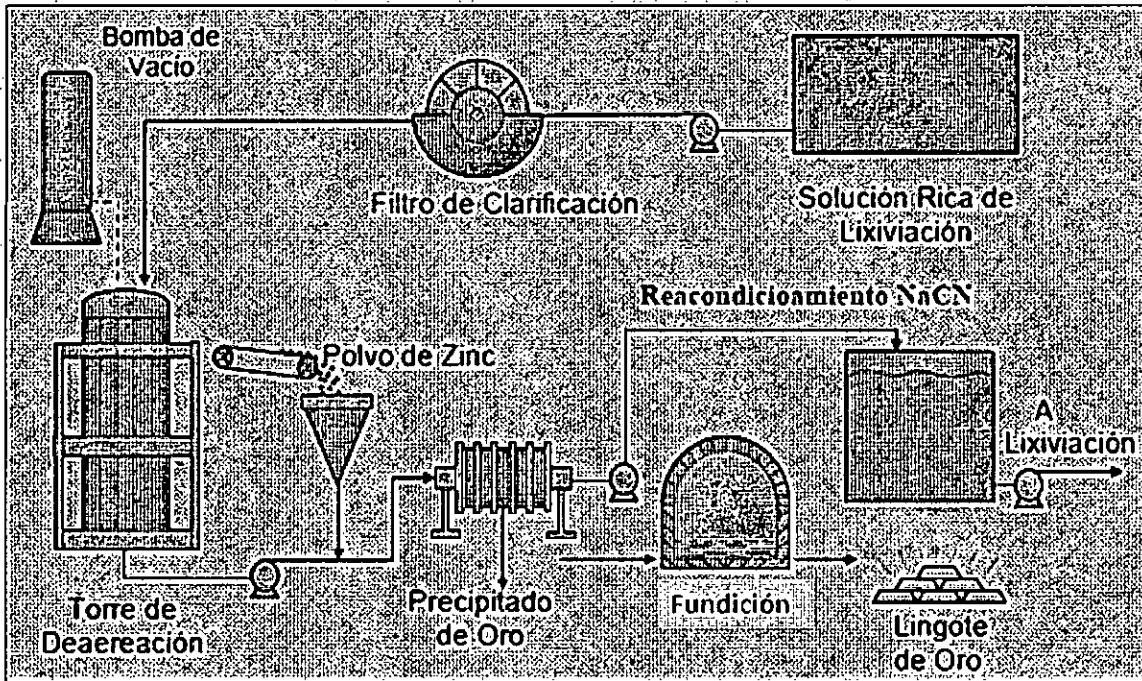
5.5.4. Variables operativas del proceso Merrill Crowe

Durante la operación en planta se deben considerar los siguientes variables:

- Los sólidos suspendidos interfieren con el proceso posiblemente cubriendo las partículas de zinc y contaminando el concentrado final, por lo que, las mezclas cianuradas se filtran para eliminar los sólidos antes de la precipitación.
- La presencia de oxígeno disuelto en la solución cianurada reduce la cinética de la precipitación, por lo tanto se requiere de la desaeración de la solución cianurada del oro bajando los niveles de oxígeno disuelto entre 0.5 a 1 mg/l, previo a la precipitación.
- Los rangos de pH de 9 a 11, donde el proceso no es muy sensibles, por debajo de estos rangos la precipitación del oro decrece.
- A temperaturas elevadas la cinética de la precipitación se acelera.
- La velocidad de la precipitación se incrementa si las concentraciones del oro son altas-
- A altas concentraciones de zinc, la velocidad de la disolución del zinc puede ser lento, por la formación de hidróxido de zinc insoluble que genera zona de pasivación sobre la superficie del zinc, el zinc se agrega entre 5 a 30 veces del requerimiento estequiométrico.
- El incremento de la superficie de contacto del zinc aumenta el valor de la cinética de precipitación, o sea el tamaño de partícula influye en la precipitación.

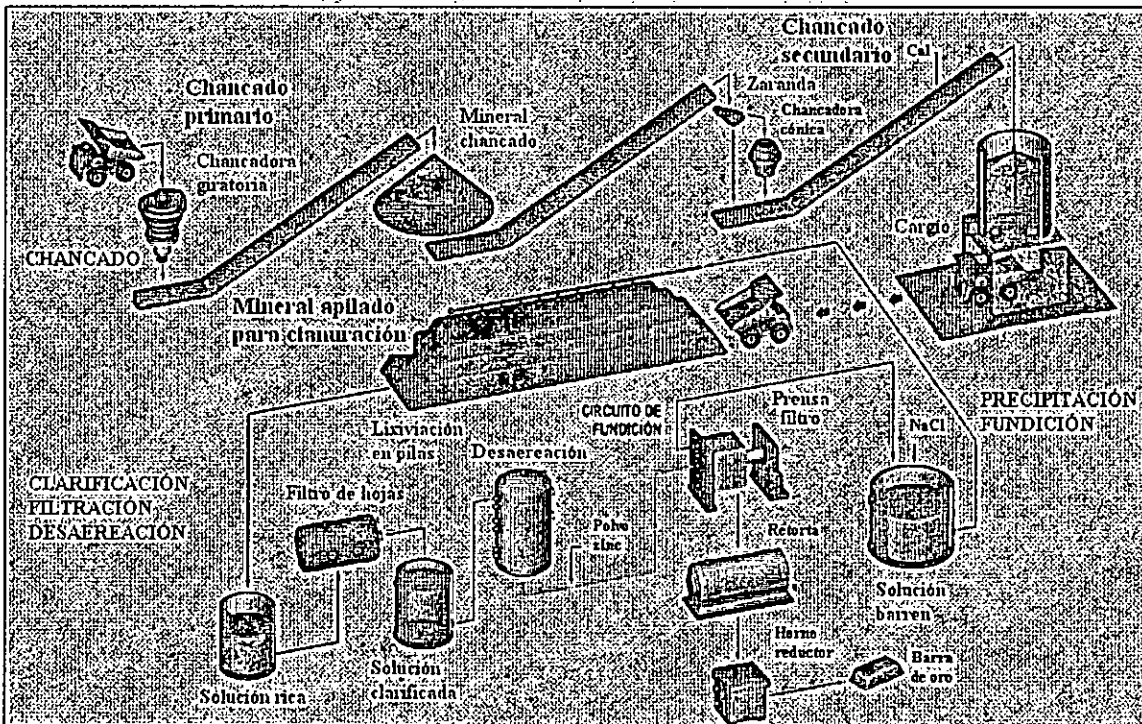


FIGURA N° 5.19
CIRCUITO SIMPLIFICADO DE PROCESO MERRIL CROWE (a)



Fuente: Ortega A. K. Tesis Cianuración de Oro 2009

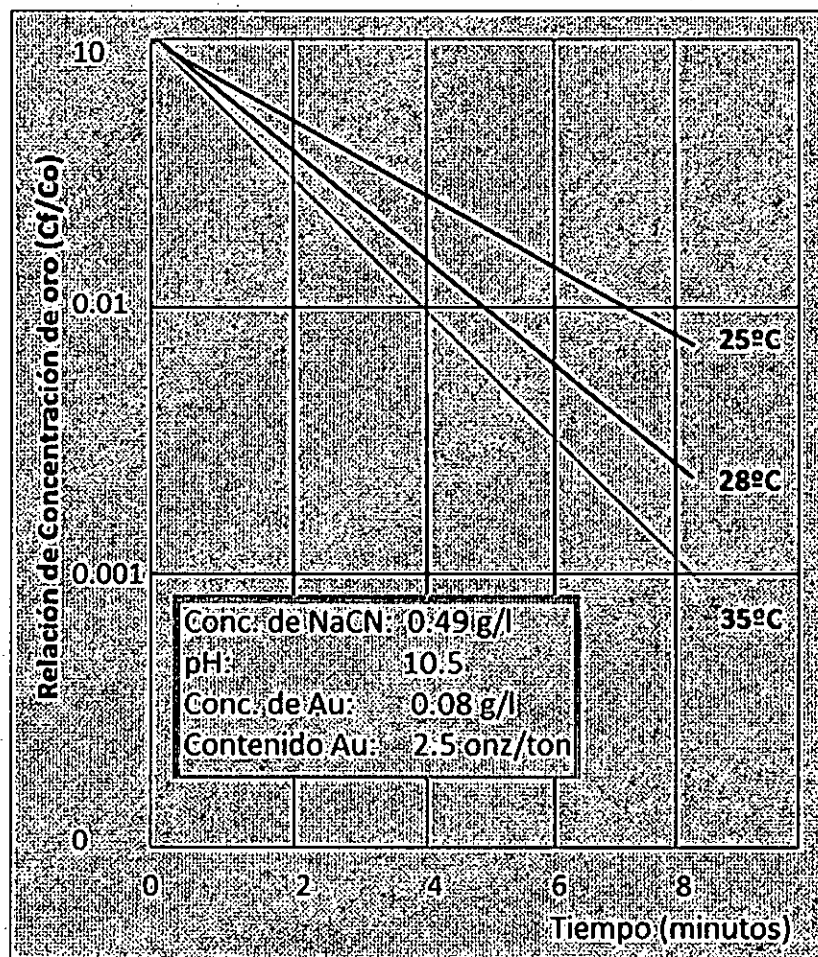
CIRCUITO SIMPLIFICADO DE PROCESO MERRIL CROWE (b)



Fuente: Ortega A. K. Tesis Cianuración de Oro 2009

Por ejemplo en la siguiente figura gráficamente, muestran para tres temperaturas de 25, 28 y 35°C, el efecto que tiene esta variable sobre la precipitación o reducción de oro con el polvo de zinc, tiempo versus relación de concentración inicial y final del oro, bajo las condiciones existentes en el momento de la medición, conforme transcurre el tiempo aumenta la precipitación este incremento también es con el aumento de la temperatura del proceso. Donde se presume el aumento de la evolución del hidrogeno, asociado a una disminución en la eficiencia de la precipitación.

FIGURA N° 5.20
EVOLUCIÓN DE PRECIPITACION DEL ORO CON LA TEMPERATURA Y TIEMPO



Fuente: Domic M. E. Hidrometalurgia 2001

5.5.5. Etapas del proceso Merrill Crowe

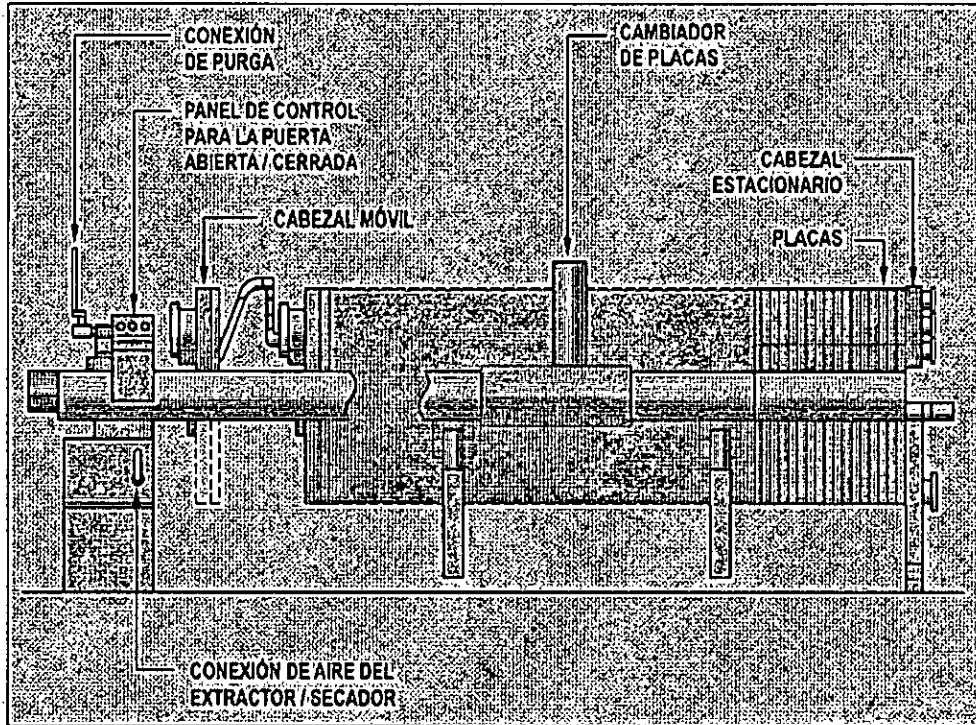
1. Clarificación de la solución cianurada (pregnant), la presencia de partículas finas en suspensión como de arcillas, coloides de silicatos y alúminas, interfieren en el proceso, posiblemente cubriendo la superficie del zinc metálico y contaminando

el concentrado final, por lo que es necesario la separación de estos sólidos finas mediante clarificación, que permite la disminución de la eficacia de la desoxigenación, ya que el oxígeno disuelto en la solución no va abandonar ésta porque se adhiere a la superficie de la partícula; además el zinc entra en contacto con la solución, las partículas de zinc pierden efectividad para precipitar el oro.

2. **Desoxigenación de la solución pregnant**, la presencia de oxígeno disuelto reduce la cinética de precipitación y la eficiencia, donde la reacción de reducción del oxígeno compite con la reducción del oro, por esta razón, la solución pregnant debe pasar por la etapa de desaereación antes de ingresar al proceso de cementación para reducir la concentración del oxígeno disuelto a menos de 1.0 mg/l y preferentemente a valores menores de 0.5 mg/l.
3. **Adición de polvo de zinc a la solución pregnant clarificada y desoxigenada**, el zinc en polvo es agregado en cantidades de 0.6 a 1.5 partes de zinc con respecto al contenido de oro y plata; las cantidades usuales son de 35 a 15 gramos de zinc y de 10 a 15 g de nitrato de plomo por tonelada métrica de solución y por lo menos, 0.1g/l de cianuro libre. Las altas concentraciones de zinc conduce a la formación de hidróxido de zinc que pasiva los sitios anódicos del zinc y puede reducir la velocidad de precipitación.
4. **Filtración del precipitado**, o recuperación del precipitado de oro, esta operación se realiza mediante filtros prensa horizontal de placas verticales, que hacen posible la retención del precipitado de oro generado por la adición de zinc, estos filtros son preparados con adición de diatomita para una precapa sobre las placas-filtros, esta operación se lleva a cabo a la presión de 1 a 1.5 Kgf/m² con la finalidad de aumentar la eficiencia de la filtración.



FIGURA N° 5.21
FILTRO DE PLACAS A PRESION PARA PRECIPITADO DEL ORO



Fuente: InterMet. Consultores Metalúrgicos. Curso de procesamiento de minerales 2015

CAPÍTULO VI.

PROCESOS DE PURIFICACIÓN Y CONCENTRACIÓN EN HIDROMETALURGIA.

6.1. Fundamentos.

En un proceso de purificación o de concentración, siempre hay dos fases en contacto (líquido - sólido o líquido - líquido), se trata de proceso de: **Purificación** si la impureza va a la otra fase, **Concentración** si el elemento deseado va a la otra fase.

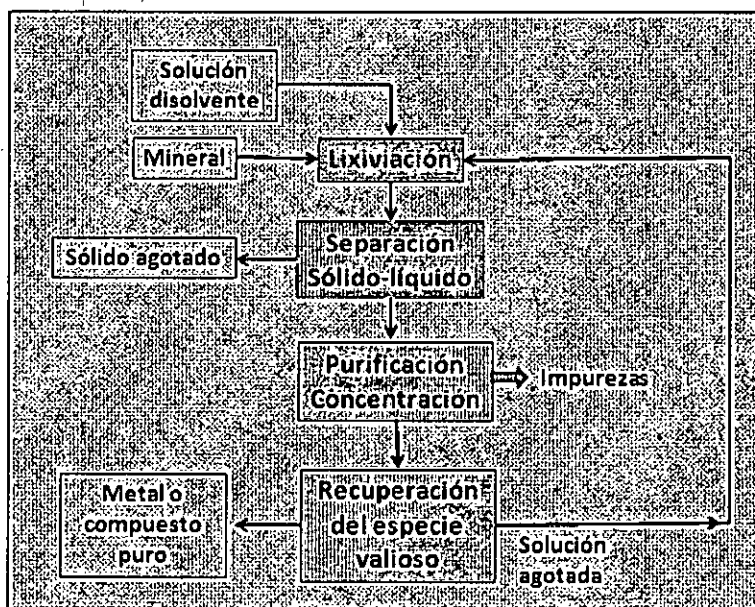
Los procesos de purificación y/o concentración son muy variados y dependen de:

- la naturaleza del elemento deseado
- las impurezas presentes en la solución
- el tipo de proceso de recuperación

El grado de pureza deseado para el producto final hay categorías para las operaciones de purificación de soluciones lixiviadas:

- Hidrólisis
- Cementación
- Precipitación de un compuesto específico
- Extracción por solventes
- Resinas de intercambio iónico.

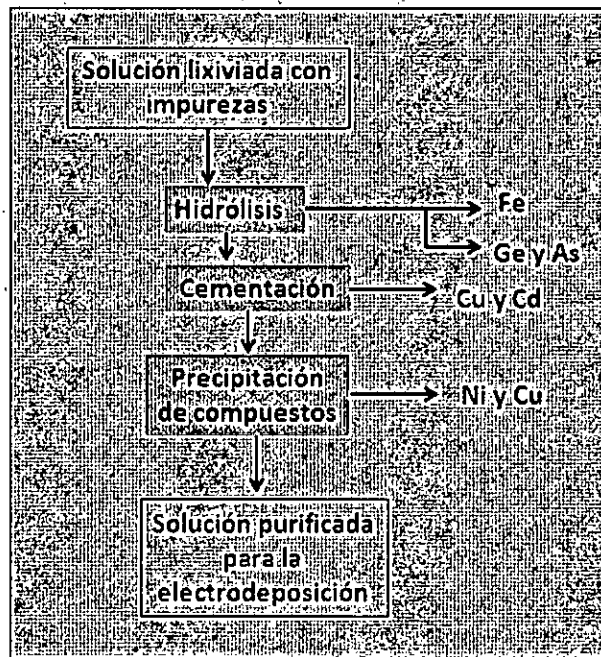
FIGURA N° 6.1
TRATAMIENTO HIDROMETALÚRGICO DE UN MINERAL



Fuente: Elaboración propia 20018

En la siguiente figura 6.2, se muestran como ejemplo de purificación de soluciones lixiviadas las etapas de purificación de una solución de zinc en ácido sulfúrico antes de su electrodeposición.

FIGURA N° 6.2
PURIFICACIÓN POR PRECIPITACIÓN Y CEMENTACIÓN



Fuente: Elaboración propia 20018

TABLA N° 6.1
PURIFICACIÓN DE SOLUCIÓN LIXIVIADA DE ZINC

	Antes de purificación (mg/l)	Después de purificación (mg/l)
Fe	mucho	
Cu	1000	<0.1
Cd	1000	0.1 - 0.2
Co	30 - 50	0.1 - 0.2
Ni	30 - 50	trazas
Sb, As	0.1	<0.01
Ge	<0.1	<0.01

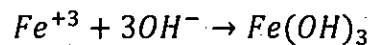
Fuente: Avendaño C. y Domic E. Chemical Metallurgy 1994

En el tabla 6.1, muestra una solución lixiviada de zinc, que se obtiene por tostación de sulfuro de zinc, que tiene alto contenido de fierro como casi en todos los minerales sulfurados o óxidos, el fierro siempre está presente y éste a la vez se lixivía junto al

mineral valiosa, la presencia de hierro evidentemente perjudica las posteriores tratamientos, como la electrodeposición. Por lo tanto es necesario eliminar o separar la presencia de hierro y otros metales de la solución lixiviada para purificar, la muestra del cuadro 6.2, no solo contiene hierro, hay presencia de otros metales aun cuando son en pequeñas cantidades, pero es necesario aislarlos.

6.2. Hidrólisis y la precipitación de hidróxidos

Es uno de las formas de separación de hierro de una solución lixiviada, en este caso del zinc. En los diagramas Eh - pH muestran que los iones metálicos existen en soluciones acuosas sólo dentro de ciertos límites de pH. La manera más sencilla de separar un metal de su solución es mediante la alcalinización de la solución, dando lugar a su precipitación como hidróxido:



Por ejemplo en la precipitación alcalina de Fe el hidróxido férrico muestra un precipitado como floculas café-rojo

TABLA N° 6.2
PH DE PRECIPITACIÓN DE ALGUNOS HIDRÓXIDOS

	Concentración del ion metálico	
	10 ⁻² mol/l	10 ⁻⁵ mol/l
Fe ³⁺	2.2	3.2
Al ³⁺	3.6	4.6
Fe ²⁺	5.5	7.2
Cu ²⁺	5.6	7.3
Zn ²⁺	6.6	8.3
Ni ²⁺	6.7	8.4
Co ²⁺	6.8	8.5
Cd ²⁺	7.0	8.7
Pb ²⁺	7.4	8.9
Mn ²⁺	8.4	10.1
Mg ²⁺	9.7-10.8	11.2-12.3

Fuente: Avendaño C. y Domic E. Chemical Metallurgy 1994

El tabla N° 6.2, muestra el pH de precipitación de los hidróxidos de algunos metales en agua. Los fosfatos y arseniatos básicos, si se encuentran en la solución, precipitan, a veces, más rápidamente que los hidróxidos y con pH más bajo.

6.2.1. Hidrólisis.

Los procesos de hidrólisis se basan fundamentalmente en el mismo tipo de reacción de precipitación de hidróxido, con la diferencia de que en la mayor parte de los casos no se termina la reacción en un hidróxido sino en una sal básica, en una sal doble o hasta en un óxido.

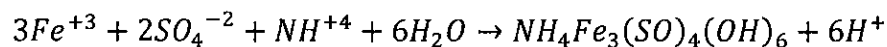
Dentro de este tipo de reacciones, la que tiene mayor interés industrial es la hidrólisis del hierro, utilizado comúnmente como un método de eliminación de esta impureza en circuitos hidrometalúrgicos.

a. Hidrolisis del fierro.

Existen básicamente tres tipos de procesos para la eliminación del hierro acuoso: precipitación como jarosita, goetita y hematita. Estos dos últimos procesos producen precipitados más fácil de filtrar y decantar.

b. Jarosita.

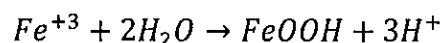
Las jarositas son compuestos que tienen la siguiente formula : $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, en la que M puede ser Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Rb^+ , Pb^{2+} y H^+ . La precipitación del Fe como tal se consigue entre 80 y 100 °C, con adición de un álcali y con control de la acidez. Para la formación de jarosita de amonio, la siguiente reacción tiene lugar:



Con la exposición a la intemperie en los tanques de relaves, la jarosita se transforma gradualmente en hematita y debido a sus propiedades de adsorción y retención de agua, se produce una eliminación (disolución) de metales solubles que ocasionan un problema ambiental.

c. Goetita

La precipitación del hierro como goetita se realiza mediante la siguiente reacción general:



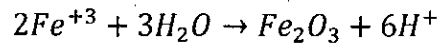
La temperatura de la precipitación oscila entre 20 y 100 °C, el pH entre 2 y 4 y el potencial debe ser oxidante con el fin de mantener el hierro en forma férrica. La cinética de precipitación es lenta, dependiendo de la concentración de Fe inicial y



del nivel de la impureza a eliminar. El tipo de cristal que se obtiene es de mejores características para la separación sólido - líquido.

d. **Hematita**

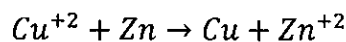
La precipitación del hierro como hematita se fundamenta en la siguiente reacción:



Los factores de mayor importancia en este método son la **temperatura**, concentración de hierro y la concentración de ácido. Dependiendo de estos factores se pueden formar una serie de compuestos, pudiéndose señalar en general, que las hematitas tienden a formarse sobre 140 °C

6.2.2. Tipos de purificación de soluciones lixiviadas

- a. **Cementación.** La cementación de un metal a partir de una solución, depende de una reacción de desplazamiento en la cual un metal menos noble reduce a los iones del metal por precipitar al estado metálico. Entonces, éste sale de la solución, y los iones del metal menos noble entran en la solución para substituirlos, por ejemplo:

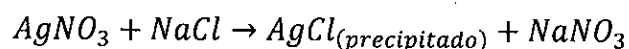


El metal utilizado debe tener un potencial de electrodo inferior al potencial del metal que se desea precipitar.

La reacción se produce a la superficie del metal, que se agrega habitualmente en forma de polvo a la solución impura. Para alcanzar velocidades de reacción aceptables con impurezas que se encuentran en bajas concentraciones, se tiene que agregar un exceso de metal, lo que conduce a la obtención de cementos impuros. Además, estos cementos contienen todos los metales de potencial superior al metal agregado.

- b. **Precipitación de un compuesto específico.**

Cuando otros métodos no son aplicables, se pueden usar reactivos específicos de precipitación. Estas reacciones son generalmente complejas, necesitan condiciones de trabajo estrictas y consumen reactivos costosos. Por ejemplo, se usa el nitroso betanaphtol para precipitar el cobalto contenido en las soluciones de electrodeposición de zinc. Por ejemplo en la precipitación cloruro de plata se tiene:



c. Fenómeno de coprecipitación

La coprecipitación es cuando hay precipitación de dos o más elementos al mismo tiempo. El elemento minoritario puede ser disuelto en la matriz cristalina del elemento mayoritario, o absorbido en su superficie. Esto puede ser ventajoso, ya que la concentración del elemento minoritario en la solución puede bajar a niveles mucho más bajos que por precipitación de este elemento en forma pura.

Por ejemplo, en la hidrometalurgia del zinc, impurezas como el Ge y el As coprecipitan con un "hidróxido" de hierro, probablemente por absorción en la superficie de los flóculos de "hidróxido" de hierro. Existen varias formas de precipitar el hierro como jarosita, goetita.

d. Extracción por solventes.

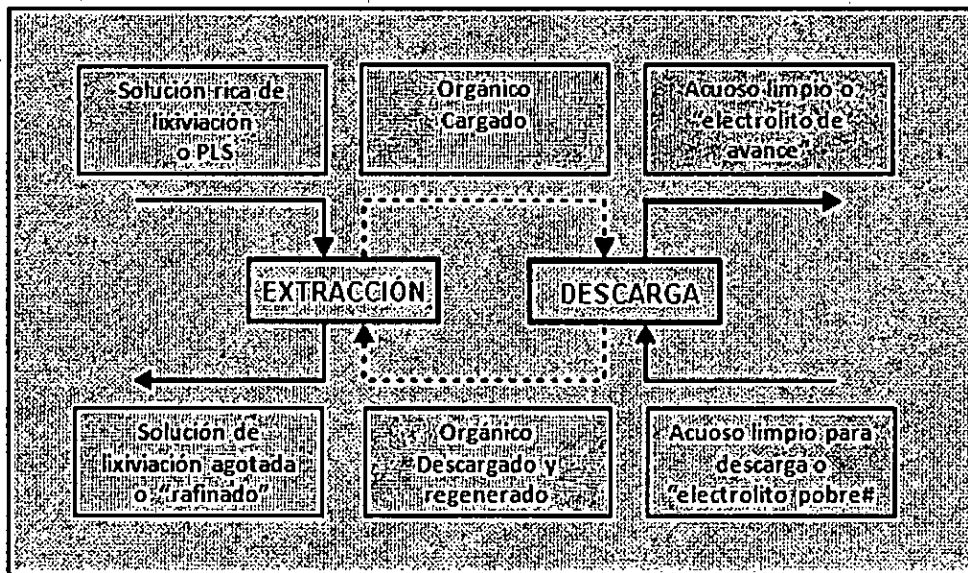
Uno de los métodos de purificación que ha tenido un espectacular desarrollo en este último tiempo, ha sido el proceso de extracción por solventes o proceso SX. Ello se ha traducido en la instalación de numerosas plantas que operan actualmente en el mundo en la separación, purificación y concentración de más de una treintena de elementos químicos, como cobre, níquel, cobalto, zinc, uranio, molibdeno, tungsteno, vanadio, tierras raras, zirconio, hafnio, niobio, tantalio, boro, germanio, arsénico, renio, torio, el grupo de los metales del platino, berilio y otros. Este método es de uso masivo al nivel mundial en la extracción de cobre.

6.2.3. Proceso SX - EW de Cobre

El proceso de extracción por solventes, conocido en la hidrometalurgia del cobre también como SX (del inglés Solvent Extracction), consiste en la extracción selectiva del cobre contenido en las soluciones de lixiviación mediante un solvente orgánico, para luego transferirlo a una solución de sulfato de cobre pura y concentrada, denominada electrolito rico.

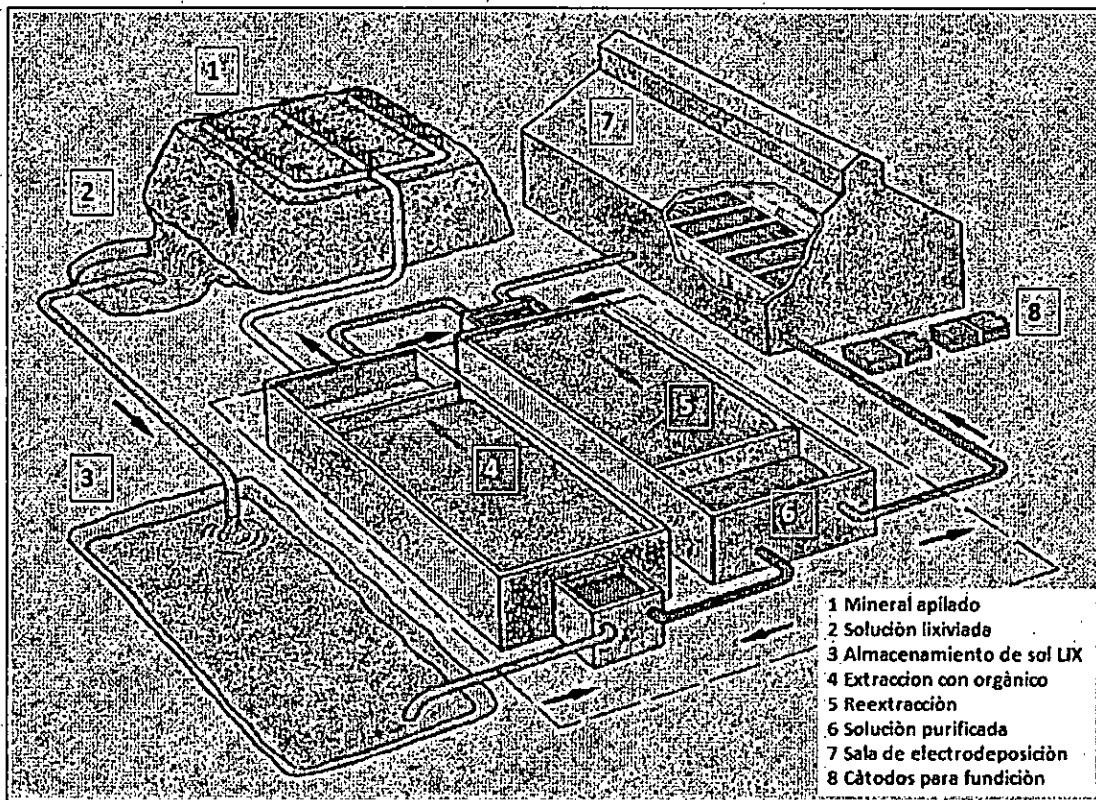


FIGURA N° 6.3
NOMENCLATURA MÁS USADA EN EXTRACCIÓN POR SOLVENTES
Y LOS CIRCUITOS QUE OPERAN EN EL PROCESO



Fuente: Domic M. E. Hidrometalurgia 2001

FIGURA N° 6.4
PLANTA DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES



Fuente: Cáceres G. Hidrometalurgia y electrometalurgia 1992

a. Descripción general.

La planta SX recibe la solución rica generada en la etapa de lixiviación en pilas de minerales de cobre. Esta solución se caracteriza por tener una baja concentración de cobre disuelto, junto con impurezas como el Fe, Cl, Al, Mn, Mg, Na y otros disueltos durante el proceso. El objetivo del proceso SX es extraer selectivamente el cobre contenido en esta solución rica impura, mediante intercambio iónico entre la fase acuosa (solución rica) y el reactivo orgánico.

Este reactivo (solvente orgánico) es capaz de descargar el cobre en una etapa posterior del proceso a una solución de alta pureza y concentración de cobre y ácido, formando un electrolito apto para ser electrodepositado en el sector EW.

b. Extracción

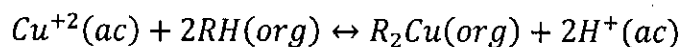
La solución rica proveniente de las pilas es mezclada con la fase orgánica (orgánico descargado), para extraer SELECTIVAMENTE el cobre obteniendo una solución pobre en cobre, llamada refino, que es reciclada a la etapa de lixiviación en pilas. Se obtiene en esta etapa una fase orgánica cargada, que es avanzada a la siguiente etapa.

c. Re extracción (Stripping).

El orgánico cargado se pone en contacto con electrolito pobre proveniente del proceso de electro obtención, de alta acidez (150-200 g/l H₂SO₄). El cobre pasa de la fase orgánica a la fase acuosa, obteniéndose una fase orgánica descargada que se recicla a la etapa de extracción y un electrolito rico que avanza hacia el electro obtención.

6.2.4. Mecanismo de la transferencia de cobre

El proceso SX se basa en la siguiente reacción **reversible** de intercambio iónico:



En la cual el sentido de reacción está controlado por la acidez o pH de la solución acuosa. En la etapa de extracción el reactivo orgánico se contacta con la solución acuosa impura de lixiviación y extrae selectivamente desde la fase acuosa los iones de cobre, incorporándolos en la fase orgánica. El ion cúprico reacciona con el extractante formando un compuesto organometálico insoluble en agua, totalmente soluble en el solvente orgánico (Kerosene), con la cual se produce la extracción del cobre desde la fase acuosa a

la orgánica. Mediante este mecanismo, cada ion de cobre se intercambió con dos iones de hidrogeno que pasan a la fase acuosa donde se regenera ácido sulfúrico en una proporción de 1.54 (kg de ácido / kg de cobre).

6.2.5. La etapa de Re-extracción (stripping)

Ocurre por efecto del cambio de acidez en la fase acuosa, revertiendo la reacción y generando un electrolito de alta pureza y alta concentración en cobre.

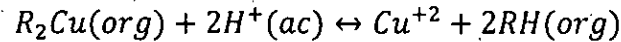
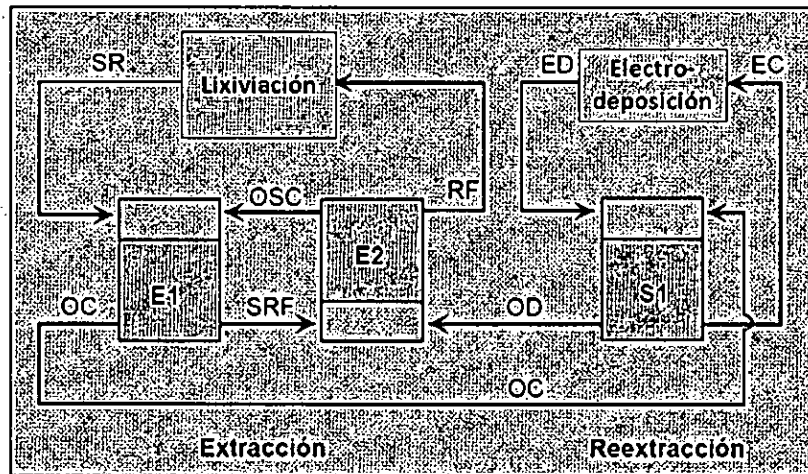
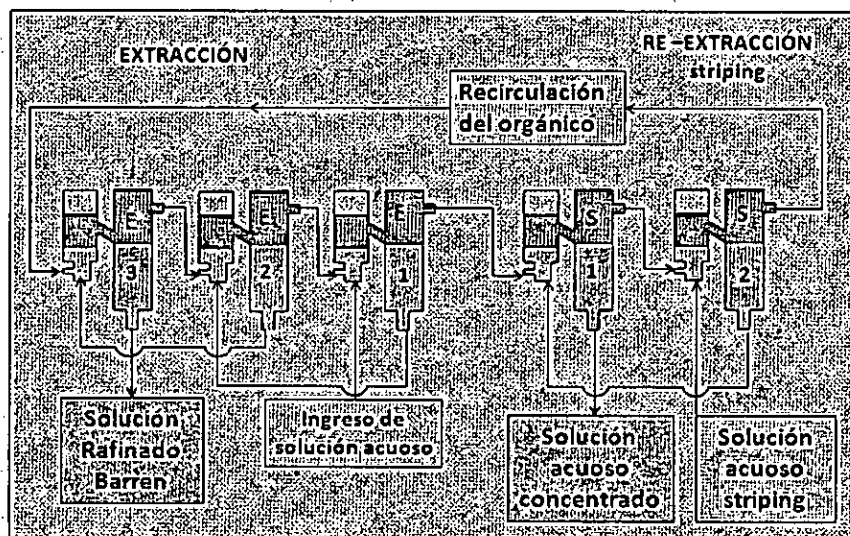


FIGURA N° 6.5
CONFIGURACIÓN DE UNA PLANTA DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES (a)



Fuente: Domic M. E. Hidrometalurgia 2001

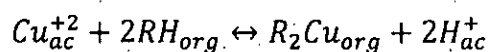
CONFIGURACIÓN DE UNA PLANTA DE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES(b)



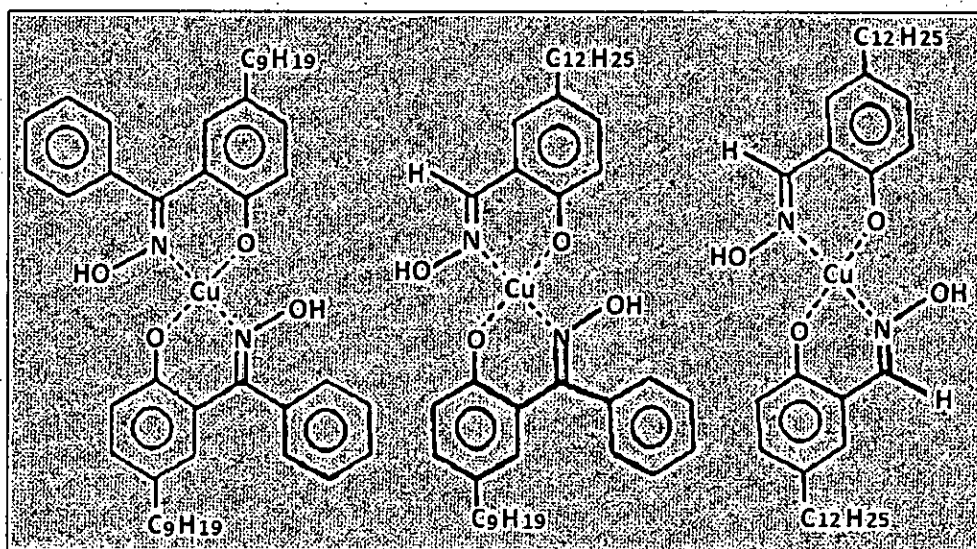
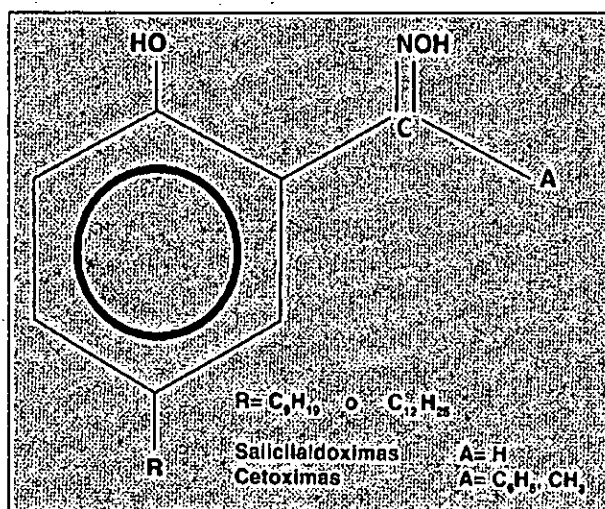
Fuente: Domic M. E. Hidrometalurgia 2001

6.2.6. Química de los extractantes

Los extractantes se disuelven en un solvente orgánico tipo parafina, generalmente en una proporción de 8 a 25 % v/v (% en volumen). Los extractantes industriales forman complejos de Cu solubles en la fase orgánica. Actúan según un mecanismo de quelación : toman el ion de cobre entre sus "pinzas".



ESTRUCTURA QUÍMICA DE LAS HIDROXIMAS USADAS COMERCIALMENTE PARA LA RECUPERACIÓN DE COBRE



6.2.7. Tipos y características de reactivos

Reactivos extractantes

Los tipos más usados son : LIX 984N (Henkel), PT 5050 (Acorga) y MOC 45 (Allied Signal).

Sus características principales son (en promedio) :

Densidad	: 0.91 g/cc
Color	: ámbar
Punto de inflamación	: 70 °C
Selectividad Cu/Fe	: > 2000
Carga máxima (a 10% v/v)	: 5.2 g/l de Cu a pH=2
Transferencia neta (10% v/v)	: 3.0 g/l de Cu
Separación de fases	: < 90 segundos
Cinética de extracción	: > 95% en 60 segundos

Diluyentes

Los tipos de diluyentes más usados son : ESCAID 103 (Exxon) y OXIMIN (Oxiquim).

Sus características principales son :

Densidad	: 0.81 g/cc
Punto de inflamación	: 79 °C

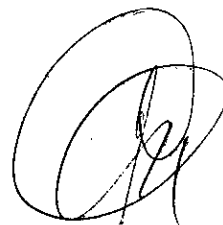
Modificadores

Los modificadores son compuestos que aumentan la solubilidad del extractante orgánico y del metal en la fase orgánica. Mejoran la velocidad de separación de fases y extracción de cobre, favoreciendo la coalescencia.

Los modificadores más usados son el TRIDECANOL y el ESTER.

Tipos de extractantes

Ketoximas, fueron los primeros reactivos usados comercialmente para la extracción de cobre desde soluciones diluidas y fueron usados exclusivamente durante 12 años. Sus principales propiedades eran : excelente separación de fases, bajas pérdidas de orgánico por arrastre, Su uso, sin embargo fue limitado, debido a dos desventajas principales : Extractante moderados de cobre y cinética lenta a bajas temperaturas. El reactivo típico fue el LIX 64N.



Salicilaldoximas

Para superar estas desventajas se desarrollaron las salicilaldoximas, lo que permitió reducir circuitos 4E+3S o 3E +2S a 2E+2S o 2E + 1S, incluso para altas concentraciones de cobre y bajo pH (40 gpl Cu y pH 1.5). Sin embargo, estos reactivos son extractantes tan fuertes que requieren un modificador para realizar eficientemente la reextracción.

El uso de modificadores (tridecanol o nonifenol) presentan las siguientes desventajas : hidrólisis y degradación del reactivo, mayor transferencia de Fe al electrolito, mayor pérdida de orgánico por arrastre físico. Reactivos típicos son el LIX 860 y el Acorga PT-5050.

Mezclas Salicilaldoximas - Ketoximas.

Estas mezclas no contienen modificadores. El LIX 984, por ejemplo, es una mezcla de LIX 860 (salicilaldoximas) y LIX 84 (Ketoxima). Combina la capacidad extractiva y cinética rápida de la salicilaldoxima con la estabilidad y propiedades físicas de las Ketoximas.

TABLA N° 6.3
REACTIVOS DE USO HASTA EL 2015

Reactivo	Código	Extractante	Modificador
ACORGA	PT5100	Aldoxima	Nonifenol
	PT5050	Aldoxima	Tridecanol
	M5640	Aldoxima	Ester
LIX	84	Ketoxima	No
	984	Mezcla	No
	622	Aldoxima	Tridecanol
	860	Aldoxima	No
MOC	45	Ketoxima	No
	55	Aldoxima	No

Fuente: Domic M. E. Hidrometalurgia. 2001

6.2.8. Recuperación del orgánico

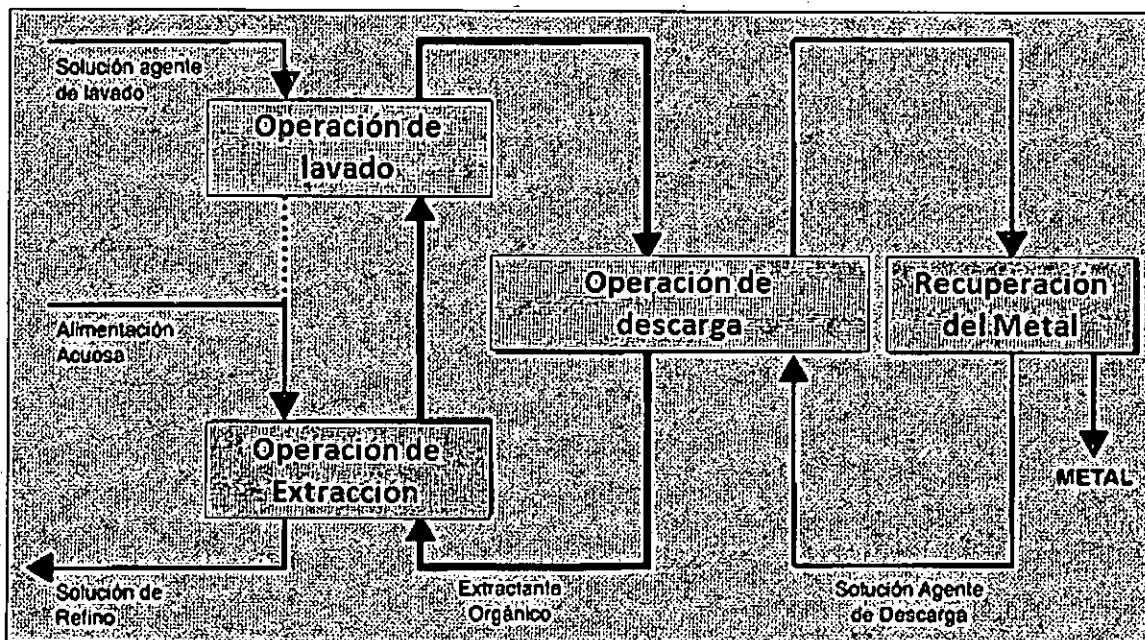
El principal costo de operación en una planta de SX es la reposición de extractante, el cual se pierde por arrastre físico en el refinado y electrolito. Diferentes sistemas han sido implementados para reducir estas pérdidas.

Electrolito, El mayor énfasis se ha puesto en el electrolito, puesto que el orgánico afecta la calidad de los cátodos. La práctica normal es pasar el electrolito por filtros rellenos con sílice, granate y antracita, el cual ha demostrado ser insuficiente por sí solo.

Por lo tanto, se han desarrollado e implementado diferentes combinaciones para reducir la transferencia del orgánico al electrolito, por ejemplo:

- Uso de post-decantadores o columnas de flotación convencionales antes de los filtros.
- Uso de celdas de sacrificio en electro-obtención.

FIGURA N° 6.6.
LAS OPERACIONES DE CARGA Y DESCARGA EN PURIFICACIÓN ORGÁNICA



Fuente: Domic M. E. Hidrometalurgia. 2001

CAPITULO VII

ELECTROMETALURGIA

7.1. Introducción

El primer patente de electro refinación (ER) 1865-1869 James Elkington

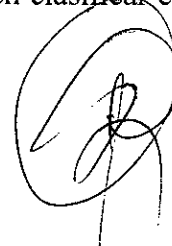
La primera refinera industrial es de cobre en Hamburgo en 1876, dos años más tarde se introdujo la refinera de oro en 1878; En 1884, Moebius (Alema) introdujo la refinación de plata. En 1886 Paul Héroult (Francés) y Charles Hall (EUA), electrolisis de alúmina, para obtener aluminio, la aplicación masiva de electrodeposición de cobre y cinc comienza entre los años 1912 y 1915.

En 1957 INCO de Canadá, desarrolla el proceso combinado de disolución anódica y refinación electrolítica de sulfuros metálicos a partir de un ánodo constituido de la mata de níquel. Finalmente en 1968 la Arizona Mining Company, utiliza el sistema de LX-SX-EW.

7.2. Procesos electroquímicos

Estos procesos caracterizan por presentar la realización simultánea de dos reacciones denominadas anódicas y catódicas. En la primera sucede una transformación química de oxidación y se liberan electrones, la reacción catódica involucra un proceso químico de reducción con participación de los electrones liberados en el ánodo y que viajan por conductores eléctricos que unen el cátodo con el ánodo.

En la solución, no hay desplazamiento de electrones, sino que los iones se desplazan en la solución, los aniones de carga negativa van hacia el electrodo de carga positiva y los cationes de carga positiva hacia el electrodo de carga negativa, el electrolito es un conductor iónico. Los procesos electroquímicos pueden ser clasificados en galvánicos y electrolíticos según sean o no espontáneos. Los primeros suceden en forma natural y la celda se denomina galvánica; los no espontáneos o electrolíticos se realizan por medio de la aplicación de corriente externa y se realizan en una celda llamada electrolítica, cuyos componentes son: celda que lo contiene a la solución electrolítica llamado electrolito, los electrodos, conectado a una fuente, en la electrometalurgia se pueden clasificar en general de la siguiente manera:



- Electrodeposición de metales, que se aplica a soluciones provenientes de un proceso de lixiviación, previamente purificadas y concentradas.
- Refinería electrolítica, aplicado a metales fundidos que contienen impurezas, y éstas son usados como ánodos solubles en medio ácido.
- Electrolisis de sales fundidas, muy usado en la obtención de aluminio y separación de cloro y sodio a partir de cloruro de sodio a temperaturas relativamente altas.
- Recubrimientos galvánicos, se utilizan con fines de proteger de la corrosión como el cromado o con fines decorativos como el plateado, recubrimiento con oro.

7.2.1 Electrólisis

Es el proceso mediante el cual la energía eléctrica se emplea para producir cambios químicos mediante una reacción redox no espontánea, donde se hace pasar una corriente eléctrica, esto se lleva a cabo en un contenedor llamado celda electrolítica y se considera como uno de los principales métodos químicos de separación. La principal ventaja del método electrolítico consiste en que no es necesario aumentar la temperatura para que la reacción tenga lugar, evitándose pérdidas energéticas y reacciones secundarias, los procesos electrolíticos se basan en:

a. Leyes de Faraday (Michael Faraday 1831)

La cantidad de cambio químico producido por una corriente eléctrica, es decir, la cantidad disuelta o depositada de una sustancia es proporcional a la cantidad de electricidad pasada. Las cantidades de diferentes sustancias, depositadas o disueltas por la misma cantidad de electricidad, son proporcionales a sus pesos químicos equivalentes.

$W \propto \frac{k \times I \times t \times g}{n}$	W: peso de metal depositado en gramos
	I: Intensidad de corriente en amperios (A)
	g: peso equivalente en g/mol

Experimentalmente se ha determinado que el tiempo requerido para depositar un equivalente de cualquier metal mientras pasa la corriente de un amperio, es: 26 horas, 48 minutos, 13.5 segundos o sea $t = 96\,493.5$ segundos, por lo tanto del anterior relación se deduce:

La constante de Faraday

$$1F = \frac{1}{k} = 96\,493.5 \text{ A} \cdot \text{s}/\text{equivalente}$$



Para los cálculos se considera $F = 96\,500 \text{ A-S/equivalente}$

$F = 23\,062.3 \text{ calorías/volt-equivalente}$.

b. Sistemas de unidades eléctricas.

Para cuantificar el comportamiento de sistemas electrolíticos es necesario considerar algunas relaciones de electricidad, que se muestra en la tabla N° 7.1. La intensidad del flujo de corriente se expresa en amperes, 1 ampere permite depositar 0.001118 gramos de plata en un segundo desde una solución de iones de nitrato de plata, la diferencia de potencial o fuerza electromotriz (FEM) se mide en voltios, un voltio es la fuerza necesaria para hacer pasar un ampere a través de una fuerza opositora de un ohm de resistencia. Todos los conductores ofrecen resistencia al paso de un flujo de electrones siendo normalmente menor la resistencia de un conductor metálico que la de un conductor electrolítico.

TABLA N° 7.1
RELACIONES BÁSICAS DE ELECTRICIDAD, APLICADOS EN
ELECTROMETALURGIA

Requerimiento	Unidades	Símbolo y definición	Relaciones
Energía	---	----	$E=W*t=KW-h$
Carga	Coulomb (C)	$Q=6.25*10^{18}$ electrones	-----
Voltaje	Volt (V)	$E=10^{17}$ erg/C	$E=I*R$
Intensidad de corriente	Ampere (A)	$I=Q/t=C/s$	$Q=I*t$
Potencia	Watt (W)	$W=Q*E/t$	$W=E*I$
Resistencia	Ohm (Ω)	$R=E/I$	-----

Fuente: Domic E. Hidrometalurgia. Santiago de Chile 2001

c. Celda electrolítica

Es uno de los componentes más importantes donde se lleva a cabo la electrolisis, en donde se lleva a cabo la reacción electroquímica con la imposición externa de un voltaje mayor al del potencial reversible de celda., también es posible la aplicación de una corriente de eléctrica rectificadora que permita la transformación electroquímica. Este tipo de celdas se utilizan en la electro-síntesis de diversos compuestos, en el análisis de parámetros fisicoquímicos o bien, en la dilución de mecanismos de reacción.



El electrodo en el que ocurre la reducción se llama cátodo; mientras que el electrodo en el que ocurre la oxidación se llama ánodo. Por tanto, para que se lleve a cabo la reacción electroquímica se debe provocar una perturbación de carácter eléctrico y como consecuencia se obtiene una respuesta de tipo eléctrico, con información del compuesto analizado y los procesos de reacción en la interface conductor sólido – disolución que acompañan a la reacción. También ocurren reacciones de descomposición de agua, que provoca la producción de gases de oxígeno e hidrógeno sobre las superficies de ánodo y cátodo respectivamente

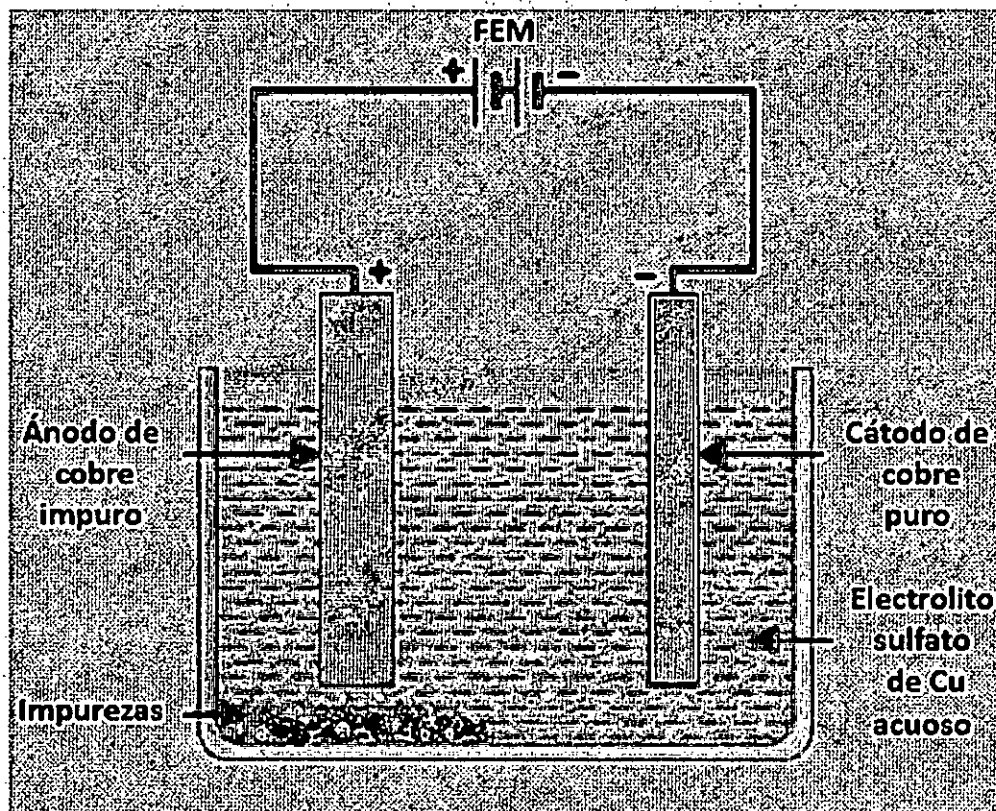
d. Componentes de una celda electrolítica:

Celda electrolítica. Depósito, donde ocurre o se lleva a cabo la electrolisis. Contiene los electrolitos y los electrodos.

- **Electrolito,** Es la sustancia capaz de descomponerse por efecto de la corriente eléctrica, esto ocurre con aquellos compuestos iónicos o covalentes que en solución o fundidos se disocian en iones, y conducen la corriente eléctrica entre los electrodos.
- **Conductor eléctrico:** Son los que llevan los electrones del ánodo al cátodo, por lo tanto, unen al cátodo con el ánodo.
- **Cátodo:** Es el electrodo que lleva electrones a la solución electrolítica o electrolito y es donde ocurre la reducción; su carga es negativa. Los iones que van al cátodo se llaman cationes y son iones positivos.
- **Ánodo:** Es el electrodo que saca electrones de la solución electrolítica, y es donde ocurre la oxidación; su carga es positiva, los iones que se dirigen al ánodo, se llaman aniones y son los iones negativos, que pueden ser activos (solubles) o inertes (insolubles).



FIGURA N° 7.1
CELDA ELECTROQUÍMICA UNITARIA DE REFINERÍA
ELECTROLÍTICA DE COBRE



Fuente: Química- Electricidad. La Electrolisis. Aplicaciones.
<http://www.sapiensman.com/tecnoficio/electricidad/eletrolisis>.

7.2. 2. Proceso de electrodeposición (EW)

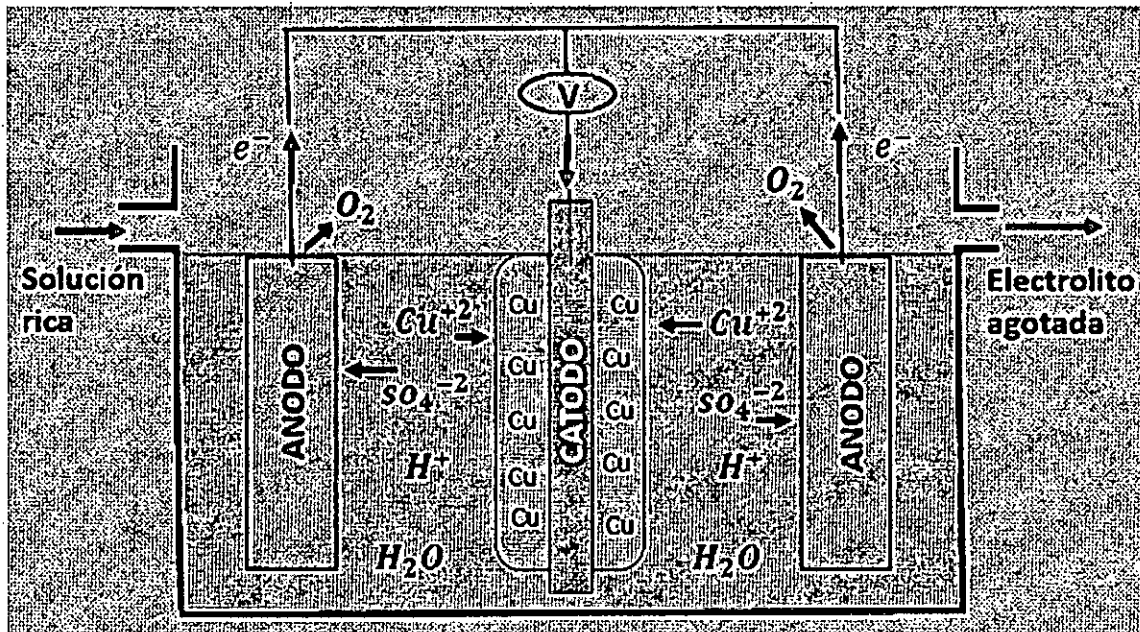
Su característica principal es que el metal ya está en la solución, se recupera depositándolo en el cátodo y el ánodo es insoluble. Permite el uso de recursos lixiviarles, tanto en soluciones neutras, ácidas y alcalinas, la obtención de algunos metales como el zinc, dependen de esta técnica para su recuperación económica.

La electrodeposición de un metal se basa en la electrolisis de soluciones acuosas o sales fundidas con ánodos insolubles, usualmente se realiza en una solución acuosa de los sulfatos de un metal preferentemente en ácido sulfúrico debido a su precio relativamente bajo, con el fin de evitar la deposición de los hidróxidos del metal. Las reacciones básicas durante la electrodeposición de soluciones acuosas son: la deposición del metal deseado en el cátodo y la evolución del oxígeno en el ánodo, desde que el oxígeno se desprende en el ánodo, la concentración de los iones metálicos disminuye y la acidez del electrolito

aumenta, lo cual puede originar una evolución del hidrogeno junto con la deposición del metal en el cátodo.

Los procesos de electrodeposición de metales no son espontáneos y necesitan un aporte de energía eléctrica para ser forzados a ocurrir, la fuente de energía eléctrica debe proporcionar corriente continua o directa (DC) a la celda, permitiendo el flujo forzado de electrones entre el ánodo y el cátodo donde son consumidos. En forma simple, la fuente de energía actúa como bomba impulsora de electrones que fluyen por los conductores y los electrodos.

FIGURA N° 7.2
PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE



Fuente: Cáceres P. (1992). "Hidrometalurgia y Electrometalurgia". Universidad de Atacama. Copiapó. Chile.

La precipitación por reducción eléctrica comúnmente es conocida como electrodeposición, es actualmente uno de los procedimientos más sencillos para recuperar metales, en forma pura y selectiva, respecto a las impurezas existentes en soluciones. Una de las características principales radica en que el metal ya está en la solución y solamente se trata de recuperarlo depositándolo en cátodos, mientras el ánodo es esencialmente insoluble, una celda de electrodeposición está constituida por:

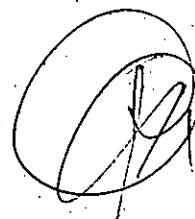
- La celda es un recipiente que contiene el electrolito y los electrodos, y en algunos casos la celda puede ser constituida por dos mitades, conectadas entre sí por un puente salino.
- El electrolito es un medio acuoso, que contiene los iones del metal a depositar y otros iones que migran permitiendo el paso de la corriente entre los electrodos. Generalmente soluciones lixiviadas y purificadas.
- El ánodo es un material metálico o solución insoluble (usualmente Pb-Sn-Ag).
- El cátodo es una lámina delgada del metal a depositar u otro metal puro diferente (acero inoxidable, aluminio).

TABLA N° 7.2

METALES QUE SE RECUPERAN POR PRECIPITACIÓN ELECTROLÍTICA
REDUCTIVA (EW)

Metal	Electrolito	Cátodo	Comentarios
Antimonio	Soda y sulfuro de sodio	Acero	
Cadmio	Solución de sulfato	Aluminio	Subproducto de la recuperación de zinc
Cromo	Solución de sulfato	Hastilloy	
Cobalto	Solución de sulfato	Acero inoxidable	Co-producto junto al cobre en el Congo
Cobre	Solución de sulfato	Cobre o acero inoxidable	Soluciones de lixiviación de alta ley o después de SX
Galio	Solución de soda (NaOH)	Acero inoxidable	Co-producto de la obtención de aluminio
Manganeso	Solución de sulfato	Acero inoxidable	
Níquel	Solución de sulfato	Níquel o acero inoxidable	
Oro	Solución de cianuro	Lana de acero	
Plata	Solución de nitrato	Plata o grafito	
Teluro	Solución (NaOH)	Acero inoxidable	
Zinc	Solución de sulfato Solución (NaOH)	Aluminio Acero inoxidable	Producción de zinc en polvo

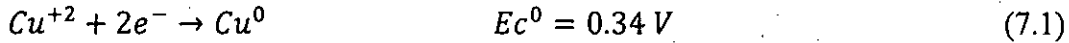
Fuente: Cáceres G. Hidrometalurgia y Electrometalurgia. 1992



Las reacciones que ocurren durante la electrodeposición del cobre son:

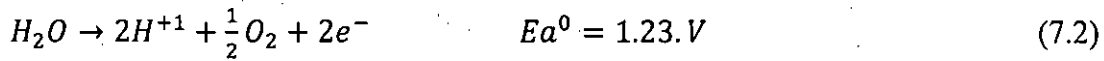
Reacción catódica, la reacción en el cátodo en la separación por electrolisis es la deposición de cobre en la lámina de acero inoxidable, ésta viene dada por:

La reducción del ion cúprico:



Reacción anódica, en electrodeposición de cobre, el ánodo es generalmente una aleación insoluble que no participa en la reacción, pero que actúa solamente como soporte electrónico; de tal modo que la reacción principal es la descomposición electroquímica según:

La descomposición del agua:



Reacción total:

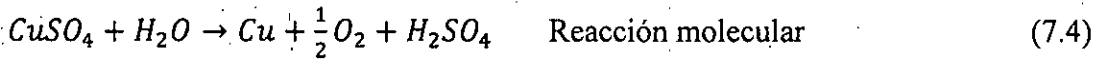
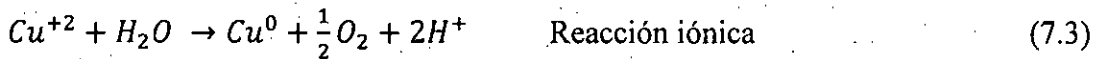
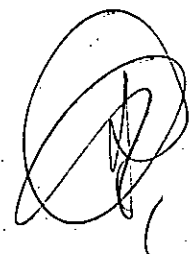


TABLA N° 7.3
REACCIONES ANÓDICAS Y CATÓDICAS ALTERNATIVAS PARA LA ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE

Reacciones anódicas	$E^0 (V)$	Reacciones catódicas	$E^0 (V)$
$Mn^{+2} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-}$	-1.80	$Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu^0$	0.34
$Pb^{+2} + H_2O \rightarrow PbO_2^{+} + 4H^{+} + 2e^{-}$	-1.45	$Cu^{+1} + e^{-} \rightarrow Cu^0$	0.52
$2Cl^{-2} \rightarrow Cl_2 + 2e^{-}$	-1.36	$Ni^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Ni^0$	-0.25
$3H_2O \rightarrow O_2 + 4H^{+} + 4e^{-}$	-1.23	$Co^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Co^0$	-0.28
$Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e^{-}$	-0.77	$Zn^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Zn^0$	-0.76
$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow SO_4^{-2} + 4H^{+} + 2e^{-}$	-0.17	$Fe^{+3} + 2e^{-} \rightarrow Fe^{+2}$	0.77
$2Sb \rightarrow Sb_2O_3 + 6H^{+} + 6e^{-}$	-0.15		
$Cu^0 \rightarrow Cu^{+2} + 2e^{-}$	-0.15		
$Pb^0 \rightarrow Pb^{+2} + 2e^{-}$	-0.12		

Fuente: Domic M. E. Hidrometalurgia. 2001



Para realizar la electrólisis es necesario aplicar entre los electrodos una diferencia de potencial mayor que la diferencia de potencial mínima de electrólisis. Para la obtención en condiciones estándar esta diferencia de potencial mínima se determina de la siguiente manera:

$$E^0 = E_c^0 - E_a^0 \quad (7.5)$$

$$E^0 = 0.34 \text{ V} - 1.23 \text{ V} \quad (7.6)$$

$$E^0 = 0.89 \text{ V} \quad (7.7)$$

7.2.3. Variables que afectan la electrodeposición de cobre

a. Efecto de la concentración de sulfato de cobre en el electrolito

A bajas concentraciones del electrolito la velocidad de difusión es lenta y, normalmente, es la que controla la totalidad del proceso. Es decir, el proceso completo es controlado por difusión y se favorece la producción de polvo. Lo opuesto ocurre a concentraciones altas del electrolito. Para obtener un producto de calidad es recomendable operar con un contenido de cobre mayor a 30 g/l en el electrolito. Si el contenido baja de este valor la calidad de cobre catódico se deteriora y en consecuencia habrá un mayor contenido de azufre en el depósito, esto es causado por un cambio en la distribución y tamaño de los cristales depositados. La presencia de más de 50 g/l, puede provocar la formación de cristales de cobre en las tuberías.

b. Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en el electrolito

La concentración en exceso de ácido sulfúrico produce corrosión del ánodo; y si por lo contrario; es poca la concentración, esto perjudica la calidad del depósito. Si la concentración sobrepasa los 180 g/l, la corrosión del ánodo es mayor, y es necesario incrementar el agua en el electrolito o reducir la adición de ácido. Si hay menos de 150 g/l, el cobre catódico depositado será blando y difícil de desmontar. También se reduce la conductividad del electrolito y por consiguiente aumenta el costo de la electricidad, gráficamente se puede observar en la figura N^o 7.3, cuando aumenta la concentración de ácido sulfúrico aumenta la conductividad eléctrica, en ausencia del ácido la conductividad es casi nula.

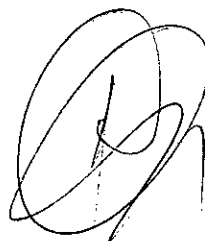
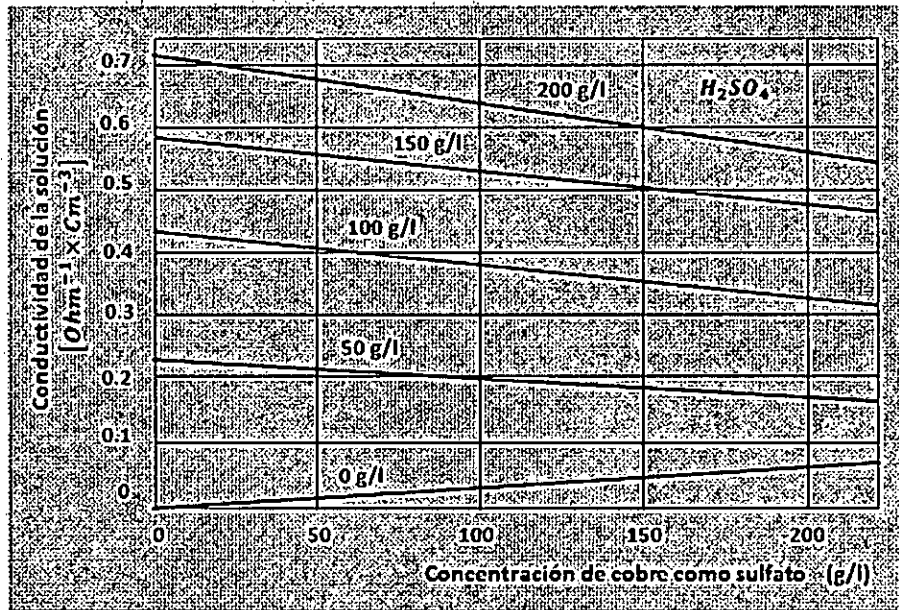


FIGURA N° 7.3
CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE SULFATO DE COBRE A DIFERENTES
CONCENTRACIONES DE ÁCIDO SULFÚRICO

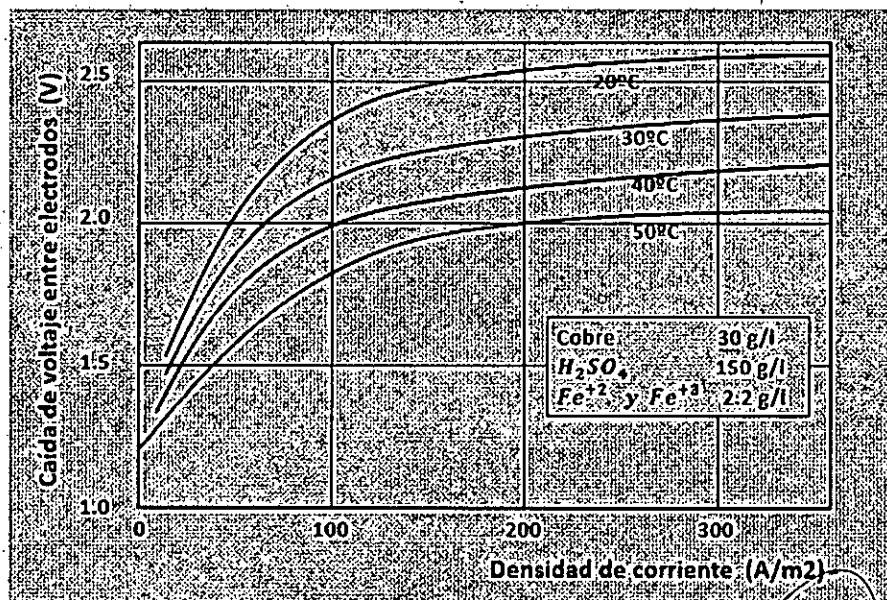


Fuente: Domic M. E. Hidrometalurgia. 2001

c. Efecto de la temperatura del electrolito:

Aumentando la temperatura se aumentan la velocidad de difusión y la tasa de crecimiento de los cristales, ambos factores favorecen a la formación de un depósito más grueso de cristales de cobre, de esta manera, el aumento de la temperatura permitirá formar un depósito más coherente y grueso.

FIGURA N° 7.4
EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA CAÍDA DE VOLTAJE ENTRE
ELECTRODOS



Fuente: Domic M. E. Hidrometalurgia. 2001

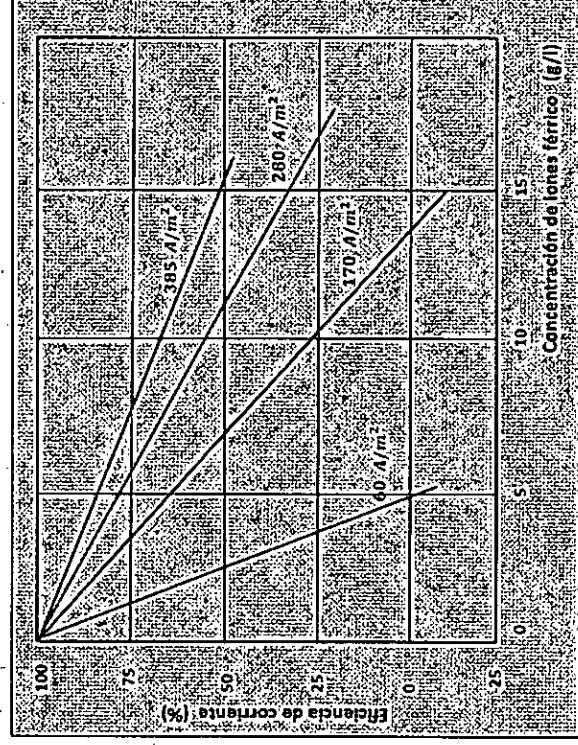
Es importante mantener la temperatura tan constante como sea posible para minimizar el desprendimiento de óxido de plomo del ánodo ($45 \pm 2^\circ\text{C}$). Una temperatura menor de 30°C , puede dar como resultado un grano más grueso y por consiguiente, un cobre catódico de menor calidad. Una temperatura de más de 50°C puede degradar el orgánico en el proceso de extracción por solventes, asimismo incide en el gasto de energía frente a la calidad de cobre obtenido.

d. Efecto de la densidad de corriente

A bajas densidades de corriente la descarga del ion es lenta, es decir, el proceso será controlado por la velocidad de reacción química y la tasa de crecimiento de los cristales es mucho mayor que la velocidad de nucleación; de esta manera, el producto será un depósito grueso, a densidades de corriente muy altas ocurre lo contrario. El rango de operación depende del cobre que llega a casa de celdas y varia cambiando la potencia del rectificador. A baja densidad de corriente (100 a 200 A/m^2), se producen otros efectos en la calidad del cátodo (por ejemplo, baja temperatura, bajo contenido de cobre, etc.). El nivel óptimo es de 280 A/m^2 . A niveles de corriente de 280 a 300 A/m^2 , se puede obtener cobre catódico de buena calidad en condiciones constantes de operación. También influye la presencia de iones férrico y ferroso en el electrolito.

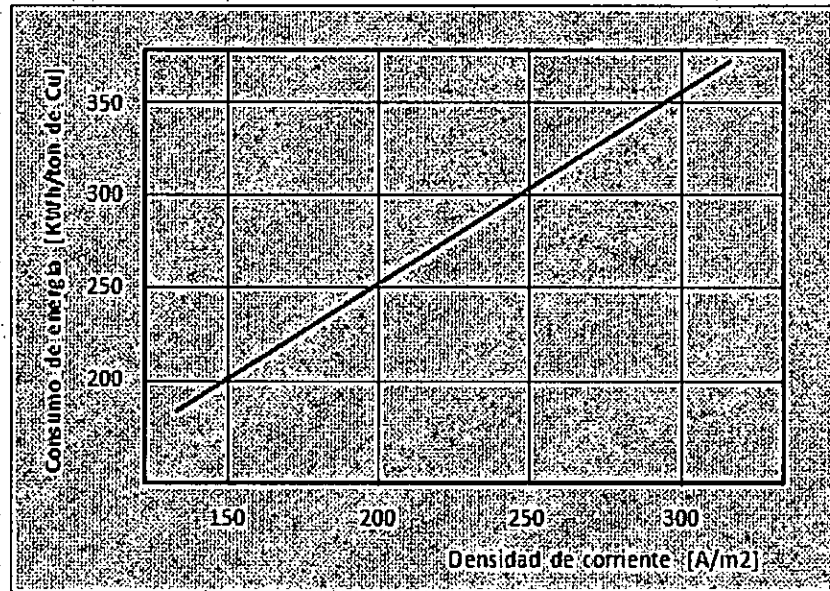
FIGURA N° 7.5
EFFECTO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE SOBRE LA EFICIENCIA DE CORRIENTE

Y LA PRESENCIA DE IONES FERROSO Y FÉRRICO EN EL ELECTROLITO



Fuente: Domic M. E. Hidrometalurgia. 2001

FIGURA N° 7.6
CONSUMO DE ENERGÍA EN ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE



Fuente: Domic M. E. Hidrometalurgia. 2001

La densidad corriente tiene también efectos sobre el consumo de energía en la electrodeposición de cobre, a mayores densidades de corriente mayor es el consumo de energía, lo que incide directamente en el costo de operación, sin embargo esto está relacionado con el área del cátodo.

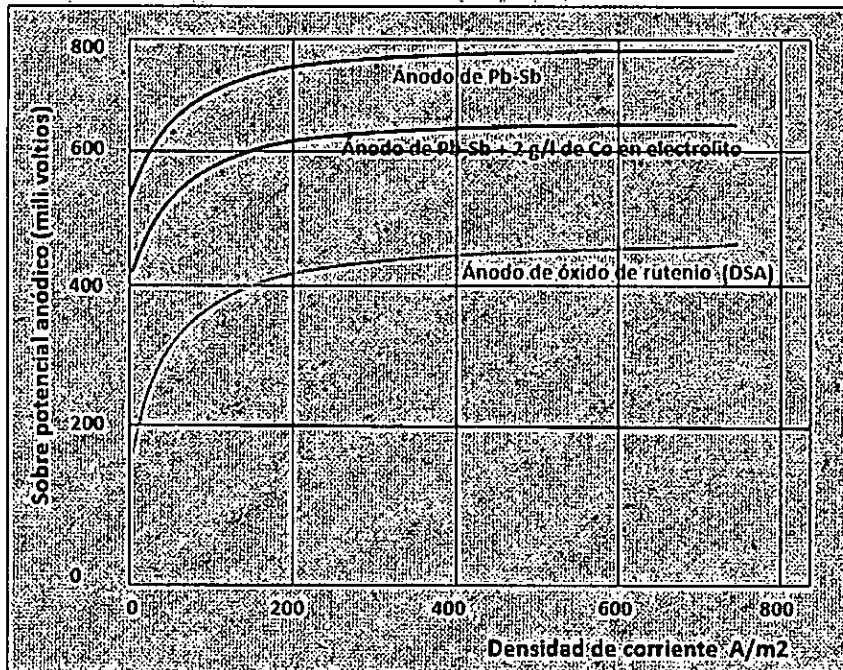
e. Efectos del espacio de separación entre electrodos

Si la distancia es mayor que los valores especificados de separación entre electrodos, se forma una capa delgada, que cuando se procesa la placa no se despegar. Si la distancia es menor, en la zona de alta densidad de corriente se forma una capa de crecimiento acordado y nodular. Se prefiere un cobre catódico.

f. Efecto de tipo de ánodo en electrodeposición

Inicialmente se usaron ánodos de plomo-antimonio. Sin embargo, por problemas de atrapamiento de orgánico fueron reemplazadas por ánodos de plomo-calcio. También se usan ánodos de plomo-estaño-estroncio y plomo-estaño-calcio. Otro desarrollo en los ánodos se ha dirigido a minimizar la cantidad de plomo o aleación de plomo usada en ellos. La tendencia observada es hacia la obtención de aleaciones de plomo fáciles de moldear, pero existen alternativas en el uso de ánodos como el de titanio y rutenio que encontraron aplicación industrial si su costo no es superior a un 25% sobre las aleaciones de plomo. El tipo de cátodo que se usa también incide sobre el consumo de energía. (fig.).

FIGURA N° 7.7
EFFECTO DEL CATODO SOBRE EL VOLTAJE APLICADO Y
LA DENSIDAD DE CORRIENTE

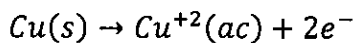
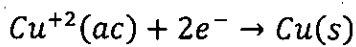


Fuente: Domic M. E. Hidrometalurgia. 2001

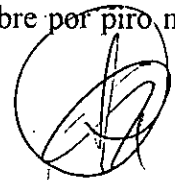
7.2.4. Refinería electrolítico de cobre.

El afino electrolítico de cobre se define como la disolución electroquímica de los ánodos impuros de cobre en un electrolito que contiene CuSO₄ y H₂SO₄ para permitir que el metal se deposite en forma selectiva y con máxima pureza sobre cátodos de cobre; es una forma de selección electrolítica de cobre puro a partir del electrolito sin tomar las impurezas del ánodo (cobre blíster), se obtiene cobre esencialmente libre de impurezas, donde los ánodos de cobre con una pureza típica de 98.5-99.5% Cu es electrorefinado para producir cátodos con una pureza de > 99,997% de cobre.

Usan electrolitos acuosos, a temperaturas relativamente bajas, como Cu, Zn, Ni, Co, Au, Ag. Los que se realizan con electrolitos de sales fundidas, se desarrollan a temperaturas altas, como la recuperación de Al, Mg, Li. (Ver figura N° 7.1)



El electro-refinación de un metal consiste en la disolución anódica del metal impuro y el posterior depósito catódico de este metal puro. El proceso de refinación acuosa del cobre es el más importante, pues prácticamente toda la producción de cobre por piro metalurgia



es electro refinada. A menor escala, se practica también la electro refinación de Pb, Ni, Ag, Au y otros metales menores.

Objetivos:

- Eliminar las impurezas que perjudican las propiedades eléctricas y mecánicas del cobre, tales como: As, Sb, Bi, O, S, Se, Te, Fe, Co, Ni y Pb.
- Recuperar las impurezas valorizables, como: Au, Ag, metales del grupo del platino y selenio.

a. Descripción del proceso

Los ánodos se moldean en la fundición y son de cobre impuro (99.4 a 99.8 % Cu) y los cátodos son láminas de cobre puro (99.98 % Cu) u de acero inoxidable sobre el cual se va a depositar el cobre puro.

Reacción catódica: $Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu$ $E = -0.34 V$ (precipitación de cobre)

Reacción anódica: $Cu \rightarrow Cu^{+2}(ac) + 2e^{-}$ $E = 0.34 V$ (disolución de cobre)

***Reacción global de la celda:* $Cu \rightarrow Cu$ $\Delta E = 0 V$**

Los resultados del proceso son:

- Deposición de cobre puro en el cátodo.
- Disolución de cobre impuro en el ánodo.
- El electrolito se enriquece en impurezas y en cobre
- Se produce un barro anódico, rico en oro y plata-

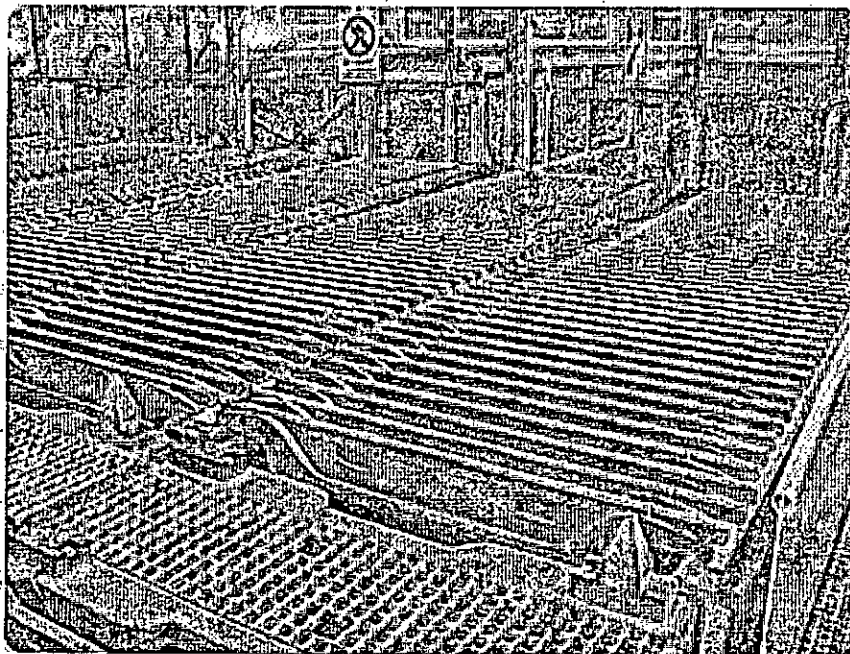
El electrolito es una solución ácida de sulfato de cobre que contiene entre 40 y 50 g/l de Cu^{2+} y 180 a 200 g/l de H_2SO_4 . La temperatura de trabajo es del orden de 60 °C y la densidad de corriente varía entre 180 y 250 A/m².



TABLA N° 7.4
RANGOS DE COMPOSICIÓN INDUSTRIAL
DE ÁNODOS Y CÁTODOS DE COBRE

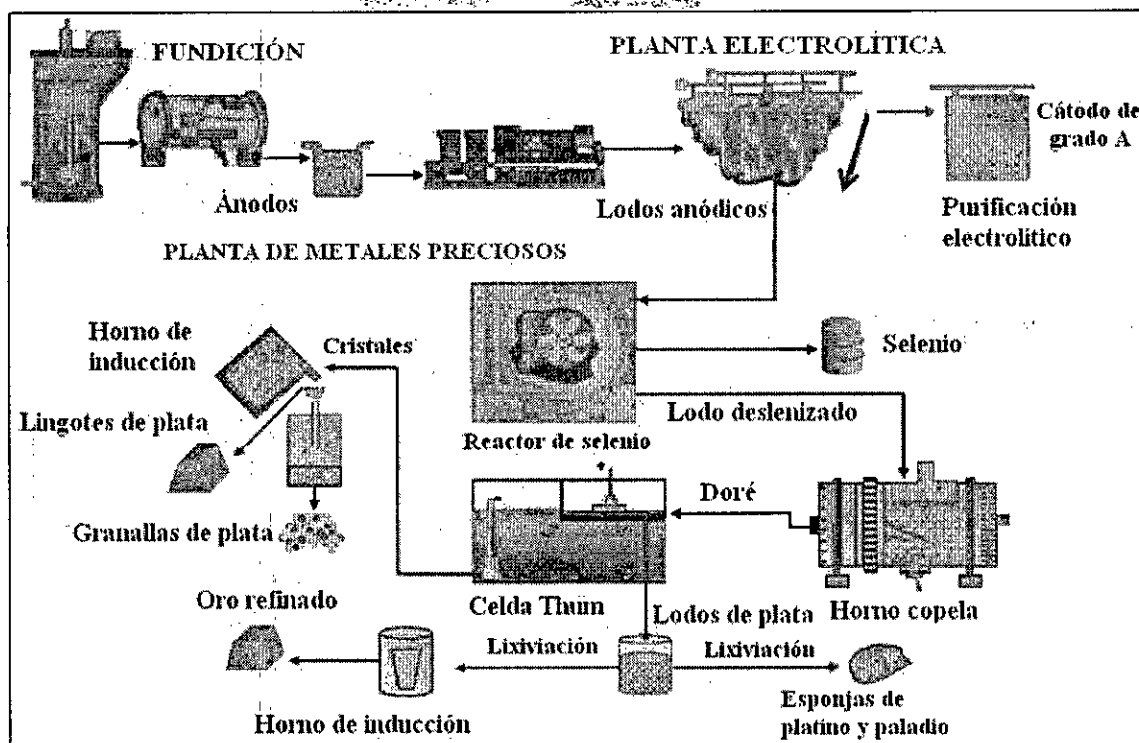
Elemento	Ánodos (rango de %)	Cátodos (rango de %)
Cu	99.4 - 99.8	> 99.99
O	0.1 - 0.3	no analizado
Ni	< 0.5	< 0.0010
Pb	< 0.1	< 0.0005
As	< 0.3	< 0.0002
Sb	< 0.3	< 0.0002
Se	< 0.02	< 0.0002
Fe	0.002 - 0.03	0.0002 - 0.0020
Te	< 0.001	< 0.0001
S	0.001 - 0.003	0.0004 - 0.0010
Bi	< 0.01	< 0.0001
Ag	< 0.1	0.0005 - 0.001
Au	< 0.005	< 0.00001

FIGURA N° 7.8
VISTA PANORÁMICA DE UNA PLANTA DE REFINERÍA ELECTROLÍTICA



Fuente: Cortesía de SPCC Perú

FIGURA N° 7.9
PLANTA DE REFINACIÓN DE LODOS ANÓDICOS



Fuente: Cortesía de SPCC Perú

Durante el electrólisis, el cobre y los metales menos nobles que él: As, Sb, Bi, Fe, Co, Ni, Pb, pasan desde el ánodo a la solución; mientras que los metales más nobles como oro y plata, y los sulfuros, seleniuros y telururos de cobre y plata, muy refractarios a la disolución electroquímica, no se disuelven, decantan y pasan al barro anódico.

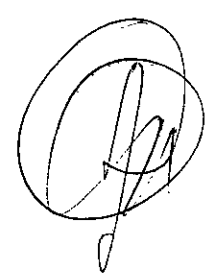
El cobre es **depositado sobre el cátodo**; mientras que los metales menos nobles como Fe, Ni y As permanecen en la solución. Un circuito de purificación del electrolito permite eliminar estos elementos y evitar así que su concentración aumente en solución con el tiempo. El electrolito circula en circuito cerrado en la planta de electro refinación.

Ánodo

- Cobre: $Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^{-}$
- Menos nobles: $Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^{-}$
- Más nobles: Au sólido que decanta al fondo.

Cátodo

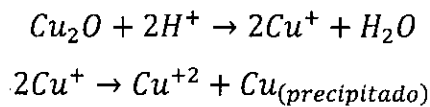
- Cobre: $Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu$
- Menos noble: $Fe^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Fe$; no se depositan
- Más nobles: No están en la solución.



Además, para mejorar la calidad del depósito catódico, se agrega al electrolito sustancias orgánicas en pequeñas cantidades, llamadas inhibidores de cristalización, tales como: tiourea, cola y avitone.

Finalmente, como la concentración de cobre aumenta en el electrolito, debido a la disolución química del óxido cuproso contenido en el ánodo, es necesario que una parte del electrolito sea sometida al proceso de electro obtención para mantener la concentración de cobre constante en solución.

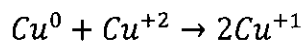
b. Disolución química (ánodo):



En el caso del electro refinación de cobre, el electrolito circula en circuito cerrado en la planta. Solamente una pequeña parte del caudal del electrolito pasa en un circuito de purificación para bajar el nivel en impurezas del electrolito.

c. Eficiencia de corriente (η)

- Reacción de electrodo simultánea.
- Interacción de productos catódicos y anódicos, descomposición del agua produce oxígeno en el ánodo e hidrogeno en el cátodo.
- Reversibilidad del proceso del electrodo, deposición parcial de cationes sobre el electrodo, retornando el resto a su condición original.
- Interacción del producto con el electrolito, el ion cúprico disuelve químicamente el cobre metálico depositado en medio ácido:

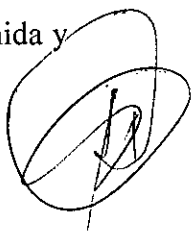
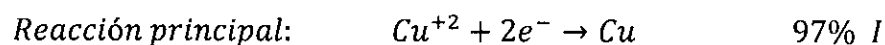


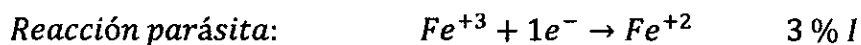
El peso de material efectivamente depositado frente a la deposición teórica, constituye la eficiencia de corriente, por lo tanto:

$$W = \eta \frac{I \times t}{F} \cdot \frac{g}{n}$$

Como concepto, indica la fracción de corriente que es efectivamente utilizada en la reacción de electrodeposición de cobre. Así, por ejemplo, si la eficiencia de la corriente es de 80%, significa que solamente el 80% de la corriente está siendo útilmente consumida y el 20% restante está siendo empleado en reacciones paralelas o parasitarias, fugas, etc.

Por ejemplo, en EW de Cu:





d. Voltaje aplicado a una celda electrolítica

- Voltaje de reacción química o de descomposición

$$E_{RQ} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\hat{a}_{H^+}]^2}{[\hat{a}_{Cu^{+2}}]} \quad (7.1)$$

$$E_{RQ} = \frac{-\Delta h}{nF} + T \frac{\Delta s}{nF} \quad (7.2)$$

$$E_{RQ} = \frac{-\Delta h}{23060 \times n} \quad (7.3)$$

La ecuación (7.1), aplicado a los procesos de electrodeposición o precipitación por electrolisis de una solución lixiviada y purificada, la ecuación (7.2), se le conoce como la relación de Gibbs-Helmoltz, la ecuación (7.3) es una relación práctica para el cálculo de voltaje de una reacción química o de descomposición, se le conoce como la ecuación de Thomson.

- Voltaje de resistencia óhmica

Se calcula mediante la resistencia del electrolito, lo cual depende de la concentración, temperatura, el pH y la naturaleza del electrolito; además el área catódica, la distancia de cátodo-ánodo.

$$E_R = RI \quad R = r \frac{l}{S}$$

r : resistividad específica en ohm-cm
 l : distancia ánodo – cátodo en cm
 S : área del cátodo

Otros, se debe tomar en cuenta otras caídas de voltajes como: por contacto, por efecto de polarización provocada por la descomposición de gases como el hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo.

Por ejemplo en la electrodeposición de cobre se debe tomar en cuenta lo siguiente:

- Voltaje de reacción: 0.92
- Voltaje de cátodo: 0.05
- Voltaje de ánodo: 0.65
- Voltaje de resistencia óhmica: 0.20



- Voltaje de contactos: 0.08
- TOTAL 1.90 V

TABLA N° 7.5
CONDICIONES DE TRABAJO DE ALGUNAS PLANTAS DE
ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE

	Chambishi Zambia	Nchanga Zambia	Shituro Zaire	Chuquicamata Chile	Bluebird Arizona	Bagdad Zaire
Producción ton/año	20,000	110,000	125,000	130,000	5,000	6.500
Solución lixiviada:						
Cu (g/l)	45	45	55	22	36	50
CuSO ₄ (g/l)	30	29	7	54	146	150
Fe ⁺² (g/l)	4	21	1.8	3.4	0.2	
Fe ⁺³ (g/l)	6	05	1.0	1.4	1.3	
T (°C)		55	62	30	25	27
Electrolito de celda:						
Cu (g/l)	25	28	30	8	33	25
H ₂ SO ₄ (g/l)	70	59	62	60	151	185
Ánodos de Celda:						
Material	Pb-Sb	Pb-Sb	Pb-Sb	Pb-Sb-Ag0.6	Pb-Sb	
Área (m ²)		1.1x0.85	1.15x0.7	1.3x0.85		
Espesor (m)		0.012	0.01	0.010		
Vida (años)		2 a 3	2 a 3	6 a 7		
Cátodo:						
Área (m ²)		0.95x0.95	1.05x0.8	1.20x0.90	0.90x0.90	
Ciclo (días)	5	4 a 5	5	5 a 8	8	
Peso (Kg)	40	40 a 50	45	70	60	
Cu (%)		99.54	99.75	99.9	99.9	99.9
Consumo						
D.C. (A/m ²)	180	200	235	130	180	320
Eficien. (%)	77	85	88	76	80-85	85
E. celda (V)	2.5	2.25	2.15	2.05	2.0	2.0
KWh/ton Cu	2700	2300	2000	2200	2600	2200

Fuente: Domic M. E. Hidrometalurgia. 2001



TABLA N° 7.6
REQUERIMIENTO DE ENERGÍA PARA OPERACIONES
DE ELECTROMETALURGIA DE ALGUNOS METALES

Metal	Electrodeposición (KW/ton)	Refinería electrolítica (KW/ton)
Aluminio	18,000	20,000
Cadmio	1,500 a 2,200	600
Cromo	11,000 a 19,000	-----
Cobalto	2,700 a 3,600	-----
Cobre	2,000	250
Estaño	-----	190
Manganeso	9,000 a 10,000	-----
Níquel	3,700	2,800
Oro	-----	300
Plata	1,300 a 2,200	600
Plomo	-----	150

Fuente: Domic E. Hidrometalurgia. Santiago de Chile 2001



TABLA N° 7.7
RESUMEN DE PRINCIPALES PROCESOS DE RECUPERACIÓN
ELECTROLÍTICA DE ALGUNOS METALES

Proceso electrolítico	Tipo electrolito	Electrolito	Reacciones típicas
Reducción Electrolytica	Inerte	Acuoso	Catódica: $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu^0$ Anódica: $H_2O \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$
		Sales fundidas (Cloruros)	Catódica: $Mg^{+2} + 2e^- \rightarrow Mg^0$ Anódica: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$
		Sales fundidas (Sulfatos)	Catódica: $Pb^{+2} + 2e^- \rightarrow Pb^0$ Anódica: $S^{+2} \rightarrow S^0 + 2e^-$
	Consumible	Acuoso	Catódica: $Cu_2S + 2e^- \rightarrow Cu^0 + S^{+2}$ Anódica: $H_2O \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$
		Sales fundidas Fluoruros	Catódica: $Al^{+3} + 3e^- \rightarrow Al^0$ Anódica: $O^{+2} + C \rightarrow CO + 2e^-$
Oxidación Electrolytica	Anodo de metal consumible	Acuoso	Catódica: $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu^0$ Anódica: $Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^-$
		Sales fundidas Fluoruros	Catódica: $Al^{+3} + 3e^- \rightarrow Al^0$ Anódica: $Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^-$
	Anodo de sulfuro	Acuoso	Catódica: $Ni^{+2} + 2e^- \rightarrow Ni^0$ Anódica: $Ni_3S_2 \rightarrow 3Ni^{+2} + 2S^0 + 6e^-$

Fuente: Domic E. Hidrometalurgia. Santiago de Chile 2001

CAPITULO VIII

PROCEDIMIENTOS DE LABORATORIO EXPERIMENTAL

8.1. Introducción

Para realizar investigaciones en el área de la metalurgia extractiva, es importante contar con equipos básicos y calibrados para obtener resultados convincentes; es necesario contar con los siguientes:

- Con una infraestructura adecuada con instalaciones básicas de energía con tuberías y tanques de recepción de desechos líquidos y sólidos, para realizar la ejecución de trabajos experimentales con responsabilidad social y cumplimiento de normas ambientales.
- Preparación de muestras, con reductores de tamaño, tamices, con fines educativos pueden ser morteros de acero inoxidable para muestras de 5, 1, 0.50, 0.20, 0.10 kilogramos.
- Análisis químico vía clásica e instrumental: volumetría, gravimetría y absorción atómica, con instrumentos y recipientes de medición.
- Análisis físico lo mínimo con microscopios de resolución aceptable.
- Equipos para ejecución de pruebas experimentales, la mayoría son elaborados y diseñados por los mismos estudiantes de acuerdo al tipo de prueba que va a realizar, si ya existen modificar o adecuar de acuerdo a sus necesidades.
- Es necesario contar con insumos químicos básicos.

Para la ejecución de cada prueba experimental el estudiante debe conocer el marco teórico y aspectos relacionados al tema de investigación y debe estar motivado, para determinar y la solución del problema, para lo cual es necesario comenzar con una premisa o conjetura sobre resultados que espera obtener, esto permite obtener resultados óptimos e identificar sus parámetros controlantes para manipular los variables y dar respuestas a su variable dependiente, y es necesario aclarar en este tipo de investigaciones no existe población; generalmente se denomina “muestra” al material problema que se somete al tratamiento experimental, estadísticamente la muestra a inferir son los resultados obtenidos o respuestas a la variable dependiente, el número de resultados o respuestas depende del diseño experimental. La “muestra” o variable de entrada al proceso, en muchos casos sirve para realizar comparaciones cambiando condiciones del proceso.

8.2. Procedimiento usual de pruebas experimentales.

8.2.1. Caracterización del mineral a tratar

El muestreo generalmente realiza el geólogo en el área de explotación o prospectada, se realizan estudios exploratorios de superficie y profundidad y obtienen una muestra que representa el proyecto, lo cual es recibida en el laboratorio experimental. En muestras representativas del mineral, se realizaron los siguientes análisis: análisis físicos, análisis químicos globales, análisis mineralógico (muestra en roca), análisis granulométrico, estandarización de curva de molienda, este tipo de muestras de mineral deben ser con una granulometría homogénea y definida.

Por ejemplo para un tratamiento de un mineral oxidado de cobre por método de lixiviación ácida por agitación se requiere conocer las características químicas, mineralógicas del mineral, para lo se manda a realizar el análisis químico, microscopía óptica, difracción.

TABLA Nº 8.1
ANÁLISIS QUÍMICO DE MINERAL

ELEMENTO	Cu tot.	CuOx	Pb	Zn	Au (*)	CO2	SiO2	Fe	CaO	S
Contenido (%)	4.2	3.82	0.04	0.03	<0.005	0.4	37.5	24.24	18	0.12

Fuente: Realizado en laboratorio MILAB. 2008.

(*) Onza/Ton.

TABLA Nº 8.2
ANÁLISIS MINERALÓGICO DEL MINERAL

Composición de la Ganga	Minerales de Cobre
Magnetita	Crisocola
Hibsitita (Granate)	Azurita
Calcita	Chalcantita
Cuarzo	Malaquita y cuprita
Hematita	Calcosita y covelita
Limonita	Calcopirita
	Bochantita

Fuente: Elaborado de acuerdo a la observación con microscopía óptica 2008

Una caracterización incluye también análisis granulométrico de la muestra inicial del mineral, por ejemplo puede presentar de la siguiente manera. Se realiza el análisis granulométrico de la muestra inicial y se determina que tiene un $d_{80} = 790 \text{ mm}$, como se puede observar en la figura siguiente:

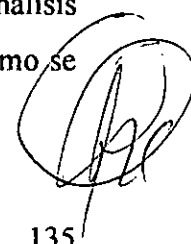
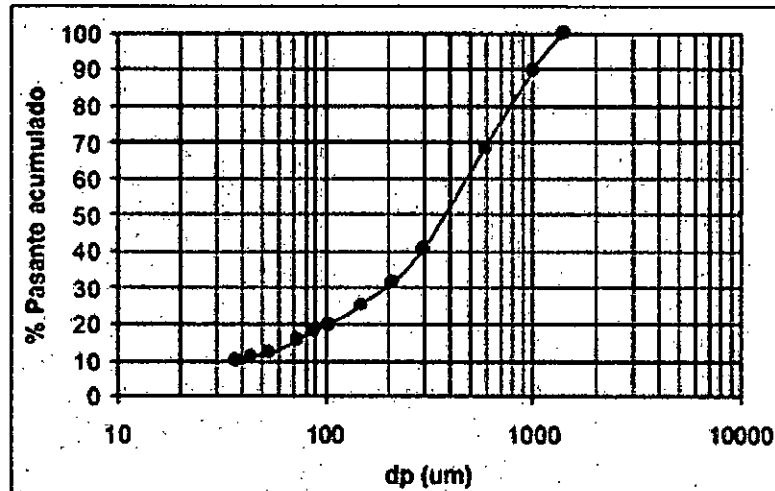
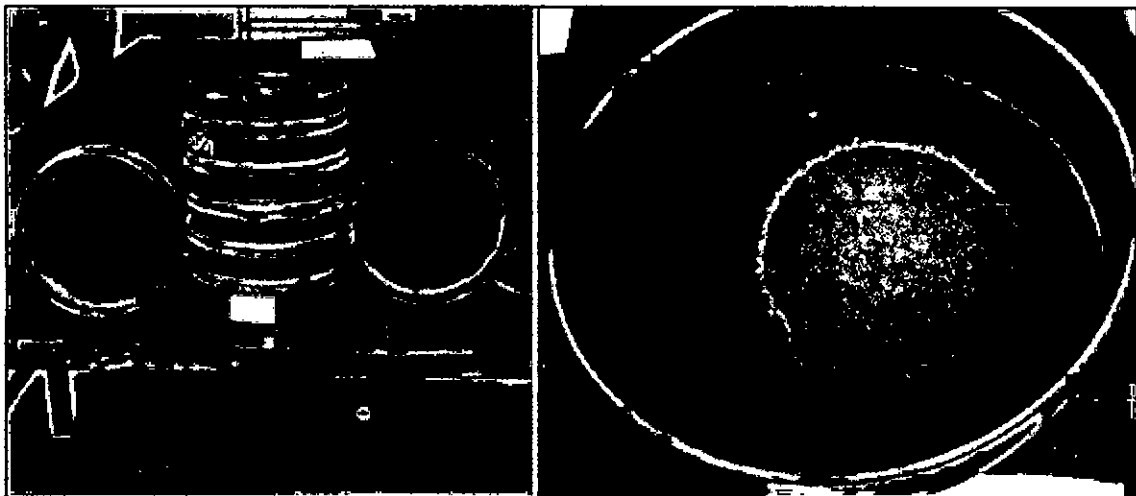


FIGURA N° 8.1
ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO DE UNA MUESTRA DE MINERAL



Fuente: Laboratorio de Metalurgia Extractiva de Escuela Politécnica de Quito Ecuador 2001

FIGURA N° 8.2
FOTOGRAFÍA DE TAMIZADO DE UNA MUESTRA PARA UN EXPERIMENTO



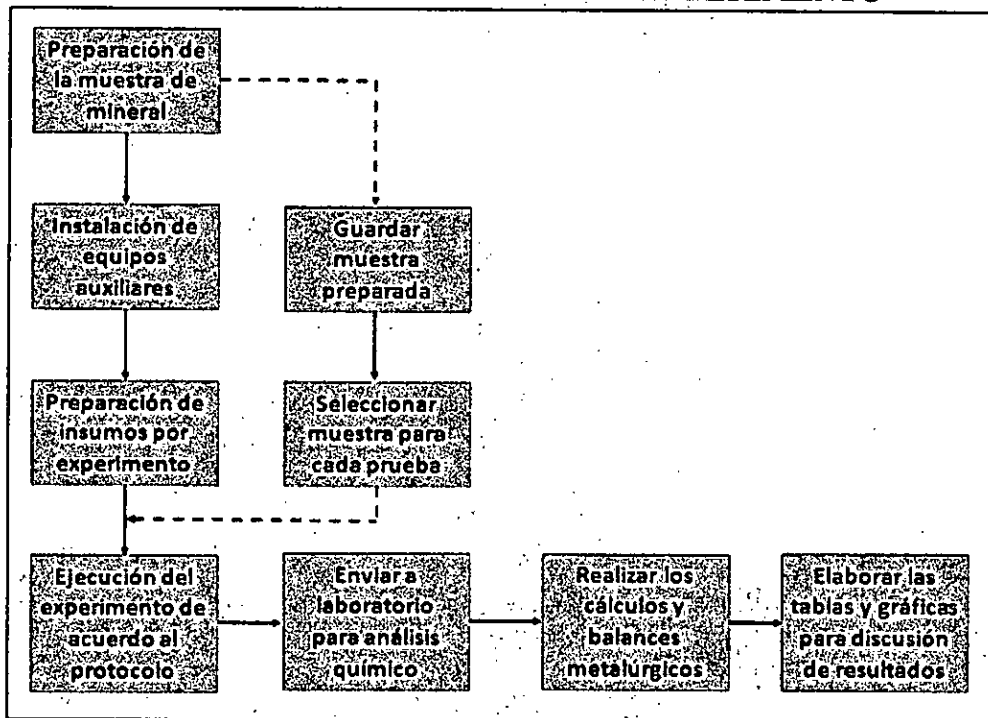
Fuente: LOPU 2015

Una muestra inicial presenta tamaños de partícula que varían, por lo que es necesario realizar el tamizado.

8.2.2. Secuencia de ejecución del experimento

Es importante elaborar el diseño del experimento, para el control de variables y relacionar entre las variables independientes y variable dependiente o variable respuesta, lo que permite obtener resultados esperados y satisfacer la hipótesis planteada.

FIGURA N° 8.3
DIAGRAMA DE EJECUCIÓN DEL EXPERIMENTO

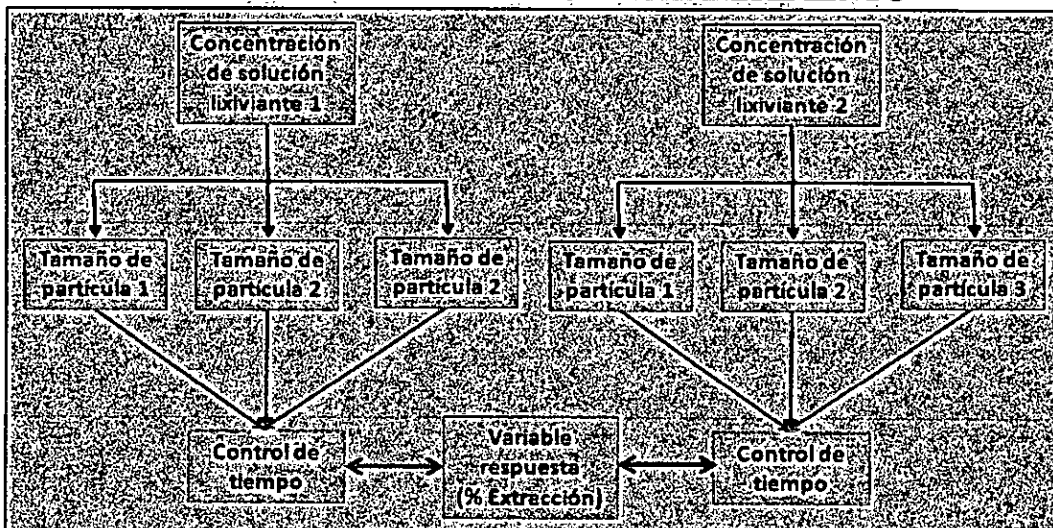


Fuente: Elaboración propia

8.2.3. Diseño experimental

Para realizar el control de variables y dar respuesta al problema planteado y confirmar la hipótesis, se debe tener en cuenta la estrategia de la ejecución y diseño del experimento.

FIGURA N° 8.4
ESTRUCTURA DE CONTROL DE EXPERIMENTO



Fuente: Elaboración propia

La figura 8.4, representa un diseño experimental de 3^3 con 27 respuestas, con adición de c3 y con 3 controles de tiempo como en el siguiente cuadro, 3 niveles y 3 factores.

TABLA N° 8.3
MATRIZ DE 3^3 CON 27 RESPUESTAS

	c1			c2			c3		
	p1	p2	p3	p1	p2	p3	p1	p2	p3
t1									
t2									
t3									

TABLA N° 8.4
MATRIZ DE 2^3 CON 8 RESPUESTAS

	c1		c2	
	p1	p2	p1	p2
t1				
t2				

TABLA N° 8.5
MATRIZ DE 2^2 .COMBINANDO FACTORES CONCENTRACIÓN Y TAMAÑO DE PARTÍCULA CON 4 RESPUESTAS CADA UNO

	c1	c2		p1	p2
t1			t1		
t2			t2		

En todos se utiliza como parámetro el tiempo, el control de tiempo depende del investigador, puede tomar muestras cada un intervalo de tiempo, cuanto mayor el número toma de muestras permite modelar el proceso con mayor acierto, para tener mayor confiabilidad en los resultados mínimo se debe replicar 3 veces cada experimento, así en un diseño 2^3 , el número de respuestas es 24 y si el tiempo se hace 5 controles, entonces este número de respuestas es 120.

8.2.4. Resultados experimentales

Se elabora un formato para anotar los resultados de cada experimento y se realiza los cálculos en el mismo cuadro, es recomendable hacerlo en una hoja de cálculo, en algunos experimentos incluye el diseño, depende de la naturaleza y complejidad del experimento.

TABLA N° 8.6
FORMATO DE RESULTADO DE CADA EXPERIMENTO

Tamaño de partícula	105 micrones
Concentración de ácido	50 g/L
Control de tiempo	Cada 30 minutos
Relación S/L	½
Velocidad del agitador	1200 RPM

Denominación	Ley de Cu	Cantidad (a)	Cantidad Cu (gramos)	Distribución %	Gasto ácido (gramos)
Ley de cabeza	4.20%	500	21		60
Solución rica (g/L)	12	1	12	68.57	
Solución lavado (g/L)	2.8	1.5	4.2	24.00	
Residuo	0.27%	482	1.3014	7.44	
Cabeza Calculada			17.5014	100.00	

(a). Ley de cabeza y residuo (gramos), Solución rica y solución lavado (litros)

8.2.5. Discusión de resultados

La tabla de discusión de resultados es de acuerdo al diseño experimental com en el cuadro siguiente:

TABLA N° 8.7
RESULTADOS DE LIXIVIACIÓN ÁCIDA DE ÓXIDO DE COBRE POR AGITACIÓN

Tiempo (horas)	Conc ácido 15 g/L			Conc ácido 35 g/L			conc ácido 50 g/L		
	105 µm	125 µm	250 µm	105 µm	125 µm	250 µm	105 µm	125 µm	250 µm
1.00	72.1	68.2	66.2	75.3	71.4	67.6	75.3	71.6	67.4
1.50	83.2	76.3	73.4	84.7	79.3	75.4	85.1	80	76.1
2.00	89.7	84.1	80.2	92.3	87.1	82.1	92.5	88.1	82.5
2.50	92.3	88.5	85.2	95.8	92.2	86.2	95.4	92.5	86.4
3.00	92.5	89.3	86.5	96	92.5	86.4	95.8	93.2	87.5

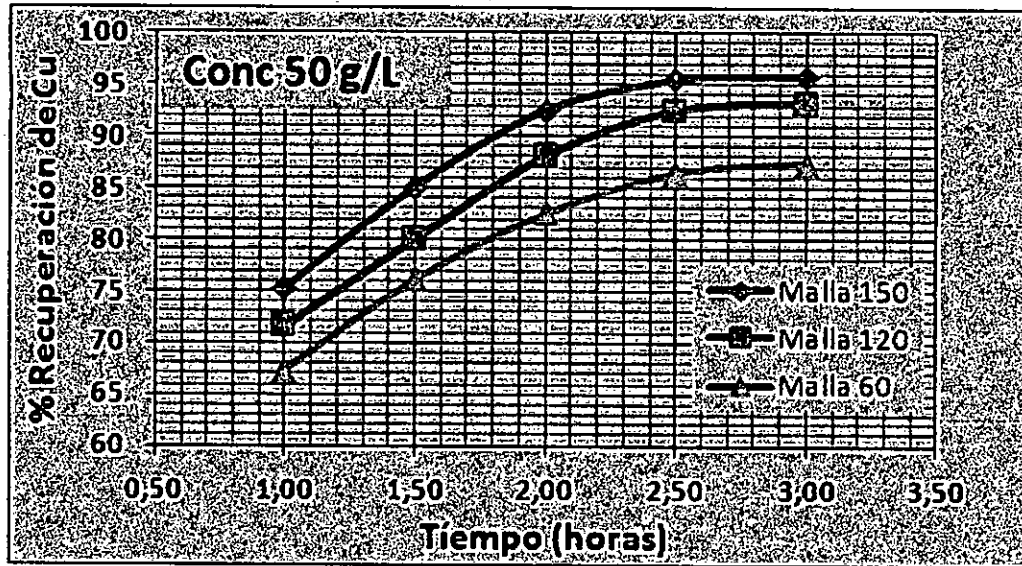
Fuente: Elaboración propia. Elaborado en base a los cuadros de pruebas experimentales. 2010

Para realizar el análisis estadístico de superficie respuesta, para un diseño de 2³, con la siguiente matriz:



FACTOR	NIVEL		
A	a1	15	g/L
	a2	50	g/L
B	b1	105	μm
	b2	250	μm
C	c1	1.0	horas
	c2	3.0	horas

FIGURA N° 8.5

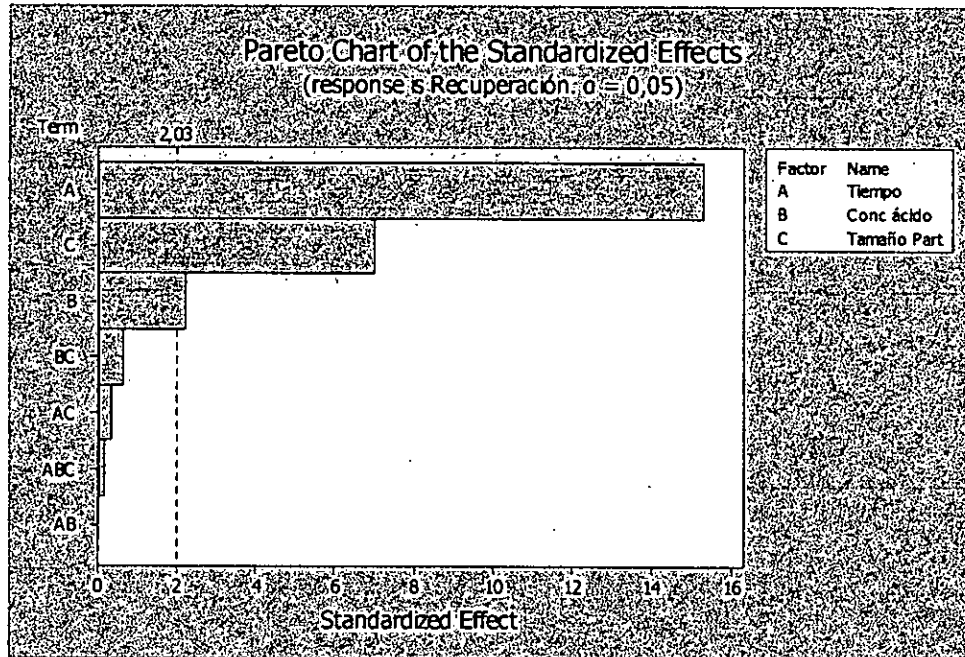


Fuente: Elaborado en base al cuadro 8.7

La gráfica de la figura 8.5 permite analizar la evolución de la extracción de cobre por método de lixiviación por agitación, donde el tiempo crítico es de 2.5 horas, llegando la máxima recuperación de 95% tamaño de partícula de 150 μm .

8.2.6. Prueba de análisis estadístico superficie respuesta

FIGURA N° 8.6



La variable más relevante es el tiempo seguida de tamaño de partícula, la concentración de ácido no es relevante, se puede trabajar a una mínima concentración y se obtiene los mismos resultados y asimismo permite ahorro en gasto de ácido.

Para realizar esta prueba se utiliza el software estadístico Minitab, que genera el modelo correspondiente que se corrige mediante análisis de varianza o correlación múltiple o también se puede usar la hoja de cálculo Excel.

V. REFERENCIAS

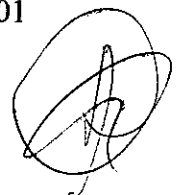
- [1]. Acevedo R.; Montes-Atenas G., "Hacia un Enfoque Dinámico de la Físico Química", Volumen 11, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ciencias de los Materiales, 2004.
- [2]. Astucuri V. "Principios de Hidrometalurgia y algunas Aplicaciones", UNI. Lima Perú (1989)
- [3]. Avendaño, C. y Domic, E. Chemical Metallurgy, Vol. III. I. Wilkomirsky, M. Sánchez y C. Hecker (Eds.). Universidad de Concepción, Chile, 1994.
- [4]. Ballester a., Verdeja L.F., Sancho j. "Metalurgia Extractiva" Editorial Reverte. Madrid España (2002).
- [5]. Bartlett, Robert W., "Solution Mining, Leaching and Fluid Recovery of Materials ", ed. Gordon and Breach, EEUU, 1992.
- [6]. Biswas, A.K. and Davenport, W.G. (1994) Extractive Metallurgy of Copper 3rd Edition, Elsevier Science Press, New York, NY (Chapter 18).
- [7]. Cáceres G. "Hidrometalurgia y Electrometalurgia" Curso de capacitación de la Universidad de Atacama. Chile Copiapó. 1992
- [8] Darkin L. S. y Gurry R. W. Fisicoquímica de metales (1953)
- [9]. Domic Mihovilovic E., "Hidrometalurgia, fundamentos, procesos y aplicaciones", Andros Impresores Ltda. Santiago de Chile. Agosto 2001.
- [10]. Habashi F. " A Textbook of Hydrometallurgy ", Metallurgie Extractive Quebec, 1993.
- [11]. Haung D H., Twigwel D. L. G. y Miller D. J. D. "Hidrometalurgia". Traducido en español por peruano Chia Aquije Luis Y Chia Aquije J. Lima Perú 2003.
- [11]. Ortega Arica, K. Y. Tesis. "Cianuración de oro desde soluciones cianuradas por intercambio iónico en Minera Santa Rosa" UNI. Lima Perú. 2009.
- [13]. Pourbaix Marcel, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", 2nd English ed. 1974, Houston, Texas, National Association of Corrosion Engineers (NACE).

Publicaciones Webb

Departamento de Ingeniería Metalurgia. Electrometalurgia. Universidad de Santiago de Chile. Santiago. Chile.

Laboratorio de Metalurgia Extractiva de Escuela Politécnica de Quito Ecuador 2001

Engineering Journal Minig. Revista de publicaciones mensuales.



VI. APÉNDICE

APÉNDICE N° 1

RESUMEN DE LAS REACCIONES PARA DETERMINAR EL EQUILIBRIO TERMODINÁMICO DE LAS ESPECIES IÓNICAS MÁS COMUNES DE FIERRO

Reacción	Ion	Ecuación de estabilidad
$Fe_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Fe^{+3} + 3H_2O$	Fe^{+3}	$\log[Fe^{+3}] = 0.72 - 3pH$
$Fe_3O_4 + 8H^+ \rightarrow 3Fe^{+3} + 4H_2O + e^-$	--	$E = 0.337 + 0.177\log[Fe^{+3}] + 0.472pH$
$2Fe(OH)^{+2} + H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 4H^+$	$Fe(OH)^{+2}$	$\log[Fe(OH)^{+2}] = -3.151 - 2pH$
$Fe_3O_4 + 5H^+ \rightarrow 3Fe(OH)^{+2} + 4H_2O + e^-$	--	$E = 0.78 + 0.177\log[Fe(OH)^{+2}] + 0.295pH$
$Fe_2O_3 + H_2O + 2H^+ \rightarrow 2Fe(OH)_2^+$	$Fe(OH)_2^+$	$\log[Fe(OH)_2^+] = -0.784 - pH$
$Fe_3O_4 + 2H_2O + 2H^+ \rightarrow 3Fe(OH)_2^+ + e^-$	--	$E = 1.61 + 0.177\log[Fe(OH)_2^+] + 0.295pH$
$2Fe^{+2} + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6H^+ + e^-$	Fe^{+2}	$E = 0.728 + 0.059\log[Fe^{+3}] - 0.177pH$
$3Fe^{+2} + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8H^+ + 2e^-$	--	$E = 0.98 - 0.0885\log[Fe^{+3}] - 0.148pH$

Fuente: Domic E. Hidrometalurgia. (2001)

APÉNDICE N° 2

SOLUCIONES CON CONTENIDO DE COBRE Y GRADO DE ACIDEZ

Nombre	Definición	[Cu] (g/l)	[ácido] (g/l)
Solución rica (SR)	Solución proveniente de la etapa de lixiviación, que alimenta a la planta SX	6	1.8 pH=5
Refino(RF)	Solución diluida en cobre proveniente de planta SX	0.5	12
Orgánico	Mezcla en volumen de un extractante orgánico y un diluyente (8 a 25% v/v)		
Extractante	Es un reactivo orgánico especial que forma un complejo con el cobre en la fase orgánica, es viscoso		
Diluyente	Es un solvente orgánico, de tipo parafina que sirve para diluir el extractante orgánico y reducir su viscosidad		
Orgánico descargado (OD)	Es el orgánico con menor concentración de cobre, proveniente de la re-extracción	4	
Orgánico cargado (OC)	Es la solución orgánico cargado de cobre, transfiere el cobre de la etapa de extracción a re-extracción.	10	
Electrolito	Es la solución de sulfato de cobre de la planta de electrodeposición.		
Electrolito descargado (ED)	Es la solución proveniente de electrodeposición.	35	180
Electrolito cargado (EC)	Es el electrolito que se carga de cobre en la etapa de re-extracción.	50	160
Orgánico semi-cargado (OSC)	Solución orgánico con bajo contenido de cobre	6	

Fuente: Cáceres G. "Hidrometalurgia y Electrometalurgia" 1992



APÉNDICE N° 3

PARÁMETROS TIPO DE REFINERÍA Y ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE

Parámetros	Refinería electrolítica	Electrodeposición
Ánodo	Cobre blíster Soluble	Aleaciones de Pb insoluble
Cátodo	Inicial cobre electrolítico	Acero inoxidable
Procedencia de cobre.	Cobre blíster	Solución LX y SX
Cobre (g/l)	40 a 50	40 a 45
Concentración de H ₂ SO ₄ (g/l)	150 a 200	160 a 180
Lodo anódico	Au, Ag, Se, Te, etc	No contiene.
Temperatura (°C)	60 a 65	40 a 45
Densidad de corriente.(A/m ²)	250 a 320	280 a 340
Eficiencia (%)	90 a 97	70 a 85
Voltaje de celda (V)	0.2 a 0.4	1.8 a 2.2
Consumo de energía(KW/ton)	280 a 390	1800 a 2000

Fuente: Electrometalurgia. Departamento de Ingeniería Metalurgia.
Universidad de Santiago de Chile. Santiago. Chile.

APÉNDICE N° 4

SERIE ELECTROQUÍMICA DE LOS METALES O "SERIE DE NOBLEZA DE LOS METALES"

Grupo	Metales	Reacción	E^0 [volts]
Metales menos Reactivos O más "nobles"	Oro	$Au^0 \rightarrow Au^+ + 1e^-$	-1.68
	Metales grupo de platino		-0.8 a 1.2
	Plata	$Ag^0 \rightarrow Ag^+ + 1e^-$	-0.799
	Mercurio	$Hg^0 \rightarrow Hg^{+2} + 2e^-$	-0.789
	Cobre	$Cu^0 \rightarrow Cu^{+2} + 2e^-$	-0.337
Estándar de referencia	Hidrógeno	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	0.000
Metales Semi-reactivos	Plomo	$Pb^0 \rightarrow Pb^{+2} + 2e^-$	0.126
	Estaño	$Sn^0 \rightarrow Sn^{+2} + 2e^-$	0.136
	Níquel	$Ni^0 \rightarrow Ni^{+2} + 2e^-$	0.250
	Cobalto	$Co^0 \rightarrow Co^{+2} + 2e^-$	0.277
	Cadmio	$Cd^0 \rightarrow Cd^{+2} + 2e^-$	0.403
	Hierro	$Fe^0 \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$	0.440
	Zinc	$Zn^0 \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$	0.763
Metales altamente Reactivos O menos "nobles"	Cromo	$Cr^0 \rightarrow Cr^{+2} + 2e^-$	0.860
	Manganeso	$Mn^0 \rightarrow Mn^{+2} + 2e^-$	1.190
	Aluminio	$Al^0 \rightarrow Al^{+3} + 3e^-$	1.660
	Berilio	$Be^0 \rightarrow Be^{+2} + 2e^-$	1.850
	Magnesio	$Mg^0 \rightarrow Mg^{+2} + 2e^-$	2.370

Fuente: Domic M. E. Hidrometalurgia 2001

