

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE VALPARAÍSO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



PROYECTO PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL
EN METALURGIA EXTRACTIVA

**“LIXIVIACIÓN DE CUPRITA EN AMBIENTE
BÁSICO CON HIDRÓXIDO DE AMONIO”**

Fernando Pérez Carrasco

Profesor Guía:

Alvaro Aracena Caipa

2016

*Nuestra recompensa se encuentra
en el esfuerzo y no en el resultado.
Un esfuerzo total es una victoria completa.*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a Dios por darme la vida, por las personas que puso en mi camino y por darme la fortaleza de seguir siempre adelante. Agradecer de manera especial a mi madre Katty ya que siempre ha creído en mí y me ha dado todo su apoyo y amor desde que llegué a esta vida, me ha enseñado las cosas más importantes del mundo, esas que se aprenden con la experiencia de vivir, me siento orgulloso de ser tu hijo madre. También agradezco a mi padre Fernando, un hombre de esfuerzo y experiencia que me ha considerado más que su hijo, su amigo, gracias papá por los consejos y el amor. A mi papá Cristian, que más que mi tutor y mi guía has sido mi amigo y mi referencia, estoy orgulloso y agradecido de ti por todo. A mis cuatro hermanos que siempre le han dado alegrías al hogar, mi hermana Katty que fuiste mi primera amiga, cuantas travesuras puede hacer un par de niños, a mi hermano Nachito, el caminante y que me sigue, cuando llegaste comencé a ser el hijo de en medio con todo lo que eso implica, nunca olvidaré que yo te ayudaba en matemáticas y luego sacaste puntaje nacional en la PSU, espero te siga yendo igual de excelente en tu carrera de Medicina hermanito, a mi hermano Mati que a pesar que recién ingresaste a enseñanza media ya te veo como futuro abogado por la vida, finalmente para cerrar el núcleo familiar a mi hermanita Josefa, la más pequeña pero más viva de la casa, como tu hermano mayor a pesar de que te hago bromas prometo protegerte siempre como a todos mis hermanos y toda mi familia, los amo mucho, son mi todo.

También quiero dar gracias por las personas que puso en mi camino a mis grandes amigos y compañeros, tanto de generación como de carrera. Me llevo una grata experiencia de poderlos haber conocido y compartido con todos ustedes, han hecho que ame más aun a Valparaíso, por cada momento vivido a lo largo de estos años en esta bella ciudad, son unas grandes personas y sé que llegarán muy lejos en la vida.

Finalmente quiero agradecer a mi profesor guía, Álvaro Aracena, por su motivación y gran disposición en este proyecto y por la confianza de creer en mí para desarrollar este trabajo.

RESUMEN

Para procesar minerales oxidados de cobre comúnmente se utilizan procesos hidrometalúrgicos tales como la lixiviación con ácido sulfúrico, método muy común, sin embargo, es poco selectivo ya que otros metales también son disueltos junto al cobre por lo que el proceso deja de ser eficiente debido al alto consumo de ácido sulfúrico como agente lixivante. Debido a lo anterior es que nace la necesidad de investigar otras alternativas para la lixiviación de minerales, tal como la lixiviación en solución amoniacal la que presenta ventajas en selectividad así como en crear un ambiente básico en donde se logra que otros compuestos metálicos precipiten permitiendo al cobre quedar en solución. El objetivo general de esta memoria de titulación es determinar los parámetros cinéticos que afectan la velocidad de disolución de la Cuprita (Cu_2O) en ambiente amoniacal. Los objetivos específicos fueron analizar teóricamente la zona de disolución de la cuprita, efecto de distintos reactivos amoniacales, efectos de la velocidad agitación, influencia de la temperatura y concentración de hidróxido de amonio (NH_4OH) en la lixiviación. El trabajo experimental se llevó a cabo en un matraz por medio de lixiviación agitada donde se desarrollaron pruebas de agitación desde 0 a 850 RPM, con un rango de temperatura que va de 10 a 45°C y con concentraciones de hidróxido de amonio (NH_4OH) de entre 0.05 a 0.25 M. Con respecto a la zona de disolución de cuprita se determinó a través de diagramas de Pourbaix y pruebas experimentales que esta se encuentra a un pH 10.5 y potenciales por sobre a los 0.2 V es la zona donde es más estable el complejo cobre-amoniaco tetra-amina de cobre $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}]$ y por lo tanto, las condiciones del medio para maximizar la recuperación. El reactivo amoniacal que se utilizó fue el hidróxido de amonio (NH_4OH), el cual presentó los mejores resultados en cuanto a recuperación. También se analizó el efecto de la velocidad de agitación, y se observó que a medida que se aumenta la velocidad de agitación aumenta a su vez la recuperación, por lo tanto es un parámetro importante en la lixiviación, por otra parte, las variables de temperatura y concentración de agente lixivante son relevantes en la cinética de disolución dado que al aumentar estos parámetros, se incrementa la extracción de cobre obteniendo recuperaciones altas. Se concluye que, la velocidad de disolución de cuprita en ambiente amoniacal está controlada por la reacción química en la superficie del sólido, donde el orden de reacción es de 1.8 con respecto al NH_4OH y la energía activación calculada es de $44.36 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Además se realizó un análisis de aplicabilidad en donde se determinó que el costo de lixiviar cuprita en ambiente amoniacal es de US\$ 1736 para una pila de 10000 kg de mineral seco en total con ley de 0.95% de Cu (0.8% Cu soluble y un 0.15% Cu insoluble)

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 OBJETIVOS | 2 |
| 1.1.1 Objetivo general..... | 2 |
| 1.1.2 Objetivos específicos | 3 |
| CAPÍTULO II: ESTADO DEL ARTE | 3 |
| CAPÍTULO III: MARCO TEÓRICO | 6 |
| 3.1 DIAGRAMA DE ESTABILIDAD Eh-pH | 6 |
| 3.2 DIAGRAMA DE ESTABILIDAD SISTEMA $\text{Cu}_2\text{O-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ | 7 |
| 3.3 CINÉTICA | 10 |
| 3.3.1 REACCIONES HETEROGÉNEAS | 10 |
| 3.3.2 MODELOS CINÉTICOS | 12 |
| 3.3.2.1 Reacción química como etapa controlante..... | 12 |
| 3.3.2.2 Difusión a través del sólido poroso como etapa controlante..... | 12 |
| 3.3.2.3 Difusión a través de la película líquida como etapa controlante..... | 13 |
| 3.3.3 Ecuación de Arrhenius | 14 |
| CAPÍTULO IV: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL..... | 15 |
| 4.1 CUPRITA..... | 15 |
| 4.2 REACTIVOS AMONIACALES | 15 |
| 4.3 EQUIPO EXPERIMENTAL | 16 |
| CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 18 |
| 5.1 RAZÓN SÓLIDO/LÍQUIDO..... | 18 |
| 5.2 ESTUDIO ZONA DE DISOLUCIÓN..... | 19 |
| 5.3 EFECTO DE DIFERENTES REACTIVOS AMONIACALES | 21 |
| 5.4 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN | 22 |
| 5.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA | 23 |
| 5.6 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE NH_4OH | 25 |
| 5.7 ESTUDIO CINÉTICO | 27 |
| 5.7.1 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN | 27 |
| 5.7.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA | 28 |

| | |
|---|----|
| 5.7.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE HIDRÓXIDO DE AMONIO | 31 |
| CAPÍTULO VI: ANÁLISIS DE APLICABILIDAD | 34 |
| CONCLUSIONES | 36 |
| BIBLIOGRAFÍA | 38 |
| ANEXOS | 39 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1: procedencia y pureza de los reactivos utilizados. | 15 |
| Tabla 2: Constantes aparentes y valores de regresión a temperaturas de 10 a 45°C..... | 28 |
| Tabla 3: Constantes aparentes y valores de regresión a concentraciones de 0.05 a 0.15 M. | 31 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 Diagrama de estabilidad $\text{Cu}_2\text{O-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$. | 8 |
| Figura 2: comportamiento de partícula sin cambio de tamaño. | 10 |
| Figura 3: comportamiento de partícula con cambio de tamaño. | 11 |
| Figura. 4 equipo experimental. | 17 |
| Figura 5. Efecto de la razón sólido/ líquido sobre la disolución de cuprita. | 18 |
| Figura 6. Efecto del pH sobre la disolución de cuprita. | 19 |
| Figura 7. Efecto de diferentes reactivos sobre la disolución de cuprita. | 21 |
| Figura 8. Efecto de la agitación sobre la disolución de cuprita. | 22 |
| Figura 9. Efecto de la temperatura sobre la disolución de cuprita. | 23 |
| Figura 10. Efecto de la concentración de reactivo sobre la disolución de cuprita. | 25 |
| Figura 11. Extracción de cobre en función de los RPM para un tiempo de 4 horas | 27 |
| Figura 12. Gráfico de $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ vs tiempo, para T° de 10 a 45°C . | 29 |
| Figura 13. Gráfico del $\ln(k_{app})$ versus $1000/T$. | 30 |
| Figura 14. Gráfico de modelo reacción química versus el tiempo, para diferentes concentraciones de NH_4OH . | 32 |
| Figura 15. Aplicación del $\ln(k_{app})$ en función del $\ln[\text{NH}_4\text{OH}]$. | 33 |

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

En metalurgia extractiva se conoce como lixiviación al proceso de extraer desde un mineral una especie de interés por medio de reactivos que la disuelven o transforman en sales solubles. En otras palabras, en la lixiviación se recuperan especies útiles desde una fase líquida, correspondiente a la sustancia o una sal de esta en disolución acuosa. Los minerales que usualmente son lixiviados son aquellas menas oxidadas.

Para lixiviar minerales oxidados de cobre el reactivo más común utilizado es el ácido sulfúrico produciéndose entonces una lixiviación a pH ácidos. Los minerales oxidados de cobre usualmente se encuentran en la naturaleza asociados de otras especies minerales tales como carbonatos, silicatos, minerales de hierro u otros compuestos que reaccionan también con el ácido sulfúrico y se pierde selectividad.

Existe un alto consumo de ácido sulfúrico para tratar estos minerales. Además una gran porción del ácido es consumida por los carbonatos antes que por los metales de interés, por lo que se pierde selectividad en el proceso, ya que, no solo el cobre está presente en solución y está asociado a ciertas impurezas que afectan las etapas posteriores a la lixiviación. Es por lo anterior que la presencia de impurezas hace excesivo el consumo de ácido como reactivo, el valor de consumo de ácido puede variar de 25 a 35 kg H⁺/TM seca, en las pilas de lixiviación.

Por otra parte, y específicamente para un mineral de cuprita (Cu₂O) se ha llevado a lixiviación con ácido sulfúrico, donde solamente se ha logrado recuperar el 50% del cobre total, mientras que el resto precipita en Cu⁰ debido a la falta de un agente oxidante que permita obtener el cobre en solución, como vemos en la siguiente reacción:



Debido a esta problemática presente en procesos metalúrgicos de cobre es que surge la idea de tratar con un método alternativo la lixiviación de minerales oxidados de cobre, de manera particular la Cuprita (Cu₂O), utilizando como reactivo solución amoniacal tal como el hidróxido de amonio (NH₄OH). La principal ventaja al utilizar como reactivo el amoníaco es su selectividad, ya que permite recuperar el cobre a pH básico formando complejos estables de aminas de cobre soluble. Además los carbonatos no participan en la reacción y los minerales de hierro precipitan en forma de hidróxido de hierro logrando así una mayor pureza de la solución.

1.1 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo general:

El objetivo general de este trabajo de memoria es determinar las variables que afectan y cómo lo hacen en la velocidad de disolución de la cuprita (Cu_2O) en ambiente amoniacal. (NH_4OH)

1.1.2 Objetivos específicos:

- Determinar razón sólido/líquido que represente la disolución de cuprita
- Identificar la zona de disolución de la cuprita en función del pH
- Analizar el efecto de diferentes reactivos amoniacales sobre la disolución de cuprita.
- Determinar el efecto de la velocidad de agitación sobre la cuprita.
- Analizar la influencia de la temperatura sobre la velocidad de disolución de cuprita.
- Determinar el efecto de la concentración de hidróxido de amonio en la disolución de cuprita.
- Determinar el modelo cinético que represente la velocidad de disolución de cuprita.
- Analizar parámetros cinéticos que represente la disolución de cuprita, tales como energía de activación y orden de reacción.

CAPÍTULO II: ESTADO DEL ARTE

Actualmente no existen artículos de lixiviación de cuprita (Cu_2O) en ambiente amoniacal, pero sí de lixiviación de malaquita ($\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$) en el mismo ambiente. A continuación se presenta un resumen general de dos artículos, con los que se dio inicio a esta memoria.

Ekmeyapar et al^[1]. estudiaron la cinética de lixiviación de malaquita en soluciones de nitrato de amonio. Al inicio del trabajo, propusieron una reacción global del sistema expresada de la siguiente manera:



La reacción anterior fue corroborada mediante el análisis del efecto de la concentración de nitrato de amonio, la cual variaron de 2 a 4 mol/L, manteniendo constante la temperatura a 40°C, la agitación a 400 RPM y el tamaño de partícula en 62.4 micrones. El tiempo de trabajo fue de 150 minutos, obteniendo una extracción de cobre de 62.9% para una concentración de 2 mol/L, 70.6% para 3 mol/L, 82.3% para 4 mol/L y 87.8% para 5 mol/L. Observaron que a medida que aumenta la concentración de nitrato de amonio se incrementa la velocidad de disolución de malaquita. También analizaron el efecto del tamaño de partícula, en el rango de 136 a 62.4 micrones. La disolución de $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ en los 150 minutos de trabajo mostraron que con un tamaño de partícula de 136 micrones, la disolución alcanza un 58%, mientras que para un tamaño de partícula de 62.4 micrones se alcanza una disolución cercana al 80% indicando que la velocidad de disolución incrementa con una disminución del tamaño de partícula. Además, Ekmeyapar et al. estudiaron el efecto de la velocidad de agitación, utilizando valores de 200, 300, 400 y 500 RPM. Los resultados que obtuvieron a los 150 minutos de trabajo indicaron que la disolución de malaquita es fuertemente influenciada por la agitación, donde la extracción de cobre se incrementó de un 72% a un 89.8% para una velocidad de agitación de 200 a 500 RPM, respectivamente.

Los autores analizaron el efecto de la temperatura en un rango de 30 a 70°C, manteniendo constante la concentración de nitrato de amonio en 4 mol/L y velocidad de agitación en 400 RPM. Los resultados mostraron que la temperatura tuvo un efecto preponderante, ya que a los 150 minutos de trabajo obtuvieron un 55% de disolución a 30°C, mientras que alcanzaron un 98% de disolución a una temperatura de 70°C en sólo 75 minutos. Finalmente concluyeron que la reacción de la malaquita con nitrato de amonio sigue un control cinético mixto, que contiene dos mecanismos secuenciales. Para un rango de temperatura de 30 a 50°C la velocidad de lixiviación es controlada por la reacción química, entregando una $E_a = 95.10$ kJ/mol, mientras que para un rango entre 50 a 70°C, la velocidad de disolución es controlado por la difusión en la capa de porosa, reflejado en la energía de activación la cual tuvo un valor de 29.50 kJ/mol.

Por otro lado, D. Bingol et al^[2]. analizaron la velocidad de disolución de la malaquita en soluciones de hidróxido de amonio y carbonato de amonio. Se analizaron efectos tales como relación entre ambos reactivos, pH, temperatura, velocidad de agitación, relación sólido líquido, tamaño de partícula y tiempos de lixiviación. Para el efecto de la concentración de reactivos, primero estudiaron por separado, el hidróxido de amonio y carbonato de amonio. Para el hidróxido de amonio se realizaron pruebas de 1 a 13.4 M de NH_4OH , manteniendo constante la temperatura a 25°C, tamaño de partícula bajo los 650 micrones, velocidad de agitación de 250 RPM, y tiempo de lixiviación de 180 minutos. Se observó que a 1 M de NH_4OH , la disolución sólo alcanzó un 7%, mientras que usando una concentración de 13.4 M se alcanza una disolución cercana del 72%. En el caso de variar la concentración del carbonato de amonio desde 0.1 a 2 M, manteniendo constantes las mismas condiciones del reactivo anterior, los resultados mostraron que sólo se alcanzó un 2% de disolución con 0.1 M mientras que a una concentración de 2 M se llegó a una disolución de 36%. Se realizaron pruebas con mezclas de NH_4OH y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Los mejores resultados los obtuvieron con la relación de 5 M NH_4OH + 0.3 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, recuperando un 49% en los primeros 5 minutos de lixiviación, alcanzado un 80% al final de los 240 minutos. El efecto de la velocidad de agitación lo analizaron entre los 0-350 RPM, a distintos tiempos obteniéndose que la agitación afectó directamente en la disolución de la malaquita. De modo que sin agitación sólo alcanzó un 2 a 3% de disolución, en cambio con 350 RPM la disolución de $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ aumenta gradualmente de un 54%, 64% y 65%, en los tiempos de 5, 15 y 30 minutos, respectivamente. También se analizó el efecto de la temperatura en un rango de 15-65°C y mostraron que a medida que aumenta la temperatura se incrementa la disolución, pero los resultados indicaron que después de los 120 minutos de lixiviación no existe un efecto importante de la temperatura (15°C alcanza una disolución de un 97% y con una temperatura de 65°C alcanza un 99% de disolución).

Con este trabajo, D. Bingol et al llegaron a la conclusión que la relación óptima para lixiviar la malaquita es 5 M de NH_4OH + 0,3 M de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, tiempo de lixiviación de 120 minutos, temperatura de 25°C, velocidad de agitación de 300 RPM y con tamaños de partículas más fino que 450 micrones, puesto que con estas condiciones fácilmente se alcanza un recuperación de un 98%. Finalmente indicaron que la cinética de disolución de la malaquita en hidróxido de amonio con carbonato de amonio es controlado por la transferencia en la interfase y la difusión a través de la capa porosa, obteniendo un valor de energía de activación de 15 kJ/mol.

Por otra parte Vivar et al^[3] realizó pruebas de lixiviación de tenorita en solución de hidróxido de amonio. El trabajo experimental se realizó con el método de lixiviación agitada, dónde se desarrollaron pruebas de agitación desde 0 hasta 850 RPM, en un rango de temperatura de 5 a 55°C, con una muestra sintética de tenorita y concentración de NH_4OH de 0.1 a 0.75 M. Con respecto a la zona de disolución de tenorita, se encontró que a pH 10.5 y potencial superior a 0.2 V se presentó más estable el complejo de cobre-amoniaco. El reactivo amoniacal que entregó los mejores resultados fue el hidróxido de amonio. También se analizó el efecto de la velocidad de agitación, y se observó que entre 250 y 850 RPM se lograron extracciones de cobre superiores al 97%, por lo tanto no hay un efecto preponderante de la transferencia de masa en este rango, por otra parte, las variables de temperatura y concentración de agente lixivante son relevantes en la cinética de disolución dado que al aumentar estos parámetros, se incrementa la extracción hasta alcanzar un 99.5%. Se concluye que, la velocidad de disolución de tenorita en ambiente amoniacal está controlada por la reacción química en la superficie del sólido, dónde el orden de reacción es de 1.87 con respecto al NH_4OH y la energía activación calculada es de 59.4 kJ/mol.

CAPÍTULO III: MARCO TEÓRICO

3.1 DIAGRAMA DE ESTABILIDAD Eh-pH

En química, un diagrama de Pourbaix traza un equilibrio estable en las fases de un sistema electroquímico acuoso. Los límites de iones predominantes son representados por líneas. El diagrama tiene el nombre de Marcel Pourbaix, químico ruso que lo creó.

Los diagramas de Pourbaix también son conocidos como los diagramas de Eh-pH, debido a la rotulación de los dos ejes. El eje vertical se denomina Eh para el potencial de voltaje con respecto al electrodo estándar de hidrógeno, calculada por la ecuación de Nernst.

Hay tres tipos generales de líneas en los diagramas de Pourbaix, cada una representa un equilibrio entre dos especies:

- Líneas horizontales. Indican reacciones con dependencia solamente del potencial.
- Líneas verticales. Indican reacciones con dependencia solamente del pH.
- Líneas oblicuas. Indican reacciones con dependencia tanto del potencial como del pH.

Reacciones que sólo dependen del potencial: Este tipo de reacción se escribe de la siguiente manera:



Reacciones que sólo dependen del pH: Para este segundo tipo de reacciones se puede escribir su reacción de la forma:

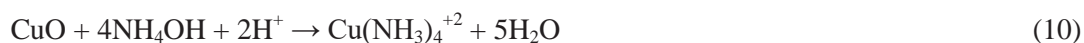


Reacciones dependiente del pH y potencial: Para este último caso, la reacción implicada se presenta de manera general a continuación:



3.2 DIAGRAMA DE ESTABILIDAD SISTEMA $\text{Cu}_2\text{O-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$

Se utiliza el siguiente grupo de reacciones para construir el diagrama de estabilidad o Pourbaix,, Los valores de ΔG de las reacciones se encuentran en el Anexo A1 :



Dentro del grupo de reacciones anterior se encuentran reacciones químicas que dependen del pH, del potencial y que dependen de ambas (líneas oblicuas)^[4], (Su completo desarrollo se muestra en el Anexo A2) con esto es posible construir el diagrama que se presenta a continuación.

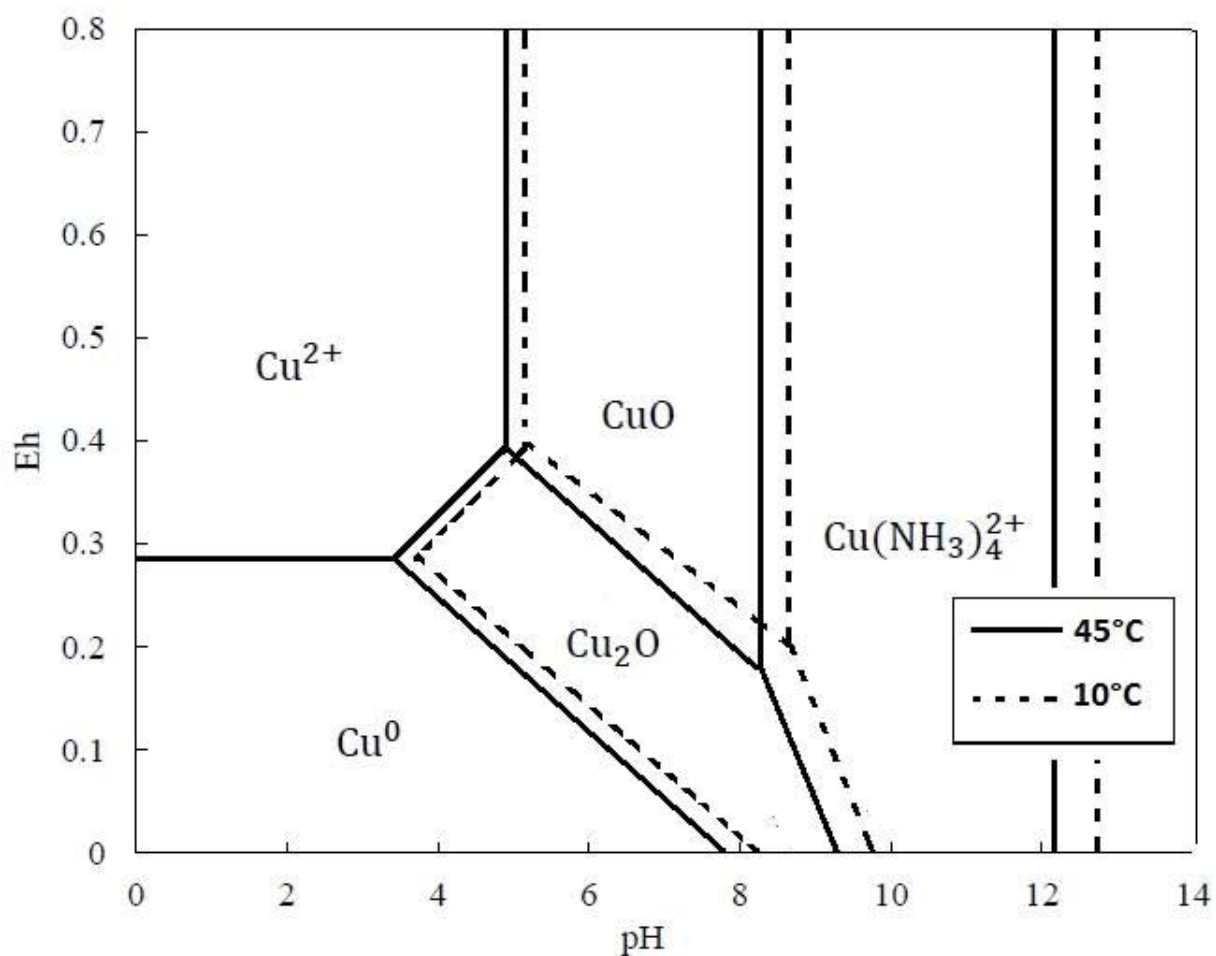


Figura 1 Diagrama de estabilidad Cu_2O - NH_3 - H_2O a 25 y 45°C

Como se puede observar en la Figura, para asegurar obtener en solución la tetra-amina de cobre $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}]$ es necesario mantener el pH en un valor no menor a 8 ya que a valores menores de pH tiene predominancia la tenorita, vemos además que un valor de potencial superior a 0.2 V es necesario para obtener la tetra-amina de cobre. Este diagrama nos permite conocer las condiciones de trabajo que se llevarán a cabo las pruebas de lixiviación. Como la zona de predominancia que se busca es la de pH básicos se busca trabajar a pH controlado de 10.5 y así obtener una correcta disolución de cuprita con hidróxido de amonio.

Se puede observar en la Fig. 1, que la temperatura tiene un efecto importante en las zonas de preponderancia de todas las especies. Se aprecia que existe un área importante del complejo de tetra-amina de cobre $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}]$ en un rango de pH de 8.4 a 12.2 y potencial sobre 0.2 volt a temperatura de 45°C , sin embargo, a pH inferiores a 8.4 se forma la tenorita (CuO). Pero si el pH es aún menor de 4.9 se forma el Cu^{2+} , pero a condiciones extremas de reducción y pH ácidos se origina el Cu^0 y se pierde cobre de la solución.

A los 10°C la zona del complejo $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}]$ presenta una área de estabilidad mucho mayor, en comparación a temperaturas más altas (45°C), ya que a medida que la temperatura aumenta, esta zona se va reduciendo. Debido principalmente a que las curvas dependientes del pH, presentan cambios determinantes, los cuales se observan por su movimiento hacia pH más ácidos.

a medida que la temperatura se incrementa. Por ejemplo la línea de equilibrio ($\text{CuO} - \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$) ubicada cerca del pH 8 aproximadamente, se desplaza de un pH 8.9, 8.2 a las temperaturas de 5 y 45°C respectivamente.

En el caso de querer obtener el complejo estable de tetra-amina de cobre independiente de la temperatura de trabajo, producto de la reacción de cuprita con el reactivo amoniacal, sería la zona de estabilidad ubicada en un rango de pH 10.5 a 11 y a potenciales sobre los 0.2 V.

3.3 CINÉTICA

El objeto de la cinética química es medir la rapidez de las reacciones químicas y encontrar ecuaciones que relacionen la rapidez de una reacción con variables experimentales.

Experimentalmente la velocidad de una reacción puede ser descrita a partir de las concentraciones de las especies involucradas en la reacción y una constante k , sin embargo, esta puede depender de numerosos factores como el uso de catalizadores, temperatura, etc.

3.3.1 REACCIONES HETEROGÉNEAS

Una reacción heterogénea corresponde a la que se presenta más de una fase o estado, en donde la reacción química ocurre en el límite de ambas fases, llamada interfase. En lixiviación de minerales las fases presentes son una fase sólida la que corresponde a la superficie del mineral y una fase líquida la cual contiene al reactivo.

La fase sólida puede presentar dos tipos de comportamiento en la reacción. En el primero la partícula reacciona con la fase líquida, sin embargo, al finalizar el proceso esta permanece del mismo tamaño, esto quiere decir que tiene una gran cantidad de residuos adheridos como un sólido poroso y que por eso aparenta ser del mismo volumen, como se observa en la figura:



Figura 2: comportamiento de partícula sin cambio de tamaño.

El segundo es que la partícula al reaccionar con el fluido disminuya de tamaño con el paso del tiempo llegando a su reacción completa, debido a la formación de productos solubles lo que es común en la lixiviación, como se observa en la figura:

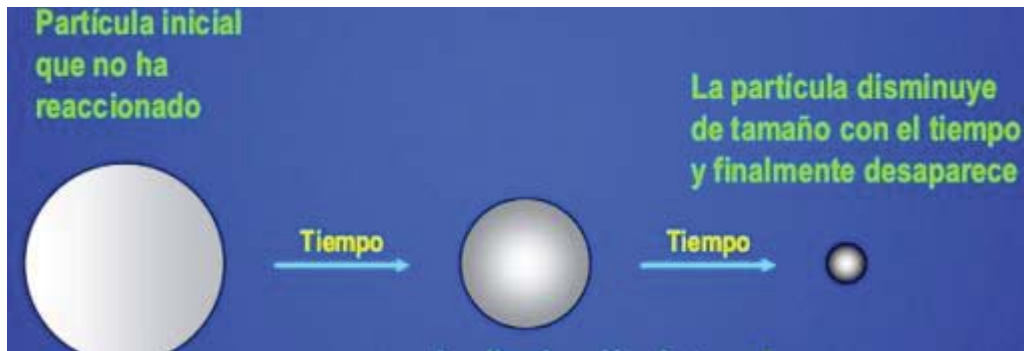


Figura 3: comportamiento de partícula con cambio de tamaño.

3.3.2 MODELOS CINETICOS

La cinética de las reacciones de lixiviación se describen a menudo por el modelo del núcleo recesivo o núcleo sin reaccionar. En forma global considera que la reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida, después esta zona de reacción se desplaza hacia el interior del sólido dejando atrás el material completamente convertido y sólido inerte, de esta manera el núcleo sin reaccionar se contrae hacia el centro del sólido. Se supone que el radio exterior inicial del sólido no cambia, mientras que la reacción de disolución continúa. Además, en la mayoría de los casos, este modelo se ajusta mejor al comportamiento real de las partículas. El desarrollo de los tres modelos presentados a continuación se encuentra en el Anexo A3

3.3.2.1 Reacción química como etapa controlante

Cuando la velocidad que toma en ejecutarse la reacción química es mucho más lenta en comparación a la velocidad que toma el ion o agente lixivante en difundir en la capa porosa, se dice que tiene como etapa controlante la reacción química, su modelo cinético es el que se presenta a continuación:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_{app} \cdot t \quad (16)$$

3.3.2.2 Difusión a través del sólido poroso como etapa controlante

Existen casos donde las partículas de mineral pueden disolverse durante el proceso de lixiviación, permitiendo que se formen sólidos porosos producto de la reacción química que puede cubrir las partículas que aún no reaccionan. Cuando la velocidad que toma la difusión del agente lixivante a través de la capa porosa o de cenizas es muy lenta, significa que la reacción es controlada por esta velocidad, su modelo cinético es el que se presenta a continuación:

$$1 - \frac{2}{3} \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_{app} \cdot t \quad (17)$$

3.3.2.3 Difusión a través de la película líquida como etapa controlante

Este modelo de control considera una partícula esférica no porosa que reacciona, sin dejar productos sólidos. Este modelo indica que la velocidad del agente lixivante en difundir a través de la capa límite o película líquida que cubre la partícula hacia la superficie del sólido es la dominante, el modelo cinético que representa su disolución es el siguiente:

$$\alpha = k_{app} \cdot t \quad (18)$$

3.3.3 Ecuación de Arrhenius

Esta ecuación se utiliza para comprobar la dependencia de la constante de velocidad (o cinética) de una reacción química con respecto a la temperatura que se lleva a cabo la reacción. Se expresa de la siguiente manera:

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (19)$$

donde:

- $k(T)$: constante cinética (dependiente de la temperatura)
- A : factor de frecuencia
- E_a : Energía de activación
- R : constante universal de los gases. Su valor es $8,3143 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- T : temperatura absoluta [K]

Linealizando la expresión (19) queda:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (20)$$

Por medio de la ecuación (20) se puede graficar el logaritmo natural de la constante cinética versus $1/T$, que sería una línea recta donde la pendiente de la curva es igual a $(-E_a/R)$. Esto permitirá determinar la energía de activación del proceso si se conocen las constantes de velocidad a diferentes temperaturas (determinadas de manera experimental)

La energía de activación se define como la energía mínima necesaria para que ocurra una reacción química. Además, es un indicador de la sensibilidad que presenta una reacción a la temperatura, ya que si una reacción tiene una energía de activación grande significa que es muy sensible a la temperatura, a diferencia de las reacciones que presentan energías de activación pequeñas, que son poco sensibles a la temperatura.

CAPÍTULO IV: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se describe el material utilizado, los reactivos empleados para lixiviar, el equipo y su montaje.

4.1 CUPRITA SINTÉTICA

Para el desarrollo de las pruebas experimentales se utilizaron muestras un óxido cúprico (Cu_2O) sintético. La cuprita sintética fue obtenida de SIGMA ALDRICH, que consistía en un polvo fino (bajo 5 micrones) de color rojo, con un pureza de un 98%.

4.2 REACTIVOS UTILIZADOS

La mayoría de las pruebas experimentales fueron realizadas con hidróxido de amonio (NH_4OH) a concentraciones de 0.05 a 0.25 M. En algunos casos se realizaron pruebas con otros reactivos amoniacales los cuales se describen en la Tabla 1. en donde se observa la procedencia y pureza de cada uno de ellos.

Tabla 1: procedencia y pureza de los reactivos utilizados.

| Reactivos Amoniacales | Fórmula | Estado | Pureza | Procedencia |
|------------------------------|--------------------------------------|---------------|---------------------|--------------------|
| Fluoruro de amonio | NH_4F | sólido | 99,6% | Analar |
| Sulfato de amonio | $(\text{NH}_4\text{F})_2\text{SO}_4$ | sólido | 99,9% | Arquimed |
| Hidróxido de amonio | NH_4OH | líquido | 29,2% NH_3 | Fermont |

Para conocer la cantidad requerida de reactivo para una cierta concentración, diferenciando si se presenta en estado sólido o líquido, se presenta en el Anexo A4, los ejemplos de cálculo. Por otro lado los materiales necesarios y el procedimiento para la preparación de la solución lixiviante se detalla en el Anexo A5.

Se trabajará a rangos de temperatura entre 10 y 45°C, concentración de hidróxido de amonio entre 0.05 y 0.25 M y agitación entre 0 y 850 RPM que permite operar el sistema de manera segura.

4.3 EQUIPO EXPERIMENTAL

El equipo utilizado para llevar a cabo las pruebas de lixiviación se muestra en la figura, el cual corresponde principalmente a un matraz de vidrio (1) de cuatro bocas en donde contiene el mineral de cuprita y la solución lixivante. Las bocas o aberturas del matraz tienen distintas funciones, una es para la varilla de agitación, la segunda es para la termocupla que mide la temperatura, otra es para el condensador y finalmente la última es para agregar el mineral y la toma de muestras. El reactor está asociado a una manta calefactora (2) la cual adiciona temperatura al sistema y calienta la solución lixivante, sin embargo, para mantener la temperatura del sistema y asegurar que esta sea constante se utiliza una termocupla (6) que entra por una de las aberturas y tiene contacto con la solución lixivante gracias a que está protegida con un tubo de vidrio que facilita el contacto.

La varilla metálica que proporciona agitación (3) a la solución está conectada a un agitador mecánico (4) por la abertura superior del matraz. El condensador (5) también ingresa por una de las aberturas del matraz y su principal función es evitar la evaporación de la solución lixivante que se produce a altas temperaturas. Lo anterior se logra debido a que se mantiene constante el volumen en el reactor ya que por el condensador circula agua fría lo que permite que los vapores condensen.

Finalmente la última abertura del matraz, destinado a la toma de muestras (7), se encuentra cerrada de manera parcial con un tapón de goma y este se abre para extraer muestras líquidas de la lixiviación así como para cargar inicialmente el matraz con mineral de cuprita iniciando así el proceso.

El procedimiento para el montaje del equipo y para la realización de la prueba de lixiviación se detalla en el Anexo A6.

Se obtuvieron muestras acuosas a diferentes tiempos, las cuales fueron previamente filtradas y se enviaron a absorción atómica para su análisis de cobre

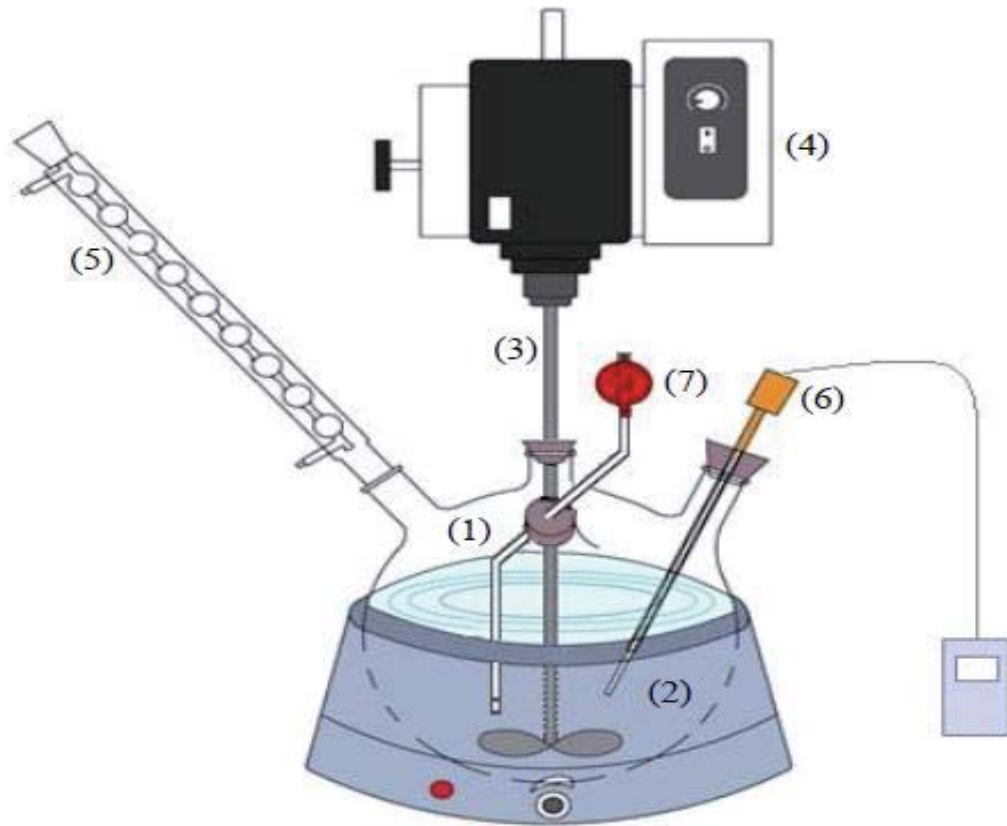


Figura. 4 equipo experimental; (1) reactor de vidrio, (2) manta calefactora, (3) varilla metálica de agitación, (4) agitador mecánico, (5) condensador, (6) termocupla, (7) toma de muestras.

CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 RAZÓN SÓLIDO/LÍQUIDO

En primer lugar para realizar las pruebas fue necesario estudiar la variable de razón sólido/líquido para determinar cuál es la cantidad necesaria de líquido que entregue los mejores resultados en cuanto a recuperación. Para la realización de estas pruebas se utilizó hidróxido de amonio (NH_4OH) y se mantuvo constante la concentración de reactivo en 0.1 M, la temperatura en 25°C y la agitación también constante a 850 RPM. Se establecieron 3 pruebas con valores de solución/mineral que son las siguientes; 120:1, 300:1 y 400:1 Para conocer el cobre presente en solución se enviaron las muestras líquidas a absorción atómica, y por medio de esos datos se obtiene el porcentaje de extracción de cobre, donde el cálculo se presenta en el Anexo A7

Y los resultados se muestran en la siguiente fig:

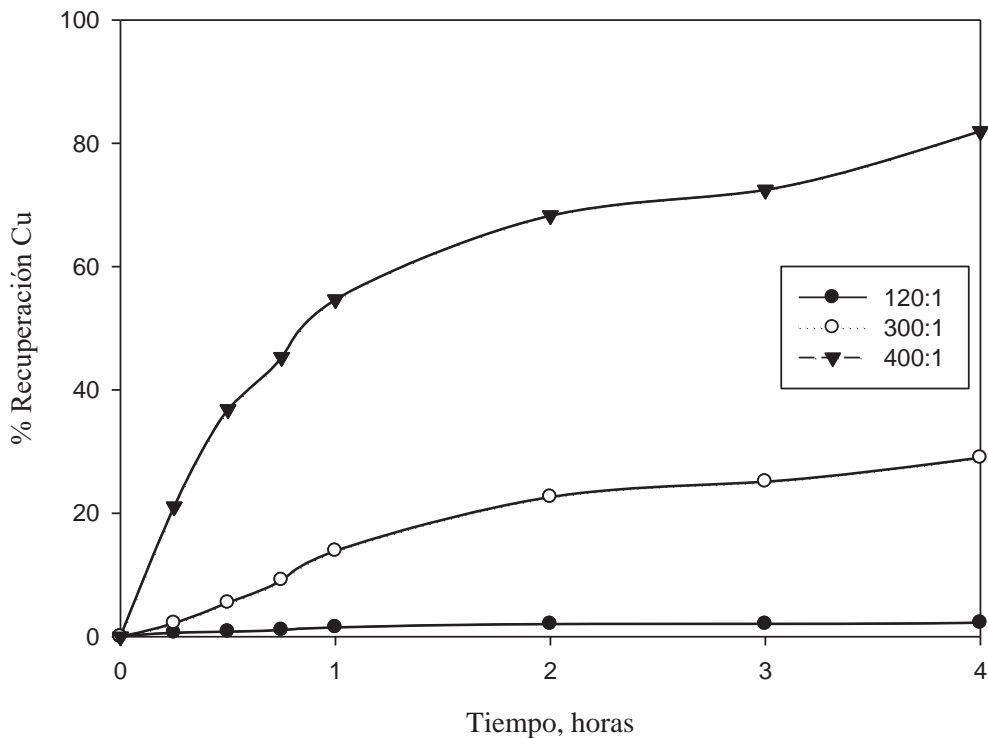


Figura 5. Efecto de la razón sólido/ líquido sobre la disolución de cuprita. A T° de 25°C $[\text{NH}_4\text{OH}]=0.1\text{M}$, 850 RPM

Se observa en la figura que para la razón de 120:1 se obtiene una baja o nula recuperación de cobre no sobrepasando el 4% de extracción. Por otra parte, con una razón de 300:1 se logró aumentar la recuperación de cobre pero esta sólo alcanzó un 30% al finalizar la prueba en la cuarta hora. Finalmente se realizó una prueba con razón volumen/sólido de 400:1 y fue la que mejores resultados se obtuvo en disolución de cobre alcanzando un 80% en recuperación al finalizar la prueba, por lo tanto, para pruebas posteriores de lixiviación se decidió trabajar con una razón de volumen/sólido de 400:1

5.2 ESTUDIO ZONA DE DISOLUCIÓN

Se estudió la zona de disolución de cuprita en solución amoniacal, realizando pruebas experimentales a diferentes valores de pH con el fin de encontrar el valor de pH que entregue mayor valor en recuperación ^[5]. Para el desarrollo de estas pruebas se utilizó hidróxido de amonio (NH_4OH), y se mantuvo constante la concentración a 0.10 M, 45°C y 850 RPM, con una razón sólido líquido de 1:400 (p:p). Los pH de trabajo fueron a 5.5 , 10.5 y 14. Los resultados experimentales se muestran en la figura, en donde se observa la extracción de cobre en función del tiempo para los distintos pH. Los resultados obtenidos de este estudio se muestran en la siguiente figura:

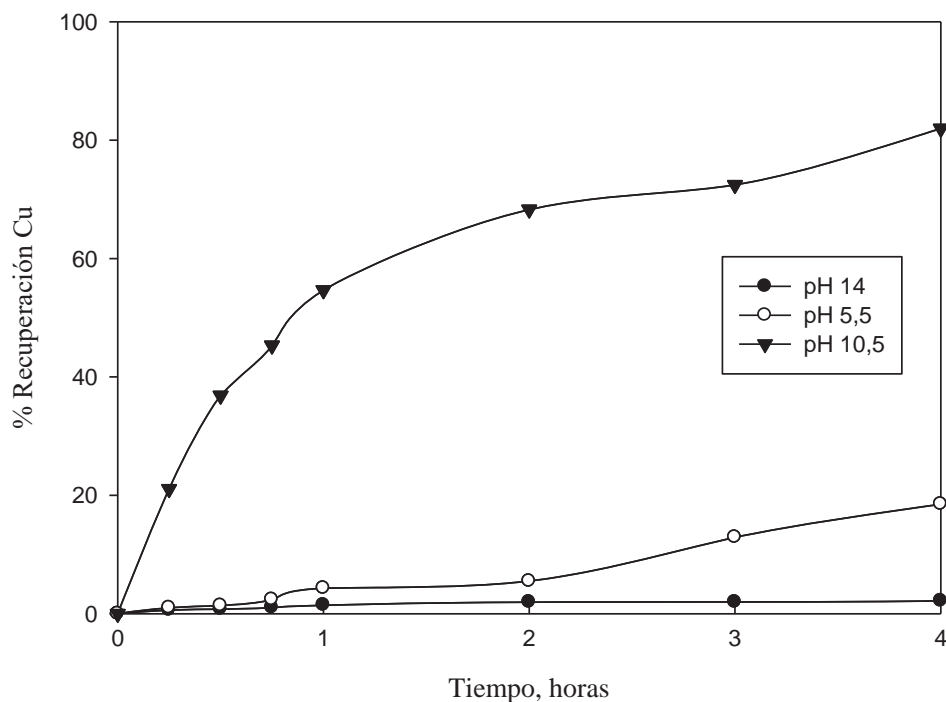


Figura 6. Efecto del pH sobre la disolución de cuprita A T° de 45°C $[\text{NH}_4\text{OH}]=0.1\text{M}$, 850 RPM

Se puede observar de la Fig 6 que trabajando a pH 5.5 se alcanza un 4.3% de disolución de cuprita (Cu_2O) en la primera hora, en cambio a pH 14 la extracción de cobre fue de 1.45%, pero si el pH se ajusta a 10.5, la disolución de cuprita alcanza un 55 % terminada la primera hora. Al finalizar la prueba en la cuarta hora se observa que la curva a pH de 5.5 no supera un 20% de extracción de cobre, mientras que a pH 10.5 se alcanzan los mejores resultados de recuperación que alcanza el 80%. Sin embargo, si se incrementa el pH a un valor de 14 la disolución de cobre disminuye drásticamente y no logra superar la extracción de 3% . Estos resultados son validados mediante los diagramas de estabilidad, en donde se verifica que el nivel de acidez de la solución amoniacal es un parámetro muy importante para lixiviar la cuprita y así poder formar el complejo estable de cobre amoniacado llamada tetra-amina de cobre $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Considerando lo anterior, se puede agregar que si se trabaja a pH 5.5, es decir, en un ambiente de rango entre neutro y ácido afecta negativamente la disolución de cuprita, ya que los resultados así lo muestran al igual que el diagrama de estabilidad de $\text{Cu-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$, que indica que a ese pH existe una alta probabilidad de encontrar sólo cuprita, sucediendo de manera similar en un ambiente altamente alcalino como es el caso de pH 14 que entregó resultados de extracción inferiores en comparación a pH 5.5. Sin embargo, si se trabaja a pH 10.5, se presenta rápidamente una coloración azul en la solución propia del complejo de cobre amoniacado, debiéndose a que a esa condición de pH la especie más estable es la tetra-amina de cobre. Esta coloración no se presentó al trabajar a pH 5.5 y 14. En conclusión, y en base al trabajo experimental, el pH óptimo de trabajo para la realización de las futuras pruebas experimentales fue de 10.5.

5.3 EFECTO DE DIFERENTES REACTIVOS AMONIACALES

Se utilizaron diferentes reactivos con solución amoniacal para llevar a cabo las pruebas. Con el objetivo de conocer qué reactivo amoniacal era más eficaz para la disolución de cuprita, se desarrollaron pruebas con los siguientes reactivos: fluoruro de amonio (NH_4F), sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) e hidróxido de amonio (NH_4OH). Se mantuvo constante la concentración del reactivo en 0.10 M en función de NH_4^+ disponible, la temperatura de 25°C, la agitación a 850 RPM. Los resultados experimentales se presentan en la Fig 7:

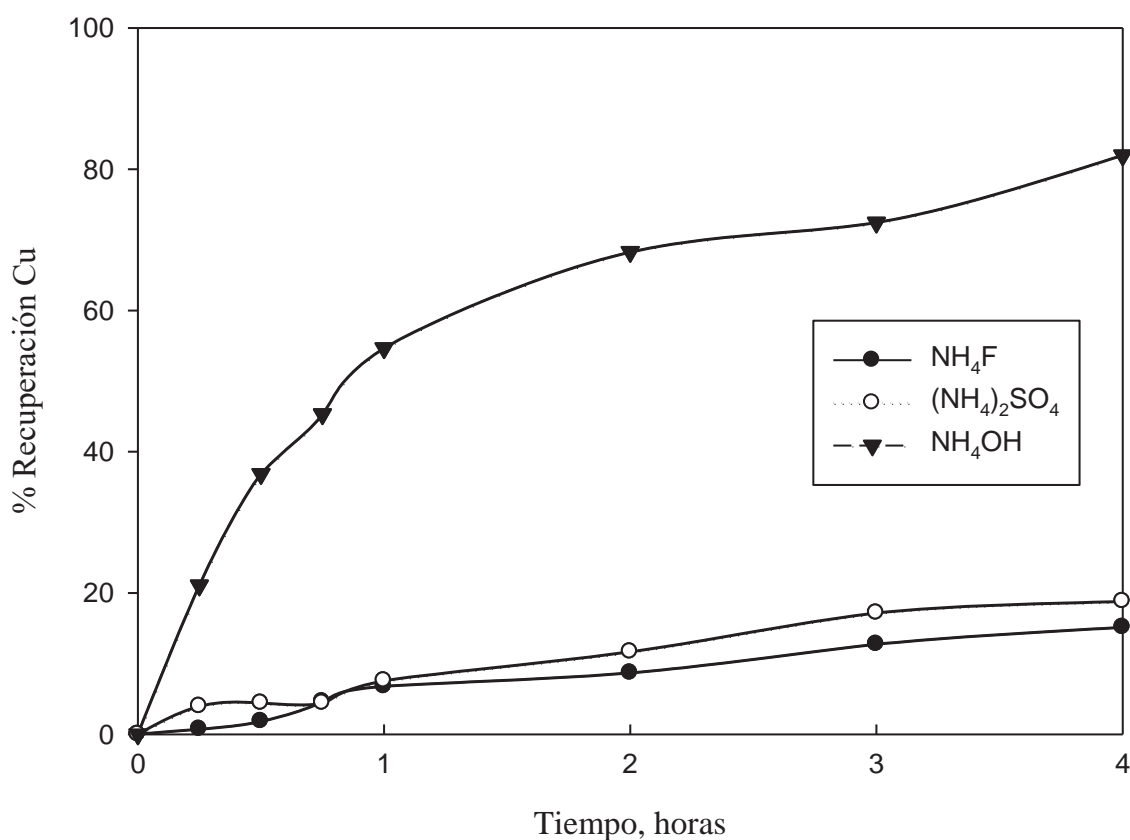


Figura 7. Efecto de diferentes reactivos sobre la disolución de cuprita A T° de 25°C , 850 RPM

Como se observa en la figura, tanto el sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) como el fluoruro de amonio (NH_4F) alcanzaron una extracción de cobre que llega solo al 10% de recuperación durante la primera hora. Sin embargo, el hidróxido de amonio (NH_4OH) durante la primera hora alcanzó una alta recuperación de cobre del orden del 55% predominando por sobre los otros reactivos. Continuada la

prueba hasta la cuarta hora vemos de la figura que tanto el sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) como el fluoruro de amonio (NH_4F) aumentaron su extracción de cobre hasta 20% y 18%, respectivamente. Por su parte el hidróxido de amonio (NH_4OH) supera ampliamente a los reactivos anteriormente nombrados debido a que al terminar la prueba alcanzó una extracción de cobre superior al 80% siendo así el que mejor resultados presenta en la lixiviación. Estos resultados dejan en evidencia, que el reactivo amoniacal más eficaz para trabajar con cuprita es el hidróxido de amonio (NH_4OH), por lo tanto, las pruebas experimentales posteriores, se realizaron con este reactivo.

5.4 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN

Para estudiar el efecto de la velocidad de agitación se realizó pruebas en un rango de 600 a 850 RPM, manteniendo constante la temperatura a 25 °C, la concentración de hidróxido de amonio en 0.10 M. También se agregaron los resultados de extracción de Cu sin agitación de la solución. Los resultados obtenidos se muestran en la Fig 8:

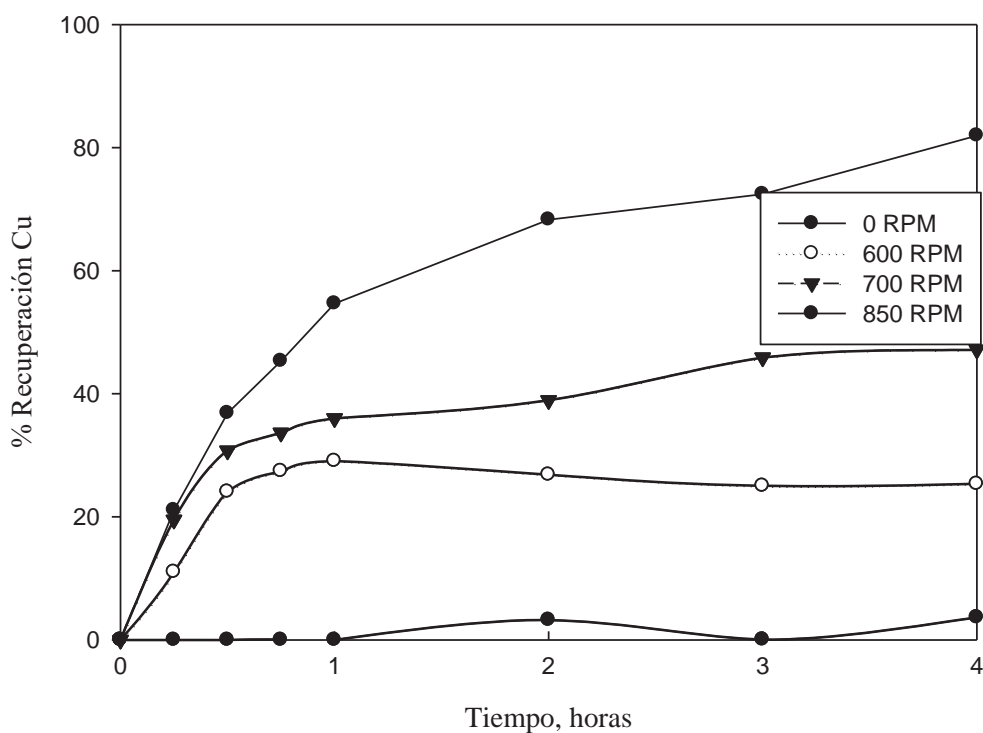


Figura 8. Efecto de la agitación sobre la disolución de cuprita A T° de 25°C $[\text{NH}_4\text{OH}]=0.1\text{M}$

Se puede observar que la prueba realizada a 850 RPM se alcanzó una disolución de cuprita cercana de un 58% en la primera hora, llegando a su máxima disolución (82%) al finalizar la prueba. Sin embargo, al reducir la velocidad de agitación a 700 RPM, los resultados obtenidos muestran que la extracción de cobre se reduce levemente en comparación a la agitación anterior (850 RPM), dado que en la primera hora alcanzó una extracción de cobre igual a un 40% y al finalizar la prueba llega un 50%. Luego al disminuir la agitación a 600 RPM se observó que se logró una extracción de cobre de un 29% manteniéndose invariable hasta finalizar la prueba. Se desarrolló también una prueba sin agitación en la cual casi no se obtuvo recuperación de cobre llegando apenas al 4% de recuperación.

5.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Para analizar el efecto de la temperatura sobre la disolución de cuprita, se realizaron pruebas en un rango de 10 a 45°C donde se mantuvo constante la concentración de hidróxido de amonio en 0.10 M, la agitación en 850 RPM y la razón sólido líquido igual a 1:400. Los resultados son los siguientes:

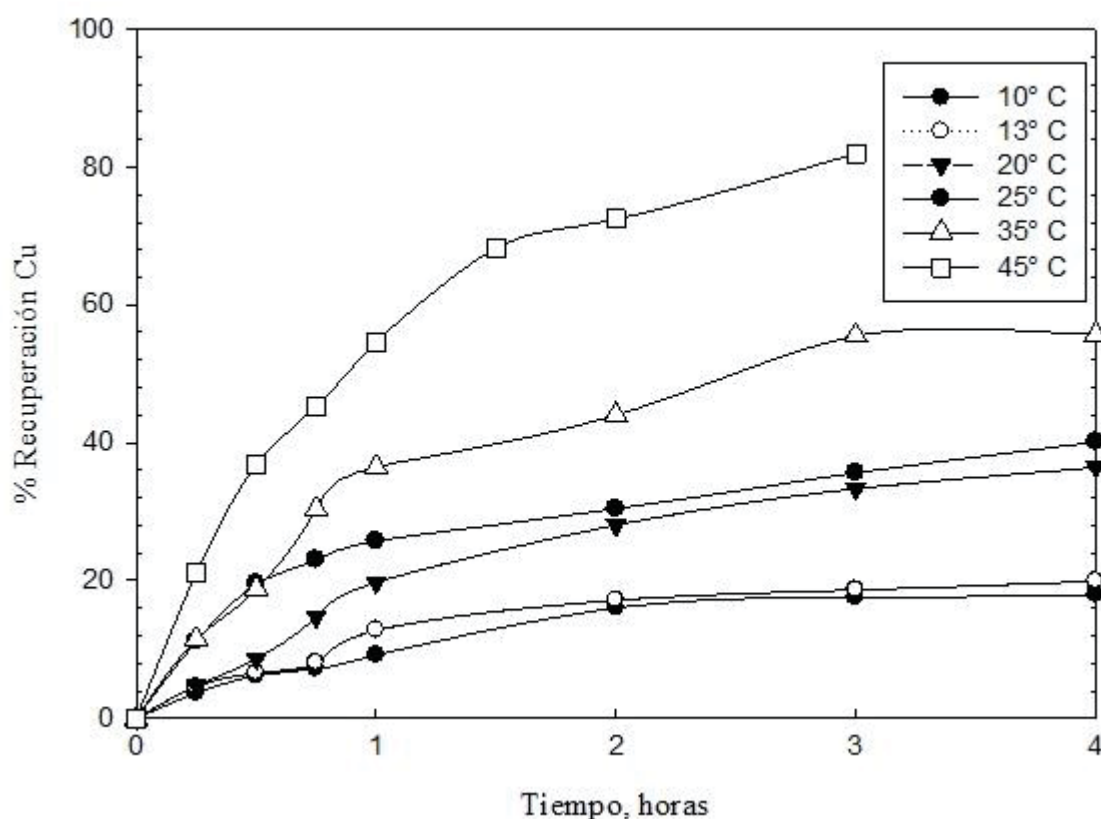


Figura 9. Efecto de la temperatura sobre la disolución de cuprita a $[\text{NH}_4\text{OH}]=0.1\text{M}$, 850 RPM

Se observa que trabajando a 10°C se obtiene la extracción más baja, puesto que la extracción de cobre en la primera hora es igual a 9% alcanzando un 19% al finalizar la cuarta hora, esta curva es de importancia, ya que en sectores mineros es usual que se alcancen temperaturas bajas e incluso menores, el sistema permitió el trabajo a 10°C como la temperatura más baja que se logró alcanzar. Ahora, si la temperatura de trabajo se incrementa a 13°C, se observó que la extracción de cobre fue de 12% en la primera hora aumentando ésta a un 20% en la última hora de prueba, lo que hace pensar que al ir aumentando la temperatura del sistema también lo debiese hacer la recuperación. Luego, si se aumenta la temperatura a 20°C, se aprecia que se incrementa la velocidad de disolución, aumentando la extracción de cobre a un 20% en la primera hora finalizando con un 37%. A los 25°C, la extracción de cobre se incrementa a un 27% en la primera hora, mientras que al finalizar la prueba se alcanzó una recuperación de 40%

Luego se aumenta la temperatura hasta los 35°C y se analiza la extracción de cobre, la cual incrementó hasta 38% en la primera hora llegando hasta un 55% de extracción al finalizar la prueba en la cuarta hora de lixiviación. Finalmente, se realizó una prueba a una temperatura de 45°C en la cual se alcanzó una alta extracción de cobre en la primera hora, llegando a un 58% ya en la segunda hora se logró una extracción de un 78% de cobre, ya en la segunda hora la solución alcanzó la tonalidad azul intensa por lo que se decidió continuar la prueba solamente una hora más, al finalizar ésta (en la tercera hora) se alcanzó una extracción de cobre del 82% .

La curva de 45°C es la mayor temperatura que permite trabajar el sistema de manera segura, vemos que se logró la mejor recuperación a esta temperatura, si la comparamos con la recuperación que se logró a temperatura ambiente, es decir, 25°C la que llega a 37% en extracción de cobre, vemos que prácticamente se duplicó la recuperación al duplicar la temperatura del sistema.

Con lo descrito anteriormente la velocidad de disolución de cuprita aumenta considerablemente con el incremento de la temperatura; siendo ésta variable un efecto importante a considerar en la velocidad de disolución de cuprita.

5.6 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE NH_4OH

Se estudió el efecto de la concentración del reactivo amoniacal, sobre la disolución de cuprita, utilizando distintas concentraciones de NH_4OH que variaron desde 0.05 a 0.15 M la que corresponde al valor estequiométrico. Se mantiene constante la temperatura a 25°C , la velocidad de agitación en 850 RPM y la razón sólido-líquido de 1:400. La concentración de 0.1 M se calculó en base al valor estequiométrico de la reacción (8), (Cálculo se muestra en el Anexo A8). Los resultados se muestran en la Fig.

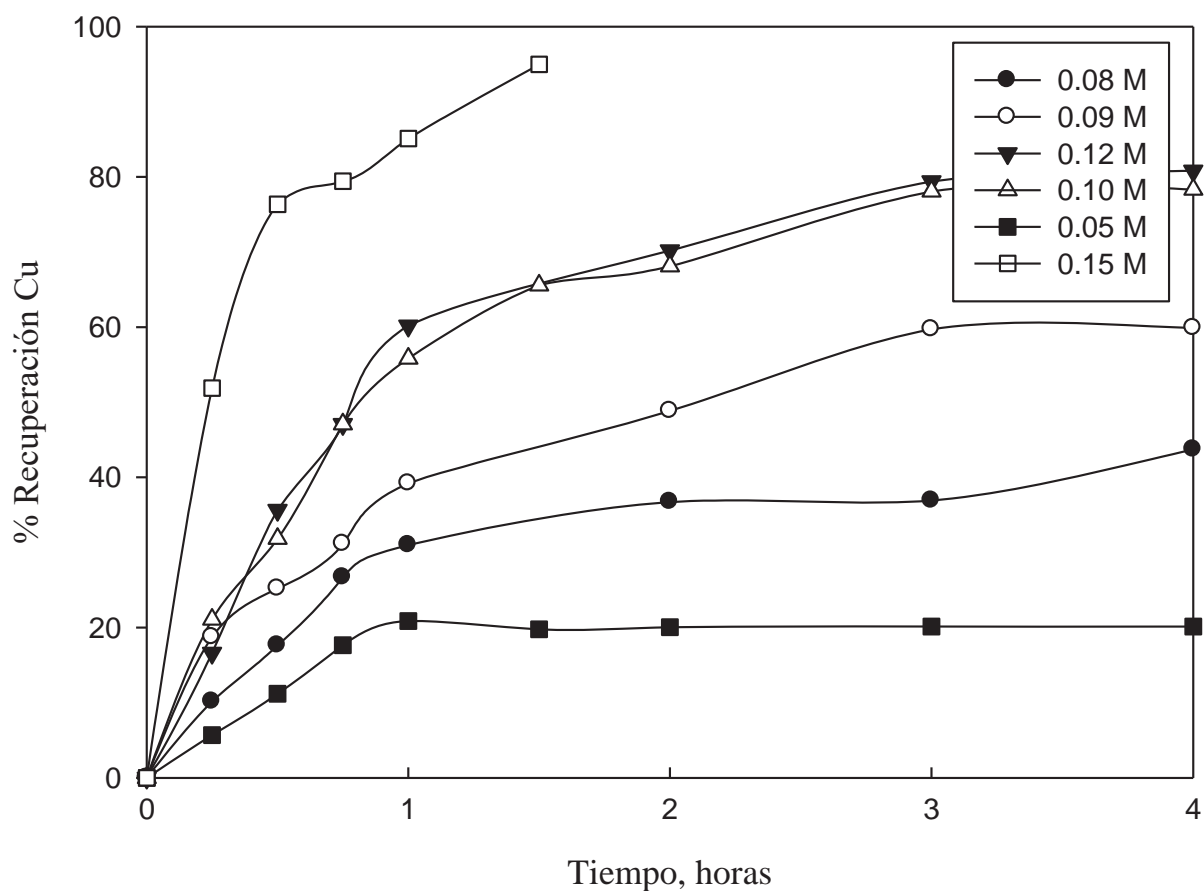


Figura 10. Efecto de la concentración de reactivo sobre la disolución de cuprita a 25°C 850 RPM

Como se muestra en la fig 10, la disolución más baja de cuprita se obtiene con una concentración de hidróxido de amonio (NH_4OH) de 0.05 M, alcanzando un 20% de extracción de cobre en la segunda hora de prueba. Sin embargo, al aumentar la concentración a 0.08 M, la extracción se incrementa a un

38% en el mismo tiempo. En cambio, si la concentración se incrementa a 0.09 M se observa que la disolución de cuprita aumenta a un 50% también en la segunda hora, superando la concentración de 0.05 y 0.08 M. Para la concentración siguiente de 0.10 M de NH_4OH indicó que la extracción de cobre llegó a 68% en un tiempo de dos horas, valor muy similar a la curva de 0.12 M que alcanzó una recuperación de 70% en la segunda hora.

La curva de 0.15M corresponde a un exceso del 50% de reactivo necesario para acomplejar todo el cobre proveniente de la cuprita, por lo que vemos que alcanza una disolución de cobre alta del 95% al cabo de 2 horas de prueba.

Si se analiza la extracción de cobre obtenida para cada concentración de hidróxido de amonio al finalizar la prueba experimental; nos encontramos que con 0.05 M sólo llega a un 20% de extracción al finalizar la prueba, es decir, se mantiene invariable. En cambio, con 0.08 M de NH_4OH la disolución de cuprita aumenta a 43% al finalizar en la cuarta hora; pero si se sigue incrementando la concentración de hidróxido de amonio a 0.09 M la extracción de cobre alcanzó un 60% en la misma hora. Sin embargo, si se incrementa a 0.10 M la concentración, sigue aumentando la extracción a un 80%. Por último, la concentración de 0.12 M logra una disolución del 81% de cobre siendo de los valores más altos en extracción.

5.7 ESTUDIO CINÉTICO

El estudio cinético fue realizado sólo para los resultados obtenidos con cuprita sintética para los efectos de velocidad de agitación, temperatura y concentración de hidróxido de amonio. El cálculo de la fracción convertida para cada efecto se calculó utilizando la ecuación:

$$\alpha_{Cu_2O} = \frac{Cu_{entra} - (Cu_{entra} - Cu_{sale})}{Cu_{entra}} \quad (21)$$

5.7.1 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN

En esta figura se observan las extracciones de cobre en función de los RPM para un tiempo experimental de 4 horas.

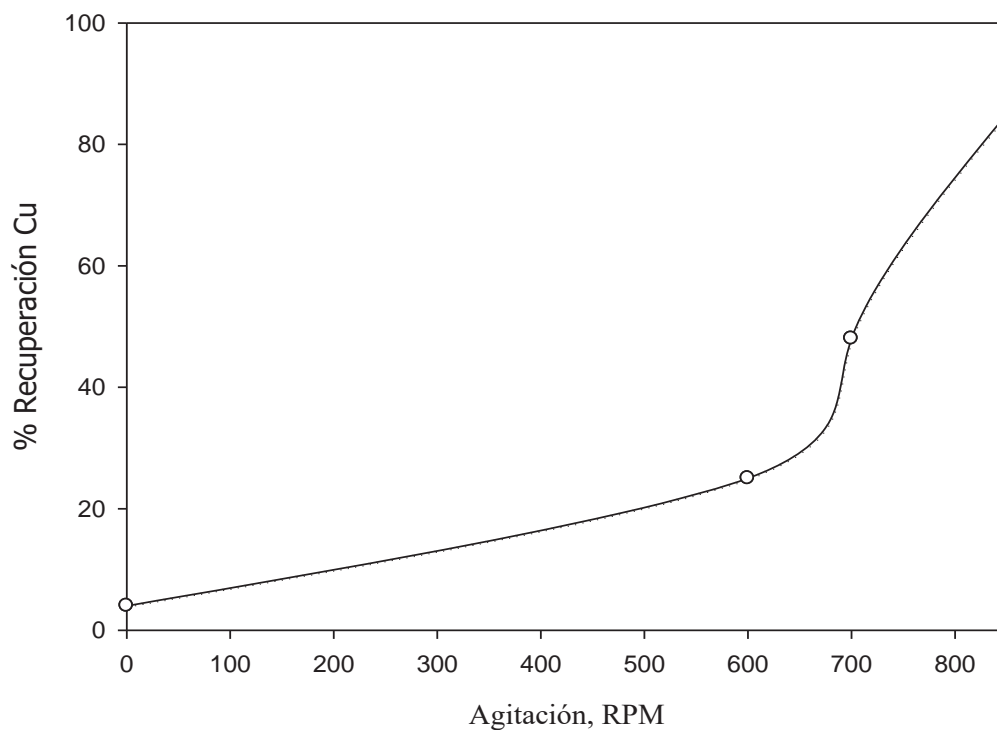


Figura 11. Extracción de cobre en función de los RPM para un tiempo de 4 horas

Del gráfico se observó que, sin agitación el sistema prácticamente no lixivia cuprita obteniéndose una disolución de cobre de 5% a 0 RPM. Mientras que al ir aumentando la agitación del sistema aumenta también la extracción. Se concluye que el sistema debe permanecer agitado para la extracción de cobre desde la cuprita.

Se observa cierta linealidad en el incremento de la velocidad de agitación con la extracción total de cobre desde los 600 a 850 RPM por lo que al ir aumentando la agitación el sistema mantiene más cobre en solución.

5.7.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Para el estudio del efecto de la temperatura en la disolución de cuprita se analizaron los modelos cinéticos y se encontró que el que mejor ajustó los datos correspondía al modelo de reacción química. Ya que entrega correlaciones altas en el ajuste de todas las temperaturas entre 10 y 45°C como se ve en la siguiente tabla:

Tabla 2: Constantes aparentes y valores de regresión a temperaturas de 10 a 45°C.

| Parámetro | Difusión a través de la capa líquida | | Difusión a través del sólido poroso | | Modelo por control químico | |
|-------------|---|-------|--|-------|--|-------|
| | $\alpha = k_{app} \cdot t$ | | $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_{app} \cdot t$ | | $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_{app} \cdot t$ | |
| Temperatura | k_{app} | R^2 | k_{app} | R^2 | k_{app} | R^2 |
| 10°C | 0.001500 | 0.91 | 0.0001 | 0.71 | 0.000500 | 0.95 |
| 13°C | 0.001550 | 0.93 | 0.00045 | 0.77 | 0.000710 | 0.95 |
| 20°C | 0.001741 | 0.88 | 0.00084 | 0.84 | 0.000950 | 0.94 |
| 25°C | 0.002562 | 0.67 | 0.00195 | 0.91 | 0.001830 | 0.92 |
| 35°C | 0.003833 | 0.63 | 0.00244 | 0.88 | 0.002390 | 0.99 |
| 45°C | 0.006267 | 0.61 | 0.00453 | 0.79 | 0.004220 | 0.96 |

Vemos de la tabla que para el modelo que mejor se ajustan los datos experimentales es el modelo por control químico, siendo la más baja correlación de $r^2 = 0.92$ para la temperatura de 25°C. y la más alta de $r^2 = 0.99$ para la temperatura de 35°C. Con respecto al análisis anterior se construye un gráfico del ajuste al control por reacción química aplicado a los datos experimentales de las temperaturas de 10 a 45°C versus el tiempo en minutos como se presenta en la figura:

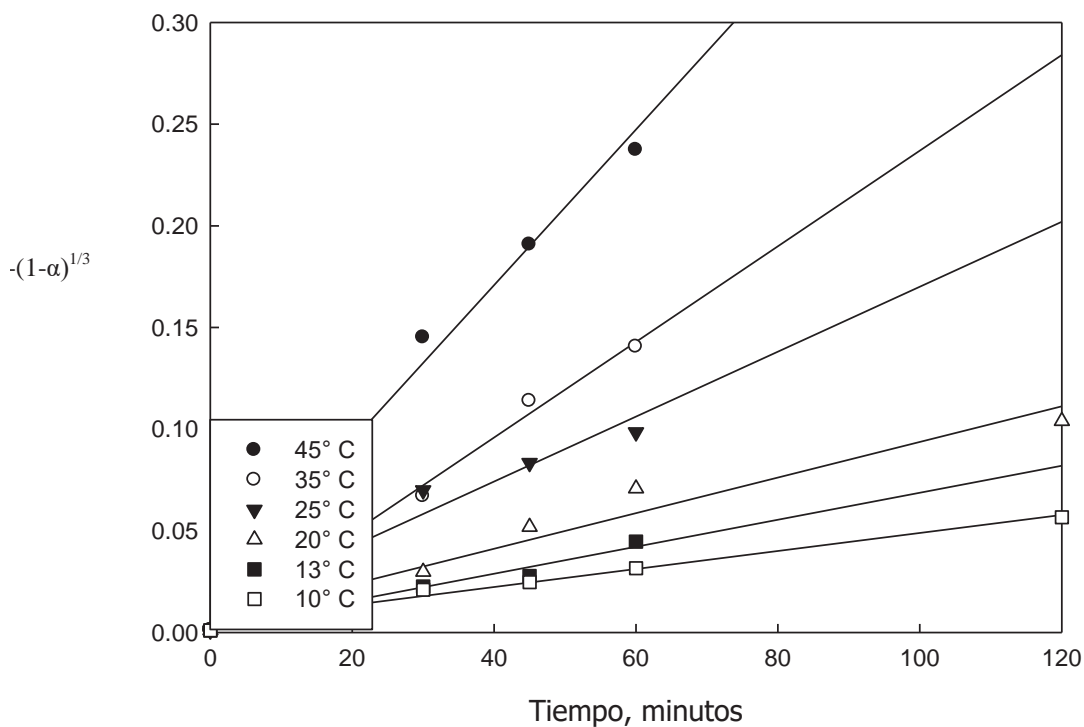


Figura 12. Gráfico de $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ vs tiempo, para T° de 10 a 45°C.

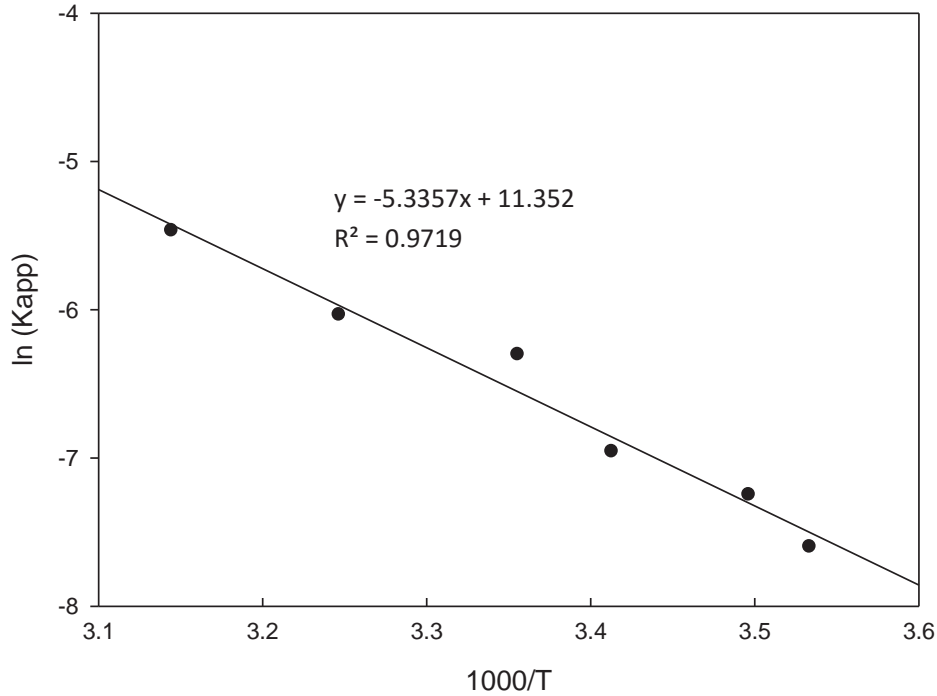


Figura 13. Gráfico del $\ln(k_{app})$ versus $1000/T$

Se puede observar en la figura que hay una buena correlación entre los datos experimentales y el modelo por control químico aplicado. Por lo tanto, desde un cálculo previo se obtiene el siguiente valor de energía de activación= 44.33 kJ/mol, el cálculo se muestra en anexo A9.

Este valor de energía de activación nos indica la energía mínima para que ocurra la reacción de disolución de cuprita con hidróxido de amonio. Además este energía de activación calculada (44.33 kJ/mol) para el rango de temperatura entre 10 y 45°C es un típico valor para una reacción que ocurre bajo control por reacción química. Control químico $\Rightarrow E_a > 40$ kJ/mol

5.7.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE HIDRÓXIDO DE AMONIO

Tabla 3: Constantes aparentes y valores de regresión a concentraciones de 0.05 a 0.15 M.

| Parámetro | Difusión a través de la capa líquida | | Difusión a través del sólido poroso | | Modelo por control químico | |
|----------------------|---|----------------|--|----------------|--|----------------|
| | $\alpha = k_{app} \cdot t$ | | $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_{app} \cdot t$ | | $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_{app} \cdot t$ | |
| [NH ₄ OH] | k _{app} | R ² | k _{app} | R ² | k _{app} | R ² |
| 0.05 M | 0.001 | 0.67 | 0.0012 | 0.85 | 0.0013 | 0.99 |
| 0.08 M | 0.0034 | 0.72 | 0.00312 | 0.85 | 0.00204 | 0.98 |
| 0.09 M | 0.0043 | 0.74 | 0.00413 | 0.88 | 0.0027 | 0.93 |
| 0.10 M | 0.0048 | 0.76 | 0.00421 | 0.91 | 0.00409 | 0.99 |
| 0.12 M | 0.0049 | 0.63 | 0.00442 | 0.92 | 0.00436 | 0.99 |
| 0.15 M | 0.008 | 0.88 | 0.00453 | 0.92 | 0.01 | 0.98 |

Se analizó el efecto de la concentración de hidróxido de amonio en la disolución de cuprita por el modelo de difusión a través de la película líquida, se observó regresiones bajas del orden de 0.67, y a medida que aumentaban las concentraciones de NH₄OH la correlación aumentaba a 0.88, pero no mejora el ajuste. Si se sigue analizando el efecto de la difusión a través del sólido poroso se observa que el ajuste mejora y que en todo el rango de concentración la correlación está sobre 0.85 y que a la concentración de 0.15 M es igual 0.92. Sin embargo, al analizar el modelo por control químico, se aprecia que, para todo el rango de las concentraciones de NH₄OH la regresión es superior a 0.98. Por lo tanto, el modelo que más se ajusta para el efecto de la concentración del NH₄OH es el dominado por reacción química.

La Fig.14 muestra el modelo de reacción química aplicado a los datos experimentales de las concentraciones de 0.05 a 0.15 M de NH₄OH en función del tiempo

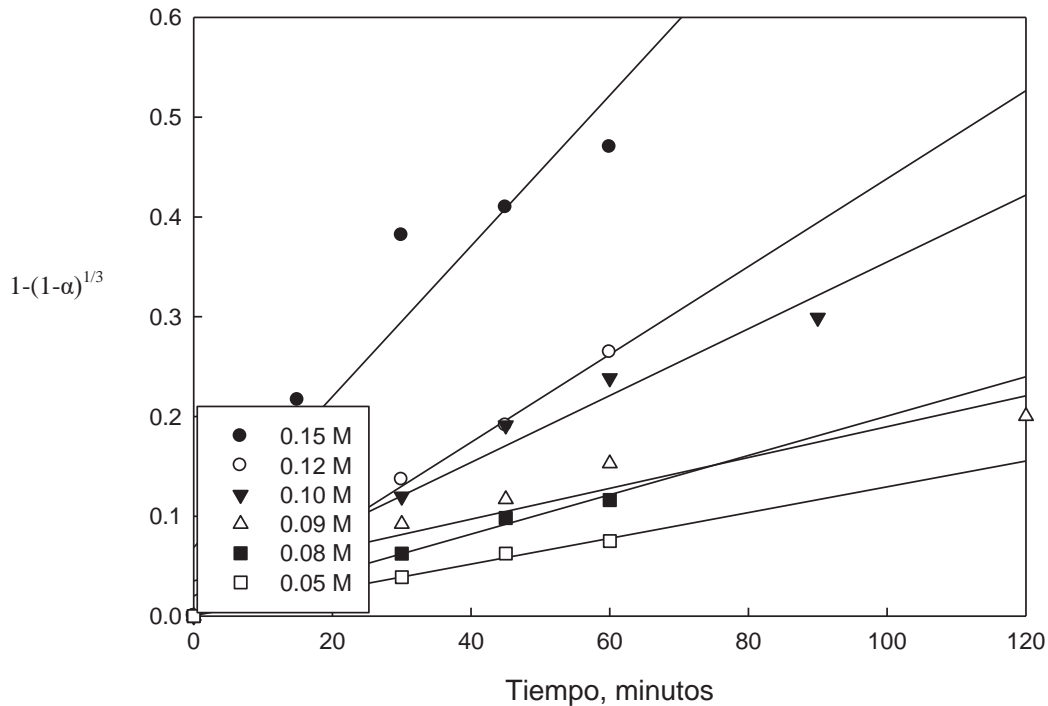


Figura 14. Gráfico de modelo reacción química versus el tiempo, para diferentes concentraciones de NH_4OH

Para obtener el orden de reacción con respecto a la concentración de NH_4OH , se utilizó la expresión (i) expresión en donde la constante aparente está en función de la constante intrínseca (k_0) y la concentración de NH_4OH .

$$K_{app} = K_0 \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]^m \quad (\text{i})$$

Linealizando la ecuación quedaría:

$$\ln(K_{app}) = \ln(K_0) + m \cdot \ln[\text{NH}_4\text{OH}] \quad (\text{ii})$$

La expresión (i) indica que la constante aparente está en función de la concentración de NH_4OH y la pendiente (m) es el orden de reacción. El valor donde se intercepta en el eje y sería el logaritmo natural de la constante intrínseca.

En la Fig 15. se muestra la aplicación de la (ii) utilizando los valores de k_{app}

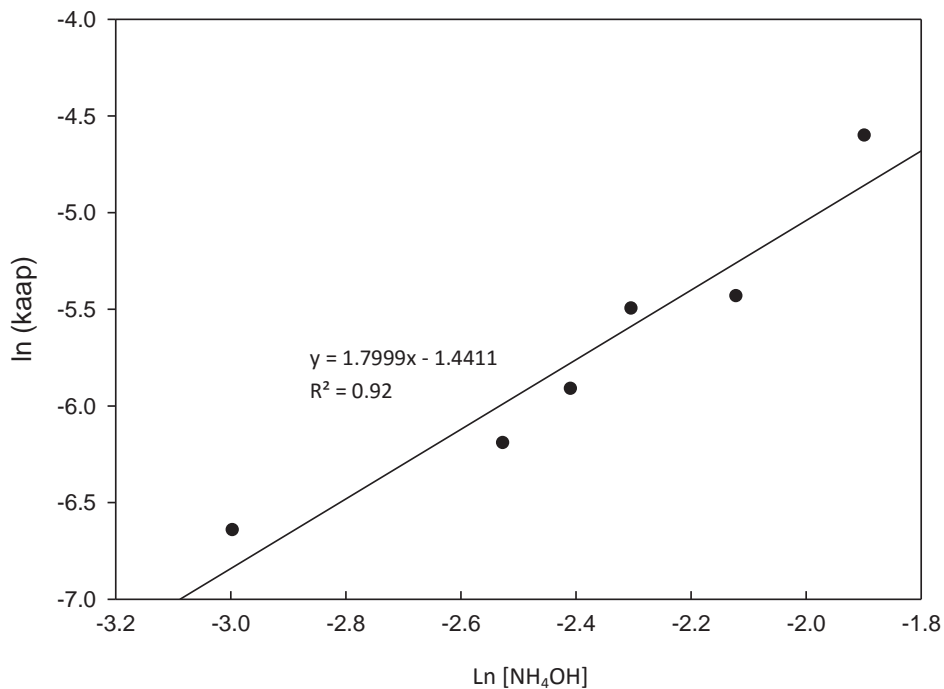


Figura 15. Aplicación del $\ln(k_{app})$ en función del $\ln[NH_4OH]$

Se puede observar en la figura un buen ajuste lineal de los datos experimentales. El valor de la constante intrínseca (k_0) fue de 0.2366 [min^{-1}], éste cálculo se muestra en el Anexo A10.

El cálculo del orden de reacción fue de 1.8 con respecto a la concentración de hidróxido de amonio. ^[6]

Luego de haber calculado los parámetros cinéticos, se reemplazaron en la ecuación (obteniendo finalmente la ecuación que representa la cinética de disolución de cuprita.

$$1 - (1 - \alpha_{Cu_2O})^{1/3} = 0.2366 \cdot [C_{NH_4OH}]^{1.8} \cdot e^{\left[\frac{7145}{T}\right]} \cdot t$$

Este modelo es aplicable para la disolución de cuprita con hidróxido de amonio a diferentes concentraciones y temperaturas.

CAPÍTULO VI: ANÁLISIS DE APLICABILIDAD

En este capítulo se mostrará la aplicación del proceso de lixiviación amoniacal a nivel de una operación de pilas de lixiviación y se comparará con el método actual, la cual consiste en una lixiviación con ácido sulfúrico.

Para evaluar el proceso propuesto a continuación se presentan los datos de una operación mediana de lixiviación:

Ley del mineral: 0.95% CuT (0.8% Cu soluble y un 0.15% Cu insoluble)

Consumo de ácido: $30 \frac{Kg H^+}{TM_{seca}}$

Considerando una pila de 10000 kg de mineral seco en total, equivalente a que el cobre total presente en la pila es de 95 kg, dónde 80 kg son de cobre en forma oxidada, y 15 kg de cobre están presentes como sulfuros de cobre, y suponiendo que al lixiviar en ambiente ácido y en ambiente amoniacal se logra recuperar el 80% del cobre soluble, se presenta a continuación el consumo de ácido sulfúrico y de hidróxido de amonio.

Ambiente ácido

Como el consumo de ácido sulfúrico es de 30 [kgH+/TM seca], los kilogramos de ácido utilizados para lixiviar la pila serían de 300 Kg H⁺. El precio del ácido sulfúrico es de 2.25 [US\$/kg]. Por lo tanto el costo para lixiviar la pila es de US\$ 675. (Los cálculos se presentan en el Anexo A11.)

Ambiente amoniacal

Para este caso se utilizó la concentración estequiométrica de 0.10 M de NH₄OH, donde se alcanzó a recuperar 1.31 g de cobre presente en la muestra de 1.78 g de cuprita sintética, correspondiendo a un 85 % de extracción de cobre. Pero según la suposición sólo se recupera un 80% de cobre oxidado, por lo tanto sería una recuperación hasta los 1.05 g.

Donde se calculó que, para recuperar 1.05 g de cobre, se requieren 2.45 g de NH_4OH .

Por lo tanto la cantidad utilizada de hidróxido de amonio para lixiviar los 80 kg de cobre soluble presentes en la pila, son de 186.7 kg. El precio del hidróxido de amonio es de 9.3 [US\$/kg] Por lo tanto el costo para lixiviar la pila es de US\$ 1736. (Los cálculos se presentan en el Anexo A12).

El costo en ambiente ácido es de US\$ 675 y el costo en ambiente amoniacal es de US\$ 1736, se observa una diferencia considerable, donde el ambiente ácido sigue siendo muy competitivo por su bajo costo en comparación al utilizar hidróxido de amonio. Sin embargo, al lixiviar con hidróxido de amonio, se tendría una solución pura de iones de cobre, fenómeno que no ocurriría con la lixiviación con ácido sulfúrico, donde la solución obtenida tendría un alto contenido de impurezas.

Conclusiones

- Al estudiar teóricamente la zona de disolución de la cuprita en ambiente amoniacal, se encontró que la zona de estabilidad del complejo de tetra-amina de cobre $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}]$ se ubica a pH entre 10 y 11. A su vez experimentalmente con lo que se determinó que a pH 6 y 14 se presentó una baja extracción de cobre, obteniendo que el pH óptimo para la lixiviación de la cuprita en ambiente amoniacal fue de 10.5.
- La razón V/S que entrega mejores resultados en recuperación de cobre de la cuprita es la razón $\text{V/S} = 400:1$ puesto que la recuperación de cobre está por sobre el 80% al finalizar las pruebas, mientras que otras razones como la 120:1 , 300:1 no superan el 20% en recuperación de cobre.
- El estudio de la disolución de cuprita con distintos reactivos amoniacales se obtuvo que el mejor reactivo para lixiviar cuprita es el hidróxido de amonio, puesto que alcanzó una extracción de cobre de 99% al finalizar la prueba, mientras que otros reactivos como el fluoruro de amonio (NH_4F) solo alcanzó de extracción de cobre de 18% y el sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) alcanzó una extracción de cobre de 20% al finalizar la prueba.
- A medida que se aumenta la velocidad de agitación de la solución se aumenta la recuperación de cobre desde 20% a 82% para velocidades de 600 a 850 RPM respectivamente. Además, si el sistema no permanece agitado, prácticamente no se recupera cobre, ya que se alcanza una extracción de cobre de sólo 3%

- La influencia de la temperatura tuvo un efecto preponderante sobre la disolución de cuprita, debido a que la extracción de cobre aumentó con el incremento de la temperatura, siendo las temperaturas más altas (35 y 45°C), las que obtuvieron extracciones de cobre por sobre el 85% , mientras que a una temperatura más baja (10°C), se lograron disoluciones del orden de 20%
- Al analizar el efecto de la concentración de hidróxido de amonio (NH_4OH), se encontró que, al aumentar la concentración del reactivo, la extracción de cobre también incrementó, siendo las concentraciones de 0.12 y 0.15 M las que influyen principalmente. La concentración de 0.15 M de NH_4OH es la que logró la extracción más alta de cobre del orden de 95%
- Finalmente se concluye que la disolución de cuprita con hidróxido de amonio es controlado por la reacción química en la superficie. Obteniendo por medio del estudio cinético que la energía mínima requerida para la disolución de cuprita es de 44.33 kJ/mol. Y el orden de reacción con respecto a la concentración de hidróxido de amonio (NH_4OH) fue de 1.8
- La expresión matemática que representa la cinética de disolución de cuprita en hidróxido de amonio (NH_4OH) es:

$$1 - (1 - \alpha_{\text{Cu}_2\text{O}})^{1/3} = 0.2366 \cdot [\text{C}_{\text{NH}_4\text{OH}}]^{1.8} \cdot e^{\left[\frac{7145}{T}\right]} \cdot t$$

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ahmet Ekmeyapar, Evrim Aktas, Asim Kunkul and Nizamettin Demirkiran, Investigation of Leaching Kinetics of Copper from Malachite Ore in Ammonium Nitrate Solutions, Metallurgical and Materials Transactions B, August 2012, Volume 43, Issue 4, pp 764-772
- [2] D. Bingol, M. Canbazoglu, S. Aydogan. Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching, Hydrometallurgy, 2004, vol. 72, pp. 159–65.
- [3] Vivar Y. Estudio cinético de la disolución de tenorita en ambiente amoniacal 2014 pp. 29-53
- [4] Bernal, Isaías. Tesis: Lixiviación de un mineral complejo de oro y plata utilizando tiosulfato de amonio, Apéndice C, [online] Universidad de Sonora.
- [5] P. Navarro D. A. Villarroel P. , F. Alguacil P of lixiviación de oro con tiosulfato de amonio catalizado con ion cúprico desde un concentrado polimetálico2001 [online] disponible en: <http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/posadas/trabajos/0103.pdf> consultado abril 2015
- [6] Zhongwei Zhao, Gang Zhang, Guangsheng Huo, Honggui Li, Kinetics of atmospheric leaching molybdenum from metalliferous black shales by air oxidation in alkali solution, Hydrometallurgy 97 (2009) pp 233-236
- [7] A. Roine, HSC Chemistry 6.1, Outokumpu Research Oy, Pori, Finlandia, 1999
- [8] Valor del dólar en Noviembre 2015, US\$ = \$ 704 CPL

ANEXOS

ANEXO A1

Reacciones presentes en el diagrama de estabilidad del sistema Cu-NH₃-H₂O con los valores de delta G de reacción a las temperaturas de 10, 25 y 45 °C.

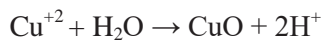
| Reacción | $\Delta G_{10^{\circ}\text{C}}$ kcal/mol | $\Delta G_{25^{\circ}\text{C}}$ kcal/mol | $\Delta G_{45^{\circ}\text{C}}$ kcal/mol |
|--|--|--|--|
| $\text{Cu}^{+2} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + 2\text{H}^+$ | 10.9 | 10.52 | 10.03 |
| $\text{CuO} + 4\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ | 22.62 | 23.28 | 24.39 |
| $\text{Cu}_2\text{O} + 8\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2} + 9\text{H}_2\text{O}$ | 26.01 | 26.56 | 27.02 |
| $\text{CuO} + 4\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2} + 5\text{H}_2\text{O}$ | -36.91 | -36.51 | -35.9 |
| $2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ | -31.07 | -30.79 | -30.6 |
| $2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2} + \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 8\text{NH}_4^+$ | -76.4 | -77.33 | -79.23 |
| $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$ | -21.76 | -21.34 | -20.6 |
| $2\text{Cu}^{+2} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$ | -9.33 | -9.75 | -10.36 |
| $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$ | -15.54 | -15.54 | -15.55 |

Fuente: HSC 5.11^[7]

ANEXO A2

Ejemplos de cálculo para obtener el diagrama de estabilidad de Cu-NH₃-H₂O a 25°C, para una concentración de 0.018 M de cobre en solución

Reacción que depende sólo del pH:



$$\Delta G = -R \cdot T \cdot 2.303 \cdot \log \left(\frac{[\text{CuO}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \right)$$

$$10.52 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} = -0.001987 \frac{\text{kcal}}{\text{molK}} \cdot 298\text{K} \cdot 2.303 \cdot \log \left(\frac{[1] \cdot [\text{H}^+]^2}{[0.018] \cdot [1]} \right)$$

$$7.22 = -\log(55.55) - 2\log(\text{H}^+)$$

$$7.22 = -1.74 - 2\text{pH}$$

$$\mathbf{pH = 4.7}$$

Reacción que depende sólo del potencial:

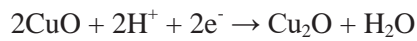


$$E^0 = \frac{-\Delta G}{n \cdot F}$$

$$E^0 = \frac{-(-15.54 \text{ kcal})}{2 \cdot 23.06 \text{ kcal/mol}}$$

$$E^0 = 0.337 \text{ V}$$

Reacción dependiente del pH y potencial



$$E^0 = \frac{-\Delta G}{n \cdot F} = \frac{-(-30.791 \text{ kcal})}{2 \cdot 23.06 \text{ kcal/V}} = 0.667 \text{ V}$$

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot 2.303 \cdot \log \left(\frac{[\text{Cu}_2\text{O}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CuO}]^2 \cdot [\text{H}^+]^2} \right)$$

$$E = 0.667 \text{ V} - \frac{0.001987 \frac{\text{kcal}}{\text{molK}} \cdot 298\text{K}}{2 \cdot 23.06 \frac{\text{kcal}}{\text{V}}} \cdot 2.303 \cdot \log \left(\frac{[1] \cdot [1]}{[1]^2 \cdot [\text{H}^+]^2} \right)$$

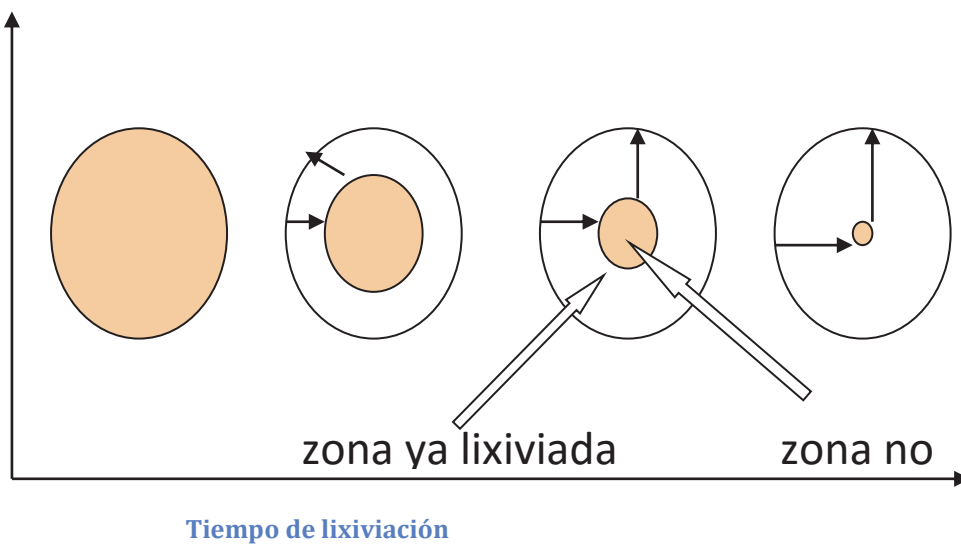
$$E = 0.667 \text{ V} - 0.0295 \cdot [\log(1) - 2 \log(\text{H}^+)]$$

$$E = 0.667 \text{ V} - 0.059\text{pH}$$

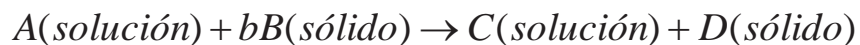
ANEXO A3

El comportamiento parabólico de la lixiviación está relacionado con las etapas involucradas en el mecanismo de lixiviación de una partícula de mineral o concentrado.

La velocidad de lixiviación es inicialmente alta ya que el reactivo ataca directamente a las especies de cobre presentes en la superficie de la partícula. Con el tiempo la velocidad de lixiviación decae porque la superficie de reacción está cada vez más alejada de la superficie de la partícula y entonces los reactivos y productos toman más tiempo en desplazarse al interior de la partícula. Esto se esquematiza en la siguiente figura:

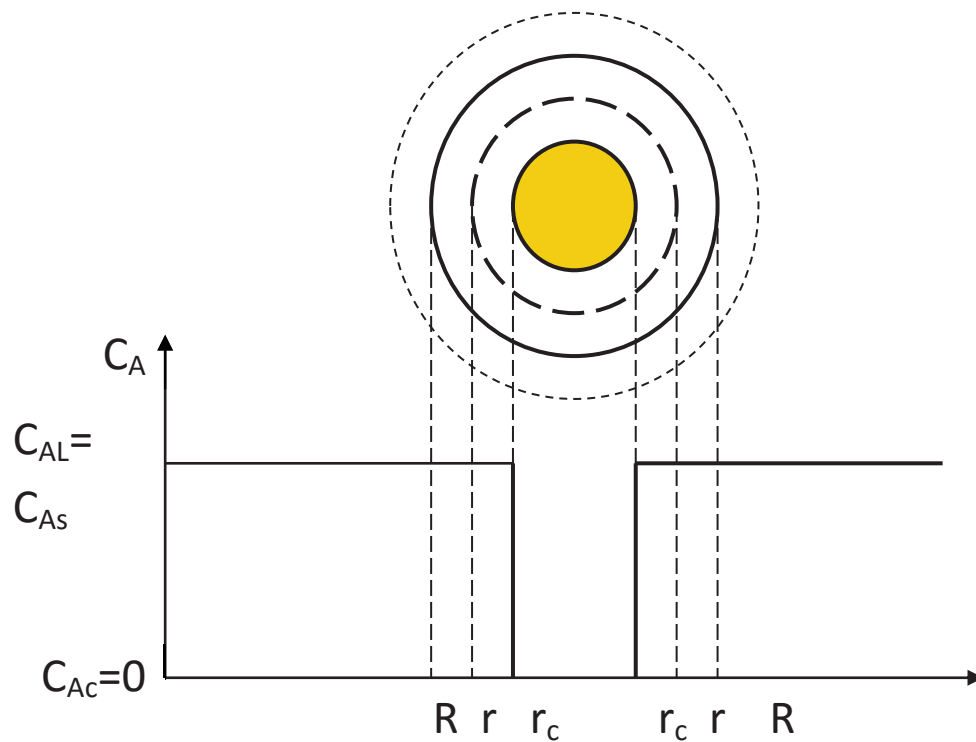


La nomenclatura a usar se basa en considerar la cinética de la siguiente reacción de lixiviación general:



Que corresponde al caso de la lixiviación de una especie mineral B con un reactivo de lixiviación A, produciendo un producto soluble C y un producto sólido D. En el caso de la lixiviación básica de cuprita, NH_4OH corresponde a A, Cu_2O a B, y Cu^{+2} al producto soluble de la reacción.

A . Reacción química como etapa controlante



Control químico. La ordenada del gráfico corresponde a la concentración del reactante en la fase líquida y al interior de la partícula; la abscisa corresponde a la posición radial de la partícula esférica

Para resolver en el tiempo es necesario relacionar primero la velocidad de consumo de A con la variación del radio r_c . Si la partícula de mineral o concentrado tiene un volumen $V(\text{dm}^3)$ y la densidad molar de B (la especie mineral que se lixivia) en esa partícula es $\rho_B(\text{moles B}/\text{dm}^3)$, entonces el número total de moles en la partícula es:

$$N_B = \rho_B V \quad (I)$$

Cuando se consumen dN_A moles de A se cumple que

$$-bdN_A = -dN_B = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad (\text{II})$$

La razón r_c/R se puede relacionar con el grado de conversión α , o sea la fracción de B que ha sido lixiviada, mediante la expresión:

$$\alpha = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3 (\text{vol. núcleo. sin .reaccionar})}{\frac{4}{3}\pi R^3 (\text{vol. partícula. total})} = 1 - \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (\text{III})$$

En este caso la velocidad de reacción es proporcional al tamaño de la superficie del núcleo no reaccionado:

$$-\frac{dN_B}{dt} = -\frac{bdN_A}{dt} = bK_s C_{AL} (4\pi r_c^2) \quad (\text{IV})$$

donde K_s es la constante cinética de la reacción en la superficie del núcleo. Expresando N_B nuevamente en base a la ecuación II:

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bK_s C_{AL} \quad (\text{IV})$$

Integrando:

$$-\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = bK_s C_{AL} \int_0^t dt \quad (\text{VI})$$

o bien:

$$t = \frac{\rho_B}{bK_s C_{AL}} (R - r_c) \quad (\text{VII})$$

El tiempo τ para lixiviar toda la partícula ($r_c=0$), es:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bK_s C_{AL}} \quad (\text{VIII})$$

Incorporando la expresión de τ en la ecuación VII y reordenando se tiene:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} \quad (\text{IX})$$

Reemplazando r_c/R de ecuación III, se llega a:

$$k_{app} \cdot t = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$$

B. Difusión a través del sólido poroso como etapa controlante

Si se considera que C_A (concentración del fluido) se mantiene constante, se obtiene la siguiente expresión integrada:

$$1 - \frac{2}{3} \cdot \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = \frac{2 K_s C_A}{r_c^2} \cdot t \quad (\text{X})$$

$$\text{Como } k_{app} = \frac{2 K_s C_A}{r_c^2} \quad (\text{XI})$$

Se tiene finalmente que:

$$1 - \frac{2}{3} \cdot \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = k_{app} \cdot t \quad (\text{XII})$$

C Difusión a través de la película líquida como etapa controlante

Se tiene la expresión ya integrada:

$$\alpha = \frac{3bK_g C_A}{\rho_B r_c} \cdot t \quad (\text{XIII})$$

Dónde:

C_A = Concentración del reactivo líquido (A).

k_g = Es el coeficiente de transferencia de masa entre el fluido y la partícula

ρ_B = Densidad molar de (B).

Si se agrupan los miembros del lado derecho de la ecuación (XIII) en una constante k_{app} queda:

$$k_{app} = \frac{3bK_g C_A}{\rho_B r_c} \quad (\text{XIV})$$

Finalmente:

$$\alpha = k_{app} \cdot t \quad (\text{XV})$$

ANEXO A4

- Cálculo para obtener un 1 L de solución de NH_4OH a una concentración de 0.1 M.

Datos reactivo acuoso

Contenido NH_3 : 29.2%

Peso molecular NH_4OH : 35.05 [g/mol]

Densidad: 0.898[g/mL] al 28% – 0.892[g/mL] al 30%

Se obtiene la densidad de acuerdo al contenido de NH_3 usando interpolación.

| | |
|-------|--------------|
| 28% | 0.898 [g/mL] |
| 29.2% | X |
| 30% | 0.892 [g/mL] |

Interpolando para encontrar la densidad:

$$\frac{28 - 29.2}{28 - 30} = \frac{0.898 - x}{0.898 - 0.892}$$

$$x = 0.894 \text{ g/mL}$$

Se utiliza la ecuación para la molaridad

$$M = \frac{d \cdot \%_{pp} \cdot 10}{PM}$$

$$M = \frac{0.894 \cdot 29.2\% \cdot 10}{35.05 \text{ g/mol}} = 7.45 \text{ M}$$

Ahora conociendo la molaridad, se puede conocer el volumen requerido de reactivo para preparar 1L de solución mediante la siguiente expresión:

$$M_c \cdot V_c = M_D \cdot V_D$$

Reemplazando:

$$7.45 M \cdot V_c = 0.1 M \cdot 1000 mL$$

Finalmente:

$$V_c = 13.4 mL$$

Para hacer 1L de solución de NH_4OH al 0.1 M se requieren **13.4 mL**

- Cálculo para obtener 1 L de solución NH_4F a la concentración molar de 0.1M.

Dato reactivo sólido

Peso molecular NH_4F : 37.04 [g/mol]

La ecuación de molaridad nos indican los moles requeridos:

$$M = \frac{\text{moles}}{\text{volumen}}$$

$$\text{moles} = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1 \text{ L}$$

$$\text{moles} = 0.1 \text{ mol}$$

La masa requerida de reactivo se obtiene mediante la expresión:

$$\text{masa} = \text{moles} \cdot \text{PM}$$

$$\text{masa} = 0.1 \text{ mol} \cdot 37.04 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\text{masa} = \mathbf{3.7 \text{ g}}$$

Por lo que se necesitan 3.7 g de NH_4F para obtener una concentración de 0.1M.

ANEXO A5

Materiales de laboratorio y procedimiento para realizar la solución lixivante

Materiales

- Matraz aforado de 1 L
- Probeta de 500 mL
- Vasos precipitados de 50, 100 mL y 2 L.
- Pipeta graduada de 10 mL.
- Propipeta
- Agitador magnético
- Barra magnética
- Embudo
- Vaso de plástico
- Pizeta
- pHmetro

Preparación de la solución lixivante

1. Para preparar 1 L de solución a 0.1 M de hidróxido de amonio, se trabaja bajo campana y se utiliza un matraz aforado de capacidad de 1 L, al que se le coloca agua destilada hasta la mitad aproximadamente, después se agrega con cuidado 13.4 mL de NH_4OH . Para las prueba solo se utilizaron 0.7 L.
2. Luego se tapa el matraz y se agita vigorosamente.
3. Después se coloca un vaso precipitado de 2 L, sobre un agitador magnético y una barra magnética en su interior.

4. Se agrega la solución del matraz aforado en el vaso precipitado, y se comienza agitar. Esto se hace con el objetivo de medir y ajustar el pH de la solución.

5. Si el pH es superior a 10.5, se agrega ácido sulfúrico hasta llegar al pH indicado, pero si el pH es inferior a 10.5 entonces se le agrega NaOH en pellets, hasta llegar al pH deseado.

ANEXO A6

Montaje del equipo de lixiviación con el procedimiento para realizar la prueba de lixiviación.

Montaje del equipo de trabajo

1. Lo primero que se hace es colocar el reactor de vidrio sobre la manta calefactora y se afirma con las pinzas metálicas.
2. Se ajusta la varilla en el agitador mecánico, luego ésta se deja entrar por la abertura vertical del reactor de vidrio y se coloca de 1 a 2 cm sobre la superficie del reactor de vidrio. Se afirman todas las manillas para evitar accidentes.
3. En la abertura del lado derecho se coloca el sensor de temperatura que se conecta a un indicador de temperatura.
4. En la abertura del lado izquierdo se pone el condensador que está afirmado por un soporte universal.

Realización de las pruebas de lixiviación agitada

1. Se mide 500 mL de la solución lixivante en una bureta, la cual se ingresa por una de las aberturas del reactor de vidrio.
2. Luego se enciende la manta calefactora, se inicia la agitación de la solución con el agitador mecánico y se gira la válvula del agua para que comience su recirculación por el condensador y se deja calentar.
3. Se pesa la muestra mineral de 1.78g de cuprita sintética en una canoa.

4. Una vez que la solución alcanza la temperatura deseada, se agrega la muestra mineral y los 200 mL restantes de solución, para así evitar que parte del sólido quede adherido en los bordes del reactor de vidrio, registrando este momento como el tiempo cero.
5. Llegando a la primera hora de prueba se prepara la toma de muestras, se saca el tapón de la abertura, y se procede a succionar hasta llenar la toma de muestras y luego se expulsa sobre un vaso precipitado de 50 mL, hasta juntar una muestra de 10 mL.
6. A la muestra del vaso precipitado, se le mide el pH y el potencial, y se registra.
7. Se prepara un tubo de ensayo, al que se le coloca un embudo y papel filtro para evitar que pase alguna impureza y luego se añade la muestra al tubo de ensayo.
8. La prueba completa tiene una duración de 4 horas, por lo tanto se deben repetir los pasos del 5 al 7, hasta completar las 4 horas de trabajo.
9. Finalmente las muestras se envían a absorción atómica para análisis de cobre en solución.

ANEXO A7

Cálculo para obtener la recuperación del cobre extraído

Cu en solución en la 1° hora de prueba:

$$Cu_{solucion} = \frac{Cu_{M1,mg/L}}{1000} \cdot \left(V_i - \frac{V_{M1}}{1000} \right)$$

Cu en solución en la 2° hora de prueba:

$$Cu_{solucion} = \left[\frac{Cu_{M2,mg/L}}{1000} \cdot \left(V_i - \frac{[V_{M1} + V_{M2}]}{1000} \right) \right] + \left[\frac{Cu_{M1,mg/L}}{1000} \cdot \frac{V_{M1}}{1000} \right]$$

Cu en solución en la 3° hora de prueba:

$$Cu_{solucion} = \left[\frac{Cu_{M3,mg/L}}{1000} \cdot \left(V_i - \frac{[V_{M1} + V_{M2} + V_{M3}]}{1000} \right) \right] + \left[\frac{Cu_{M1,mg/L}}{1000} \cdot \frac{V_{M1}}{1000} \right] + \left[\frac{Cu_{M2,mg/L}}{1000} \cdot \frac{V_{M2}}{1000} \right]$$

Cu en solución en la 4° hora de prueba:

$$Cu_{solucion} = \left[\frac{Cu_{M4,mg/L}}{1000} \cdot \left(V_i - \frac{[V_{M1} + V_{M2} + V_{M3} + V_{M4}]}{1000} \right) \right] + \left[\frac{Cu_{M1,mg/L}}{1000} \cdot \frac{V_{M1}}{1000} \right] + \left[\frac{Cu_{M2,mg/L}}{1000} \cdot \frac{V_{M2}}{1000} \right] \\ + \left[\frac{Cu_{M3,mg/L}}{1000} \cdot \frac{V_{M3}}{1000} \right]$$

Dónde V_{M1} , V_{M2} , V_{M3} , V_{M4} son los volúmenes de las muestras sacadas del reactor en la primera, segunda, tercera, cuarta y quinta hora respectivamente.

Por lo que el porcentaje de disolución de cobre se obtiene mediante la siguiente expresión.

$$\%Cu_{extraido} = \frac{Cu_{solución}}{Cu_{inicial}}$$

Se muestra a continuación un ejemplo de la prueba realizada a 0.12 M de NH_4OH , pH=10.5, temperatura de 25°C y 850 RPM. Con un volumen de solución lixivante de 0.7 L y cobre inicial de 1.5493 g.

| Tiempo, horas | Volumen muestra, mL | Cu, mg/L (AA) | Cu solución, g | % Ext de Cu |
|----------------------|----------------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|
| 0 | - | - | - | - |
| 1 | 10 | 1415 | 0.9712 | 62.68 |
| 2 | 10 | 1660 | 1.1329 | 73.11 |
| 3 | 10 | 1888 | 1.2811 | 82.68 |
| 4 | 10 | 1924 | 1.30409 | 84.17 |

Cálculo para conocer la masa lixiviada y porcentaje de cobre extraído

Datos

Masa inicial ingresada al sistema de lixiviación: 1.78g

Masa final después de filtrar y secar: 0.686g

Por lo que la masa lixiviada se obtiene mediante el siguiente cálculo.

$$\text{masa lixiviada} = \text{masa inicial} - \text{masa final}$$

$$\text{masa lixiviada} = 1.78 - 0.686$$

$$\text{masa lixiviada} = \mathbf{1.094\ g}$$

El porcentaje de cobre extraído se puede obtener por medio de la siguiente expresión, considerando la pureza del mineral igual a un 98%

$$\%Cu_{\text{extraido}} = \frac{\text{masa lixiviada}}{\text{masa inicial}} \cdot 100$$

$$\%Cu_{\text{extraido}} = \frac{1.094 \cdot 0.98}{1.78 \cdot 0.98} \cdot 100$$

$$\%Cu_{\text{extraido}} = \mathbf{61.43\ \%}$$

ANEXO A8

Cálculo para conocer la concentración requerida estequiométricamente por la reacción de disolución de cuprita con el ión amonio.

Datos

Masa de Cu_2O : 1.78g

PM de Cu_2O : 143.08 g/mol

Reacción de disolución: $\text{Cu}_2\text{O} + 8\text{NH}_4\text{OH} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2} + 9\text{H}_2\text{O}$

Los moles de cuprita se obtienen mediante el siguiente cálculo:

$$\text{moles}_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{\text{Masa}_{\text{Cu}_2\text{O}}}{\text{PM}_{\text{Cu}_2\text{O}}} = \frac{1.78}{143.08} = 0.0125 \text{ mol}$$

La reacción de disolución indica que para disolver 1 mol de Cu_2O se necesitan 8 moles de NH_4OH

Por lo que los moles estequiométricos del ion amonio son:

$$\text{moles}_{\text{NH}_4^+} = 8 \cdot 0.0125 = 0.1 \text{ mol}$$

Para un volumen de solución igual a 1 L, la concentración molar del ión amonio sería igual a:

$$M = \frac{\text{mol}}{\text{Volumen}}$$

$$M_{\text{NH}_4^+} = \frac{0.1 \text{ mol}}{1 \text{ L}}$$

$$M_{\text{NH}_4^+} = \mathbf{0.1 \text{ M}}$$

Estequiométricamente se requiere una concentración molar 0.1M y aplicando un exceso del 50% del valor estequiométrico se obtiene una concentración igual a:

$$M_{NH_4^+ (exceso)} = 0.1 M \cdot 1.5$$

$$M_{NH_4^+ (exceso)} = 0.15 M$$

Cálculo de la fracción convertida

$$\alpha_{Cu_2O} = \frac{Cu_{entra} - (Cu_{entra} - Cu_{sale})}{Cu_{entra}}$$

Aplicando la ecuación anterior, nos encontramos que la fracción convertida de cuprita, es igual a la fracción de cobre extraído para cada tiempo. A continuación se muestran las fracciones convertidas, para el efecto de la temperatura.

| Tiempo, minutos | α_{Cu_2O} 10°C | α_{Cu_2O} 13°C | α_{Cu_2O} 20°C | α_{Cu_2O} 25°C |
|----------------------------|---|---|---|---|
| 0 | - | - | - | - |
| 60 | 0.1480 | 0.2068 | 0.3188 | 0.4151 |
| 120 | 0.2589 | 0.2768 | 0.4528 | 0.4910 |
| 180 | 0.2829 | 0.3008 | 0.5379 | 0.5749 |
| 240 | 0.289333 | 0.32129 | 0.58783 | 0.6472 |

| Tiempo, minutos | α_{Cu_2O} 35°C | α_{Cu_2O} 45°C |
|----------------------------|---|---|
| 0 | - | - |
| 60 | 0.5890 | 0.8976 |
| 120 | 0.7104 | 0.92 |
| 180 | 0.8963 | 0.95 |
| 240 | 0.89887 | - |

ANEXO A9

Cálculo para obtener la energía de activación.

Se conoce la siguiente relación obtenida en la gráfica 21.

$$-\frac{E_a}{R} = -5.3357$$

Se despeja la energía de activación al multiplicar el valor por la constante de los gases:

$$E_a = 5.3357 \cdot 8.314 \frac{kJ}{mol}$$

$$E_a = 44.36 \frac{kJ}{mol}$$

ANEXO A10

Cálculo para obtener la constante intrínseca.

$$\ln(K_0) = -1.4411$$

$$K_0 = e^{-1.4411}$$

$$K_0 = \mathbf{0.2366 \text{ min}^{-1}}$$

ANEXO A11

Se presentan a continuación los cálculos para obtener la masa necesaria de ácido sulfúrico para lixiviar la pila y el costo asociado para ello.^[8]

Masa utilizada de ácido sulfúrico

$$\text{Masa ácido} = 30 \frac{\text{Kg } H^+}{\text{TM}_{\text{seca}}} \cdot 10 \text{ TM} = 300 \text{ Kg } H^+$$

$$\text{Masa de ácido} = 300 \text{ Kg } H^+$$

Costos del ácido sulfúrico en dólares

El precio de la botella de 5 L de ácido sulfúrico es de \$14280 C/I

$$\text{Costo de H}_2\text{SO}_4 \text{ US\$} = \text{Costo botella} \cdot \frac{\text{US\$ } 1}{704}$$

$$\text{Costo de H}_2\text{SO}_4 \text{ US\$} = 14280 \cdot \frac{\text{US\$ } 1}{704}$$

$$\text{Costo de H}_2\text{SO}_4 \text{ US\$} = \text{US\$ } 20.3$$

Costo en US\$ por kg de ácido sulfúrico

El volumen de ácido sulfúrico presente en la botella es de 5 L, densidad de 1.84 g/mL y pureza de 98%, por lo tanto para conocer este valor se debe realizar el siguiente cálculo.

$$\text{Costo, Kg H}_2\text{SO}_4 \text{ US\$} = \frac{\text{Costo H}_2\text{SO}_4, \text{ US\$}}{\text{Volumen botella} \cdot \text{densidad} \cdot \text{pureza}}$$

$$\text{Costo, Kg H}_2\text{SO}_4 \text{ US\$} = \frac{20.3 \text{ US\$}}{5 \text{ L} \cdot 1.84 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 0.98}$$

$$\text{Costo, Kg H}_2\text{SO}_4 \text{ US\$} = \frac{20.3 \text{ US\$}}{5 \text{ L} \cdot 1.84 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \cdot 0.98}$$

$$\text{Costo, Kg H}_2\text{SO}_4 \text{ US\$} = 2.25 \frac{\text{US\$}}{\text{Kg } H^+}$$

Costo total para lixiviar la pila con ácido sulfúrico

Costo total H_2SO_4 = Costo, Kg H_2SO_4 · masa de ácido

$$\text{Costo total } H_2SO_4 = 2.25 \left[\frac{US\$}{KgH^+} \right] \cdot 300 [Kg H^+]$$

Costo total H_2SO_4 = 675 US\$

ANEXO A12

Se presentan a continuación los cálculos para obtener la masa necesaria de hidróxido de amonio para lixiviar la pila y el costo asociado para ello.

Masa de NH_4OH necesaria

Para realizar este cálculo se consideró la cantidad máxima de cobre que se recuperó al lixiviar 1.78 g de cuprita, que para este caso se supone que es el 80% de cobre oxidado, 1.05 g de cobre.

Masa de NH_4OH = $M \cdot PM_{NH_4OH} \cdot \text{Volumen de solución}$

$$\text{Masa de } NH_4OH = 0.1 \frac{mol}{L} \cdot 35.05 \cdot \frac{g}{mol} \cdot 0,7 L$$

Masa de NH_4OH = 2.45 g

Cantidad total de NH₄OH utilizada para lixiviar la pila

$$\text{Masa total de NH}_4\text{OH, Kg} = \frac{\text{masa de Cu soluble en pila} \cdot \text{masa de NH}_4\text{OH}}{\text{masa de Cu en Cu}_2\text{O}}$$

$$\text{Masa total de NH}_4\text{OH, Kg} = \frac{80 \text{ kg} \cdot 2.45 \text{ g}}{1.05 \text{ g}}$$

$$\text{Masa total de NH}_4\text{OH, Kg} = 186.7 \text{ kg}$$

Costo del hidróxido de amonio en dólares

El precio de la botella de hidróxido de amonio de 2.5 L, es de 4284 C/L.

$$\text{Costo NH}_4\text{OH en US\$} = \text{Costo botella, \$} \cdot \frac{\text{US\$ 1}}{\$704}$$

$$\text{Costo NH}_4\text{OH en US\$} = 4284 \cdot \frac{\text{US\$ 1}}{\$704}$$

$$\text{Costo NH}_4\text{OH en US\$} = 6.1 \text{ US\$}$$

Costo en US\$ por kg de hidróxido de amonio

El volumen de hidróxido de amonio presente en la botella es de 2.5 L, densidad de 0.894 g/mL y pureza de 29.2% de NH₃, por lo tanto para conocer este valor se debe realizar el siguiente cálculo.

$$\text{Costo, Kg NH}_4\text{OH en US\$} = \frac{\text{Costo NH}_4\text{OH, US\$}}{\text{Volumen botella} \cdot \text{densidad} \cdot \text{pureza}}$$

$$\text{Costo, Kg NH}_4\text{OH en US\$} = \frac{6.1 \text{ US\$}}{2,5 \text{ L} \cdot 0.894 \text{ g/mL} \cdot 0.292}$$

$$\text{Costo, Kg NH}_4\text{OH en US\$} = 9.3 \left[\frac{\text{US\$}}{\text{Kg NH}_4\text{OH}} \right]$$

Costo total para lixiviar la pila con hidróxido de amonio

$$\text{Costo total NH}_4\text{OH en US\$} = \text{Costo, Kg NH}_4\text{OH} \cdot \text{masa total de NH}_4\text{OH}$$

$$\text{Costo total NH}_4\text{OH en US\$} = 9.3 \left[\frac{\text{US\$}}{\text{Kg NH}_4\text{OH}} \right] \cdot 186.7 [\text{kg NH}_4\text{OH}]$$

$$\text{Costo total NH}_4\text{OH en US\$} = 1736 \text{ US\$}$$

Costo del proyecto

Se muestra en la tabla los costos asociados a la realización de la memoria, tales como costos de reactivos, de mineral y de implementos necesarios para realizar el trabajo.

| Descripción | Unitario | Unidades | Total |
|-------------------------------|----------|--------------------|------------------|
| Copper(II) oxide | 71590 | 1 | 71590 |
| Hidróxido de amonio, 2.5L | 4284 | 2 | 8568 |
| Ácido sulfúrico, 2.5L | 14280 | 1 | 14280 |
| Bidón, 5L agua destilada | 850 | 12 | 10200 |
| Lecturas de absorción atómica | 1000 | 180 | 180000 |
| Costo de energía por prueba | 450 | 40 | 18000 |
| | | Costo Total | \$ 302638 |