UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN DE AREQUIPA

FACULTAD DE INGENIERÍA DE PROCESOS

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA

"Estudio de Investigación de la Recuperación de Cobre en la Lixiviación por Agitación de Minerales Oxidados (Crisocola y Malaquita) con $KHSO_4$ en la Planta Procesadora Metalúrgica KARYVAN S.A.C."

Tesis presentada por los bachilleres:

Postigo Franco, Henry Jean Pierre

Miranda Sotomayor, Luis Carlos

Para optar el Título Profesional de

Ingenieros Químicos

AREQUIPA-PERÚ

2021

PRESENTACIÓN

Sres. Miembros del Jurado

Cumpliendo con el Reglamento de Grados y Títulos de Facultad de Ingeniería de Procesos de la Escuela Profesional de Ingeniería Química – UNSA, ponemos en vuestra consideración y en particular a los miembros del jurado la Tesis titulada: "Estudio de Investigación de la recuperación de Cobre en la lixiviación por agitación de minerales oxidados (Crisocola y Malaquita) con $KHSO_4$ en la planta procesadora Metalúrgica Karyvan S.A.C.", el que, de contar con su venia, espero nos permitan obtener el Título Profesional de Ingeniera Química.

Atentamente,

POSTIGO FRANCO, HENRY JEAN PIERRE

MIRANDA SOTOMAYOR, LUIS CARLOS

Bachilleres En Ingeniería Química

DEDICATORIA

Mi tesis la dedico a Dios, a mis abuelos, a mi padre y en especial a mi madre.

A Dios por brindarme la oportunidad de salir adelante y luchar por mis sueños, por cada momento de mi vida que disfruto junto a mis seres queridos, así como por permitirme conocer gente maravillosa a lo largo de mi vida.

A mi madre Cecilia Roxana Franco Cuadros, por apoyarme en todo momento, te dedico esta tesis con todo mi corazón. Tu bendición a diario a lo largo de mi vida me protege y me lleva por el camino del bien. Por eso te doy mi trabajo en ofrenda por tu paciencia y amor madre mía, te amo.

A mi padre Henry Florentino Postigo Franco, que en paz descanse por inculcarme sus valores, la motivación y preocupación constante, por su confianza y enseñanza de responsabilidad, dedicación y compromiso que han generado en mí una persona de bien.

A mis abuelos Justino y Luz, las personas que después de mis padres fueron las que más se preocuparon por mí.

Muchas gracias

Henry Jean Pierre Postigo Franco

DEDICATORIA

Mi tesis la dedico, a mi compañera de vida Mariela, a mi pequeña hija Aurora, a mis padres Mario y Ruth, y a mi familia en general y a todas las personas que me apoyaron de alguna u otra manera.

Muchas gracias

Luis Carlos Miranda Sotomayor

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios por darme la oportunidad de seguir aquí para lograr un objetivo más, gracias a los docentes de mi escuela profesional por darme en cada clase una lección nueva de la carrera y de vida, gracias a mis padres por apoyarme para llegar hasta aquí y creer en mí, gracias también a mi familia por alentarme y aconsejarme, gracias a mi pareja por darme su apoyo incondicional y todo su amor para crecer y ser mejor profesional y mejor persona.

LUIS CARLOS MIRANDA SOTOMAYOR

Gracias a mi universidad y a mis profesores universitarios, por haberme permitido formarme en ella y con ello convertirme en un gran profesional.

A mi madre por todo su cariño y apoyo incondicional para seguir adelante y lograr mis objetivos y metas.

A la empresa Metalúrgica Karyvan S.A.C., por darnos el apoyo y facilidad al momento de realizar la investigación, a quienes fueron mis jefes Helbert Cáceres y Giancarlo Valdez, quienes con su paciencia y dedicación permitieron completar este proceso de investigación con éxito.

A mi novia Karol Flores Cruz, tu ayuda ha sido fundamental. Este proyecto no fue fácil, pero estuviste motivándome y ayudándome hasta donde tus alcances te lo permitían. Te lo agradezco muchísimo, amor.

Y por sobre todo a Dios por estar presente cada día y permitirme concluir con esta etapa de mi vida.

HENRY POSTIGO FRANCO

INTRODUCCIÓN

El cobre producido en el mundo se obtiene de sulfuros minerales llegando hasta un 90%. El tratamiento metalúrgico de los minerales de cobre se emplea en los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. Estos procesos que tradicionalmente se emplean para procesar un concentrado y obtener el cobre en forma metálica, actualmente se les aplican muchas regulaciones ambientales, lo que ha originado investigar nuevas formas de tratamiento. Después de una sobreexplotación de los yacimientos de sulfuros de cobre, ahora también los minerales oxidados de cobre han comenzado a cobrar importancia.

La búsqueda de procesos hidrometalúrgicos para la disolución de cobre, a nivel mundial se muestra en la diversidad de trabajos tendientes a encontrar de nuevos procesos para recuperar el cobre a partir de sus minerales que sean de menor impacto ambiental.

En este trabajo de investigación está orientado a presentar una propuesta sobre el proceso de lixiviación de los minerales de cobre, en la que se utilizó una solución de bisulfato de potasio para lixiviar un mineral como una alternativa para obtener resultados satisfactorios que permitan su aplicación. Sobre todo, porque el medio ácido que se alcanza sólo permite que el fierro presente en el mineral pase en pequeñas cantidades a solución y esto nos permita la producción de sulfato de cobre pentahidratado más puro.

El sulfato de cobre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) es el más importante de todos los compuestos del cobre. Algunos de los compuestos usados en la industria se hacen partiendo del sulfato cúprico anhidro o sulfato de cobre pentahidratado

El sulfato cúprico con peso molecular de 159.5 g/mol suele presentarse en forma de pentahidrato ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), llamándose también vitriolo azul, piedra azul, o caparrosa azul.

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

PLS : (sigla en inglés de la expresión solución de lixiviación cargada) (Pregnant leaching solution): se refiere a la solución que sale de las instalaciones de lixiviación (pilas, bateas, etc.) y que ha sido enriquecida por la disolución del cobre desde el mineral.

SX : (Solvent extraction), método de separación de una o más sustancias de una mezcla, mediante el uso de solventes.

CR : Cristalización, cristalizador

T° : Temperatura

Min : Minutos

pH : Potencial de hidrogeniones

Rpm : Revoluciones por minuto

g : gramos

kg : kilogramos

TN : Toneladas

ml : mililitros

l : litros

H_2SO_4 : Ácido sulfúrico

$KHSO_4$: Bisulfato de potasio, sulfato ácido de potasio

Cu : Cobre

Fe : Hierro

RESUMEN

La presente investigación se llevó a cabo en la empresa Metalúrgica Karyvan S.A.C. y abarca desde la caracterización del mineral hasta la obtención cuantitativa de la recuperación de cobre y hierro.

En este trabajo de tesis surge debido a que en la empresa Metalúrgica Karyvan S.A.C. el hierro ha aumentado los dos últimos años a niveles cercanos altos en la solución PLS, y se espera que siga aumentando los próximos años debido a que en el hierro no se consume en el proceso de obtención de sulfato de cobre pentahidratado y permanece recirculante en las soluciones de la planta.

Para abordar esta problemática se fijaron objetivos, como valuar la recuperación de cobre y disminución de hierro en solución de un mineral por lixiviación utilizando la solución de bisulfato de potasio respecto al método convencional con ácido sulfúrico, determinar los principales parámetros del proceso de lixiviación con bisulfato de potasio por agitación, determinar la influencia del bisulfato de potasio en la disolución de hierro para minerales oxidados de cobre y determinar la concentración del agente lixiviante, solución de bisulfato de potasio, para el proceso de lixiviación por agitación.

El diseño de las pruebas estuvo basado en la cantidad estequiométrica teórica para la reacción de cobre con el $KHSO_4$, la velocidad de agitación y el tiempo de lixiviación.

De acuerdo al planeamiento experimentalmente, los resultados son expresados en porcentaje de cobre y hierro obtenido, la prueba en la que se obtuvo mejor resultado en la lixiviación, marco una recuperación de 95.54 % Cu y 4.44% Fe, en una concentración de bisulfato de potasio de 54.21 g/l de $KHSO_4$ y un tiempo de agitación de 240 minutos.

La cantidad de cobre lixiviado por el ácido sulfúrico y la sal bisulfato de potasio son similares, sin embargo, la recuperación de hierro al utilizar ácido sulfúrico se ve triplicada en comparación con la sal bisulfato de potasio, demostrando que para el proceso de lixiviación de minerales de cobre el reactivo bisulfato de potasio es mejor.

PALABRAS CLAVE

1. Recuperación Cobre
2. Lixiviación
3. Minerales Oxidados
4. Crisocola
5. Malaquita
6. Bisulfato de Potasio

ABSTRACT

This research was carried out at the company Metalúrgica Karyvan S.A.C. and ranges from the characterization of the mineral to the quantitative obtaining of the recovery of copper and iron.

In this thesis work it arises because in the company Metalúrgica Karyvan S.A.C. Iron has increased to near high levels in the PLS solution in the last two years, and it is expected to continue to increase in the coming years because iron is not consumed in the process of obtaining copper sulfate pentahydrate and remains recirculating in the plant solutions.

To address this problem, objectives were set, such as assessing the recovery of copper and reduction of iron in a mineral solution by leaching using the potassium bisulfate solution compared to the conventional method with sulfuric acid, determining the main parameters of the bisulfate leaching process. of potassium by stirring, determining the influence of potassium bisulfate in the iron solution for oxidized copper ores and determining the concentration of the leaching agent, potassium bisulfate solution, for the stirring leaching process.

The design of the tests was based on the theoretical stoichiometric quantity for the reaction of copper with $KHSO_4$, the stirring speed and the leaching time.

According to the experimental planning, the results are expressed in percentage of copper and iron obtained, the test in which the best result was obtained in the leaching, marked a recovery of 95.54% Cu and 4.44% Fe, in a concentration of potassium bisulfate. of 54.21 g/l of $KHSO_4$ and a stirring time of 240 minutes.

The amount of copper leached by sulfuric acid and the potassium bisulfate salt are similar, however, the iron recovery when using sulfuric acid is tripled compared to the potassium

bisulfate salt, showing that for the mineral leaching process for copper, the potassium bisulfate reagent is better.

KEYWORDS

1. Copper Recovery
2. Leaching
3. Oxidized Minerals
4. Chrysocolla
5. Malachite
6. Potassium Bisulfate

INDICE DEL CONTENIDO

Capítulo I 1
Planteamiento del Problema 1
Justificación 3
Justificación Económica 3
Justificación Técnica 3
Justificación Teórica 3
Justificación Ambiental 3
Variables e Indicadores 4
Objetivos 4
Objetivo general 4
Objetivo Específico 4
Hipótesis 5
Capitulo II 6
Marco Teórico 6
Producción de Sulfato de Cobre Pentahidratado en Planta Metalúrgica Karyvan S.A.C. 6
Metalúrgica Karyvan Sociedad Anónima Cerrada - Metakav S.A.C. 6
Descripción del Proceso 8
Proceso de Chancado 8
Proceso de Lixiviación en Bateas 9
Homogenización y Clarificación de Soluciones PLS 10
Extracción por Solventes SX 12
Re Extracción 13
Cristalización 15
Cobre 16
Propiedades del Cobre 17
Compresibilidad. 18
Densidad 18
Propiedades Térmicas 19
Magnetismo 19
Conductividad y Resistividad Eléctrica 19
Cobre Primario 20
Cobre Secundario 20
Usos del Cobre 20

Minerales de Cobre 22
Hidrometalurgia del Cobre 25
Lixiviación del Cobre 27
Factores que Influyen en la Lixiviación de Minerales de Cobre 27
Naturaleza del mineral. 27
Tamaño de partícula. 28
Concentración del disolvente. 28
Tiempo de contacto. 28
Temperatura del disolvente. 28
pH. 28
Velocidad de agitación. 29
Cinética de la lixiviación. 29
Solventes para la Lixiviación de los Minerales de Cobre 29
Ácidos diluidos 30
Sulfato férrico en solución ácida (H_2SO_4) [$Fe_2(SO_4)_3$] 30
Soluciones alcalinas amoniacales con carbonato de amonio. 30
Velocidad de Reacción. 31
Procesos de Disolución de Minerales de Cobre 32
Tratamiento del Producto de Lixiviación 36
Extracción con Disolventes 37
Influencia de la Concentración de Sulfato. 42
Influencia de la Concentración de LIX 64N. 43
Lixiviación con Ácido Sulfúrico de las Especies Mineralógicas de Cobre 45
a) Cinética muy Rápida 46
b) Cinética Rápida: 47
c) Cinética Moderada: 47
d) Cinética lenta: 47
e) Cinética muy lenta: 48
Solubilidad de $KHSO_4$ 49
Propiedades Acido-Base de las Sales 50
Sales en las que se Hidrolizan Tanto el Catión como el Anión 51
Capitulo III 53
Metodología de la Investigación 54
Análisis Químico de la Muestra de Mineral 54

Preparación Mecánica de la Muestra de Mineral 55
Pruebas de lixiviación por agitación 57
Muestra de Mineral 57
Reactivo Sulfato Acido de Potasio ($KHSO_4$) 58
Reactivo Solución de Ácido Sulfúrico al 5% (H_2SO_4) 62
Equipos 63
Procedimiento Método Volumétrico Yodo Métrico 66
Determinación de hierro. 67
Capitulo IV 69
Representación Gráfica y Discusión de los Resultados 69
Recuperación de Cobre y Hierro 69
Concentración del Reactivo Lixiviante ($KHSO_4$) 71
Concentración del Reactivo Lixiviante (H_2SO_4) 71
Velocidad de agitación de la pulpa 74
pH de la solución 76
Discusión de los resultados 78
Conclusiones 79
Recomendaciones 80
Referencias 81
Anexos 82
Anexo 1: Análisis Mineralógico de muestra mineral de Mina Manto Bonito 82
Anexo 2: Informe de pruebas experimentales de laboratorio químico Metakav 83

Lista de Figuras

Figura 1: Ubicación de Mina Manto bonito 7
Figura 2: Proceso de concentración de minerales oxidados de cobre 8
Figura 3: Área de Chancado de Metalúrgica Karyvan S.A.C. 8
Figura 4: Bateas de Lixiviación de Metalúrgica Karyvan S.A.C. 9
Figura 5: Poza de solución rica en cobre (PLS) de Metalúrgica Karyvan S.A.C. 11
Figura 6: Poza de Clarificación de PLS de Metalúrgica Karyvan S.A.C. 11
Figura 7: Extracción por Solventes SX de Metalúrgica Karyvan S.A.C. 13
Figura 8: Tanque decantador – cristalizador Metalúrgica Karyvan S.A.C. 14
Figura 9: Diagrama esquemático del proceso de Re extracción y Cristalización separación solido liquido del $Cu_2SO_4 \cdot 5H_2O$ 14
Figura 10: Diagrama de flujos esquemático para la producción $Cu_2SO_4 \cdot 5H_2O$ 15
Figura 11: Tanque lavador y almacenamiento de cristales de $Cu_2SO_4 \cdot 5H_2O$ de Metalúrgica Karyvan S.A.C. 16
Figura 12: Contenido de Cu de los productos intermedios en (%) 33
Figura 13: Descripción y estructuras de los solventes LIX y KELEX para la extracción de cobre. 39
Figura 14: Diagrama de flujo para la extracción de cobre de diluidas en la fase orgánica y para producir un electrolito para el proceso de reducción electrolítica de Cu. (—— flujo acuoso, ----- flujo orgánico) 40
Figura 15: Diagrama de equilibrio a pH constante 42
Figura 16: Influencia de la concentración de sulfatos en el diagrama de equilibrio 43
Figura 17: Influencia de la concentración de LIX 64 44
Figura 18: Extracciones de cobre experimentales en función del tiempo, distintas especies mineralógicas de concentrados de cobre, condiciones similares 49
Figura 19: Mineral para pruebas experimentales. (a), mineral de planta Metalúrgica Karyvan S.A.C. (b), mineral seleccionado de 2” para pruebas experimentales. (c), material chancado a 1/8”. (d), material cuarteado seleccionado para etapa de molienda. (e), mineral dentro de molino de laboratorio. (f), mineral molido 55
Figura 20: Mineral molido 80% malla 100. (a), mineral molido listo para cuarteado. (b), mineral seleccionado para las pruebas experimentales en laboratorio (1 kg.) 56
Figura 21: Vasos de plástico con muestras de mineral de 10 g 58
Figura 22: Frasco de reactivo Bisulfato de Potasio 58

Figura 23: Preparación de solución de $KHSO_4$ a utilizar en pruebas experimentales. (a), pesado de 36.14 g de bisulfato de potasio. (b), pesado de 54.21 g de bisulfato de potasio. (c), solución de bisulfato de potasio (36.14 g/l). (d), solución de bisulfato potasio (54.21 g/l). 61

Figura 24: Balanza METTLER TOLEDO ME204E 63

Figura 25: Vasos de plástico de 100 ml con 10 g de muestra de mineral 64

Figura 26: Vasos de plástico con pulpa de mineral en el que se realizaron las lixiviaciones con agitación. (a), vaso con pulpa de mineral. (b), solución rica en cobre 64

Figura 27: Filtrado de muestras de solución lixiviada 65

Figura 28: Vasos de plástico de 100 ml con soluciones lixiviadas 65

Figura 29: Representación gráfica de los datos mostrados en las recuperaciones de cobre vs el tiempo de lixiviación. Graficas modificando la velocidad de agitación en revoluciones por minuto de a) 900, b) 950 y c) 1000 rpm. 72

Figura 30: Representación gráfica de los datos mostrados en las recuperaciones de hierro vs el tiempo de lixiviación. Graficas modificando la velocidad de agitación en revoluciones por minuto de a) 900, b) 950 y c) 1000 rpm 73

Figura 31: Recuperación de cobre a diferentes velocidades de agitación variando el tiempo de residencia del mineral 75

Figura 32: Gráfica de recuperación de cobre en función del tiempo de lixiviación, que muestra las curvas con sus respectivos valores de pH medidos al terminar el proceso de lixiviación 76

Figura 33: Gráfica de recuperación de hierro en función del tiempo de lixiviación, que muestra las curvas con sus respectivos valores de pH medidos al terminar el proceso de lixiviación 77

Lista de Tablas

Tabla 1: Identificación de variables 4
Tabla 2: Parámetros de solución lixiviada en bateas de lixiviación 10
Tabla 3: Propiedades físicas y mecánicas del cobre puro 17
Tabla 4: Clasificación general del cobre y sus aleaciones 21
Tabla 5: Cantidad de cobre que se usa dependiendo en las diferentes aplicaciones 22
Tabla 6: Principales minerales de cobre 22
Tabla 7: Clasificación de los minerales de acuerdo a su composición mineralógica 23
Tabla 8: Equivalente energético de proceso para la conversión del concentrado de cobre (25%Cu) a cátodos de cobre refinados 25
Tabla 9: Lixiviación de Minerales oxidados de cobre 35
Tabla 10: Principales especies minerales de cobre de importancia económica, agrupadas según su ubicación aproximada en el yacimiento, con su composición química más frecuente 46
Tabla 11: Velocidades de disolución de las principales especies de cobre, al ser expuestas a una solución de ácido sulfúrico diluido, ordenadas según sus cinéticas relativas 48
Tabla 12: Solubilidad de manera cualitativa para compuestos iónicos comunes en agua a 25°C 50
Tabla 13: Propiedades ácido – base de las sales 52
Tabla 14: Valores de pH con diferentes disociaciones del sulfato ácido de potasio 53
Tabla 15: Composición Química de mineral de Metalúrgica Karyvan S.A.C. 54
Tabla 16: Recuperación de cobre y hierro al variar la concentración de la sal $KHSO_4$, a 900 rpm 69
Tabla 17: Recuperación de cobre y hierro al variar la concentración de la sal $KHSO_4$, a 950 rpm 70
Tabla 18: Recuperación de cobre y hierro al variar la concentración de la sal $KHSO_4$, a 1000 rpm 70
Tabla 19: Recuperación de cobre y hierro al utilizar solución de ácido sulfúrico al 5% 71

Capítulo I

Planteamiento del Problema

En el Perú, la industria Minera-Metalúrgica es la fuente de ingreso de divisas de mayor importancia dentro del contexto socio-económico, la pequeña y mediana minería en un gran porcentaje trabaja en la extracción de metales; y dependiendo de la materia prima, se aplicarán distintos tratamientos en función de sus propiedades físicas y químicas.

En la lixiviación de minerales de cobre, el ácido sulfúrico es utilizado para lixiviar cobre; aunque puede no ser tan eficaz como otros ácidos oxidantes fuertes, como el ácido nítrico. Sin embargo, es preferido a todos los otros reactivos en términos de costo, el desgaste de la corrosión y la facilidad de regeneración durante el proceso de electro obtención. En la mayoría de los casos, es difícil elegir un solo agente químico, que sea recuperable, que produzca un ciclo de lixiviación lo más corto posible, para extraer un máximo de cobre y un mínimo de impurezas como el hierro, que generalmente son productos secundarios que pueden perjudicar procesos posteriores.

El procesamiento hidro-metalúrgico de minerales de cobre para la obtención de sulfato de cobre pentahidratado consta de operaciones principales como son el chancado, la lixiviación, la extracción por solventes (SX) y Cristalización (CR). Este proceso presenta ineficiencias en su operación especialmente en la etapa de purificación de las soluciones involucradas. Es por esta razón que muchas impurezas provenientes de la etapa de lixiviación son arrastradas en las etapas siguientes; una de estas impurezas es el hierro, como Fe(II) o Fe(III), que si llega a ciertos niveles es perjudicial para la operación por lo que debe ser controlado en todo el proceso. Estas impurezas llegan a estar presentes básicamente por pérdida de selectividad Cu/Fe del extractante

usado en SX y/o por arrastres desde la solución acuosa de lixiviación (solución rica o PLS) en el orgánico cargado.

Para solucionar este problema la industria normalmente ocupa reactivos que tengan una alta selectividad Cu/Fe, además de una etapa de lavado que ayude a minimizar los arrastres físicos. Sin embargo, en la mayoría de los casos estas medidas no son suficientes, y para evitar comenzar a acumular hierro en el sistema es necesario descartar diariamente un volumen de solución (electrólito pobre), lo que trae como consecuencia una pérdida de insumos, materia prima, costo de indemnización a los clientes y costos de retratamiento de dicha solución que retorna al sistema nuevamente (Lixiviación-SX).

En la empresa Metalúrgica KARYVAN S.A.C. el hierro ha aumentado los dos últimos años (2017-2019) a niveles cercanos a 20 g/l en el PLS, y se espera que siga aumentando los próximos años debido a que en el hierro no se consume en el proceso de obtención de sulfato de cobre pentahidratado y permanece recirculante en las soluciones de la planta, además de la baja en la selectividad por una disminución de la concentración de cobre en el PLS entra a SX. Por esta razón se ha propuesto implementar un nuevo reactivo químico lixiviante, (bisulfato de potasio) el cual deberá ser capaz de disminuir la concentración de hierro que actualmente va a la nave de extracción por solventes y la vez que sea más eficiente en el uso de los recursos que actualmente se utilizan en la etapa para de poder descartar un menor volumen de solución (correspondiente a 700 m^3 de solución) y minorizar los costos por indemnización a los clientes por la baja calidad del producto.

Justificación

Justificación Económica

Dado que el mineral de cobre a tratar es un mineral de mediana ley, se hace posible aplicar la lixiviación por agitación, utilizando la solución de bisulfato de potasio, con el fin reducir el tiempo de contacto durante el proceso y a su vez aumentar el porcentaje de recuperación de cobre.

Justificación Técnica

La facilidad con que se maneja el bisulfato de potasio y que el mineral de cobre se encuentra finamente molido hacen de estas las condiciones adecuadas para la lixiviación por agitación, obteniendo un menor tiempo de contacto durante el proceso y un aumento en la recuperación de cobre.

Además, este proceso no requiere condiciones especiales, como temperaturas y presiones elevadas, a comparación de otros tipos de lixiviación.

Justificación Teórica

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

Justificación Ambiental

Puede considerarse como un proceso limpio porque el bisulfato de potasio se descompone completamente en el agua y las soluciones lixiviante son recirculadas entre etapas o ciclos de lixiviación y extracción por solventes. La utilización de la solución de bisulfato de potasio en la lixiviación durante el proceso no genera gases tóxicos.

Variables e Indicadores

Tabla 1

Identificación de variables

PRUEBA	VARIABLE	
Lixiviación	Variables Independientes	- Concentración del agente lixiviante (g/l) $KHSO_4$ - Tiempo de agitación (min) - Tamaño de partícula (μm)
	Variables Dependientes	- Porcentaje de recuperación de Cobre (%) - Porcentaje de recuperación de Hierro (%)

Fuente: Elaboración propia

Objetivos

Objetivo general

- Evaluar la recuperación de iones cobre y disminución de los iones hierro en solución de un mineral de mediana ley por lixiviación utilizando la solución de bisulfato de potasio respecto al método convencional con ácido sulfúrico, en minerales oxidados de cobre que se hallan almacenados en la empresa Metalúrgica Karyvan S.A.C. y que pueden ser procesados mediante los métodos convencionales en la lixiviación y obteniendo como producto final sulfato de cobre pentahidratado.

Objetivo Específico

- Determinar los principales parámetros del proceso de lixiviación con $KHSO_4$ por agitación para minerales de baja ley de cobre y alto contenido de hierro.
- Determinar la influencia del bisulfato de potasio en la disolución de hierro para minerales oxidados de cobre, como alternativa para la lixiviación de cobre.

- Determinar la concentración del agente lixiviante, solución de bisulfato de potasio, para el proceso de lixiviación por agitación.

Hipótesis

Es posible lixiviar minerales con contenido de silicato de cobre en una solución de bisulfato de potasio para recuperar Cu y disminuir los iones Fe en el proceso de lixiviación en la Planta Procesadora Metalúrgica Karyvan S.A.C.

Capitulo II

Marco Teórico

Producción de Sulfato de Cobre Pentahidratado en Planta Metalúrgica Karyvan S.A.C.

Metalúrgica Karyvan Sociedad Anónima Cerrada - Metakav S.A.C.

Metalúrgica Karyvan es una empresa especializada en fabricación de Sulfato de Cobre Pentahidratado, de la más alta calidad, con el 99% de pureza.

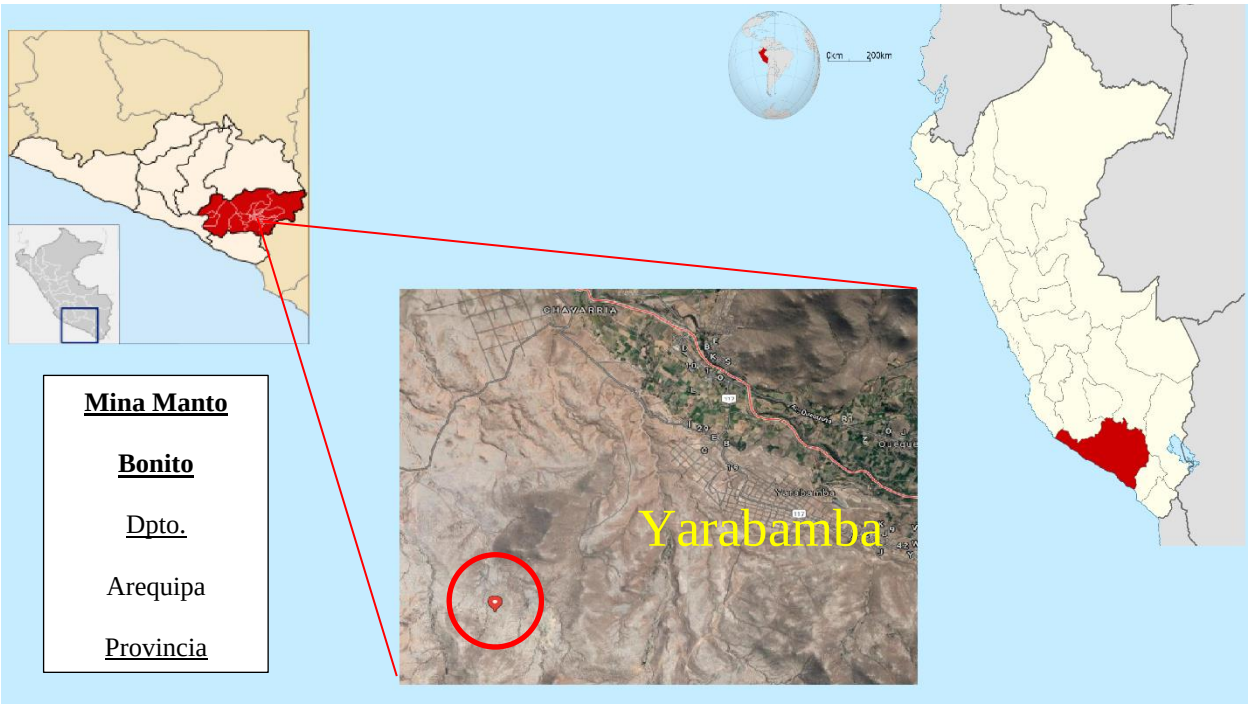
Datos Informativos.

- Creada y fundada el 05/07/2016.
- Razón Social: Metalúrgica Karyvan Sociedad Anónima Cerrada – Metakav S.A.C.
- País y ciudad visitada: Arequipa, Perú.
- Ubicación: Arequipa – Arequipa – Mollebaya
- Dirección: Lote 3A-3B – Mz. U – Asc. Ladrilleros del Cono Sur
- Tipo Empresa: Sociedad Anónima Cerrada
- Gerente General: Cáceres Pérez, Helbert Daniel
- Planta de lixiviación para la obtención de sulfato de cobre pentahidratado
- Materia prima: Crisocola, Malaquita (óxidos de cobre)
- Procedente: yacimiento de minero Manto Bonito.

Metakav S.A.C. procesa minerales de cobre procedentes de la mina Manto Bonito, ubicada en el distrito de Yarabamba, Provincia de Arequipa, Departamento de Arequipa, cuyas coordenadas son 16°34'51.7"S 71°29'58.6"W, donde se encuentran óxidos, sulfuros secundarios y en pequeña escala sulfuros primarios.

Figura 1.

Ubicación de Mina Manto bonito 16°34'51.7"S 71°29'58.6"W



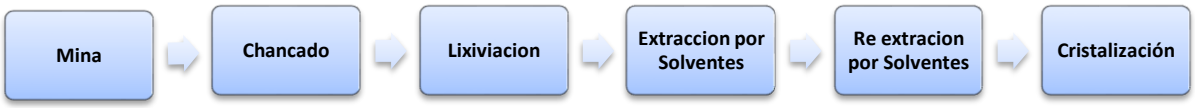
Fuente: Elaboración propia

Dicho mineral pasa por un proceso de chancado, donde se reduce el mineral a un tamaño de 3/8” para luego ser colocado en bateas de lixiviación (lixiviación con agitación), en donde se riega con solución de ácido sulfúrico, la cual extrae el cobre del mineral y lo mantiene en solución llamada PLS, para finalmente pasar por un proceso de extracción y re extracción por solventes y así obtener la sal Sulfato de Cobre Pentahidratado.

Descripción del Proceso

Figura 2.

Proceso de concentración de minerales oxidados de cobre



Fuente: Elaboración propia

Proceso de Chancado

El área de chancado es una operación unitaria dentro del procesamiento de minerales en nuestro caso básicamente en la concentración de minerales con oxidados de cobre. Consiste en la reducción de tamaño en forma continua y dinámica, utilizando fuerzas de compresión y en menor proporción fuerzas de fricción, flexión, cizallamiento u otras.

El mineral proveniente de mina ingresa a nuestra etapa de chancado desde tamaños inferiores a 15” de diámetro para reducirlos hasta fracciones menores a 3/8” de diámetro, para luego de ser amontonado en una ruma de mineral, e ingresarlo a las bateas de lixiviación.

Figura 3.

Área de Chancado de Metalúrgica Karyvan S.A.C

Fuente: Elaboración propia.

Proceso de Lixiviación en Bateas

Para el proceso de lixiviación, se preparan soluciones de ácido sulfúrico en pozas de preparación, dichas soluciones tienen una concentración entre 80 g/l hasta los 120 g/l de ácido sulfúrico concentrado, esto dependiendo del %Cu y %Fe presentes en el mineral que ingresa a planta.

El mineral ya reducido de tamaño (3/8") es colocado en bateas de lixiviación con una capacidad de 50 TN, las cuales cuentan con geomembranas de polietileno de alta densidad (HDPE), para evitar que la solución lixiviante contamine el medio ambiente.

El mineral es regado con 15 m^3 de solución lixiviante la cual es recirculada por medio de tuberías conectadas a un blower, lo que hace de este un proceso de lixiviación con agitación.

Figura 4.

Bateas de Lixiviación de Metalúrgica Karyvan S.A.C

Fuente: Elaboración propia

Finalizado el proceso de lixiviación, la solución debe tener los parámetros óptimos para ser descargado a la poza de solución rica en cobre (PLS), el tiempo de lixiviación está directamente relacionado con la cantidad de cobre presente en el mineral y la cantidad de ácido sulfúrico de la solución lixiviante.

Tabla 2.

Parámetros de solución lixiviada en bateas de lixiviación.

Parámetro	*Cantidad*	*Unidad*
acidez	3.5 - 4.5	g/l
pH	2.5 – 3.0	

Fuente: Elaboración propia

Homogenización y Clarificación de Soluciones PLS

La solución descargada en las pozas de lixiviación es recirculada constantemente a fin de mantener la solución homogénea, debido a esta recirculación, existen solidos que son arrastrados de la etapa de lixiviación y se encuentran en suspensión en la posa de PLS, es por ello que es necesario pasar esta solución por una siguiente etapa de clarificación, para así poder sedimentar los sólidos en suspensión y obtener una solución limpia la cual pasara a una etapa de extracción por solventes.

Figura 5.

Poza de solución rica en cobre (PLS) de Metalúrgica Karyvan S.A.C.

Fuente: Elaboración propia

Figura 6.

Poza de clarificación de PLS de metalúrgica Karyvan S.A.C

Fuente: Elaboración propia

Extracción por Solventes SX

El proceso de extracción por solventes es un proceso físico químico que cuenta con 3 etapas de extracción E-1, E-2, E-3 las cuales circulan la solución extractante y PLS a contra corriente para obtener un mejor rendimiento en la extracción.

La solución ya clarificada es bombeada al proceso de extracción por solventes SX, ingresan a un mixer de agitación donde se mezcla con una solución orgánica en relación 1/1, esta solución orgánica está compuesta por el extractante Acorga M5774 y el diluyente Alixore 205 el cual sirve para reducir la viscosidad del extractante, dicha solución orgánica está conformada por 17-19% extractante y 83-81% de diluyente.

La solución PLS tiene una acides de 3.5-4.5 g/l de H_2SO_4 y un pH de 2.5-3, estos parámetros son necesarios para que ocurra la transferencia de iones entre la solución PLS y la solución orgánica, esto debido a que la solución orgánica al estar en contacto con soluciones con baja acides (2.5-8 g/l de H_2SO_4) roba iones cobre Cu^{2+}, mientras que al estar en contacto con soluciones con alta acides (120-180 g/l de H_2SO_4) cede iones cobre Cu^{2+} a la solución.

$$Cu^{2+}{}_{(a)} + 2RH_{(org)} \leftrightarrow R_2Cu_{(org)} + 2H^{+}{}_{(a)} \qquad (1)$$

$$R_2Cu_{(org)} + 2H^{+}{}_{(a)} \leftrightarrow Cu^{2+}{}_{(a)} + 2RH_{(org)} \qquad (2)$$

$$Cu^{2+}{}_{(a)} + SO_4{}^{2+}{}_{(a)} + 5H_2O \leftrightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O_{(s)} \qquad (3)$$

Esta solución orgánica se encarga de extraer de manera selectiva el metal valioso (cobre) de la solución PLS, convirtiéndose así en una solución orgánica cargada con iones cobre Cu^{2+} para luego pasar a una etapa de re extracción donde el metal valioso (cobre) pasara a una solución electrolítica.

Figura 7.

Extracción por Solventes SX de Metalúrgica Karyvan S.A.C

Fuente: elaboración propia

Re Extracción

El proceso de re extracción es un proceso físico químico, que al igual que la extracción por solventes consiste en poner en contacto la solución orgánica cargada de iones cobre Cu^{2+} con una solución electrolítica que contiene alta acides (120-180 g/l de H_2SO_4), en estas condiciones la solución orgánica cede los iones de Cu^{2+} a la solución electrolítica, convirtiéndose así en una solución orgánica descargada, la cual retorna al proceso SX para volver a cargarse de iones Cu^{2+}.

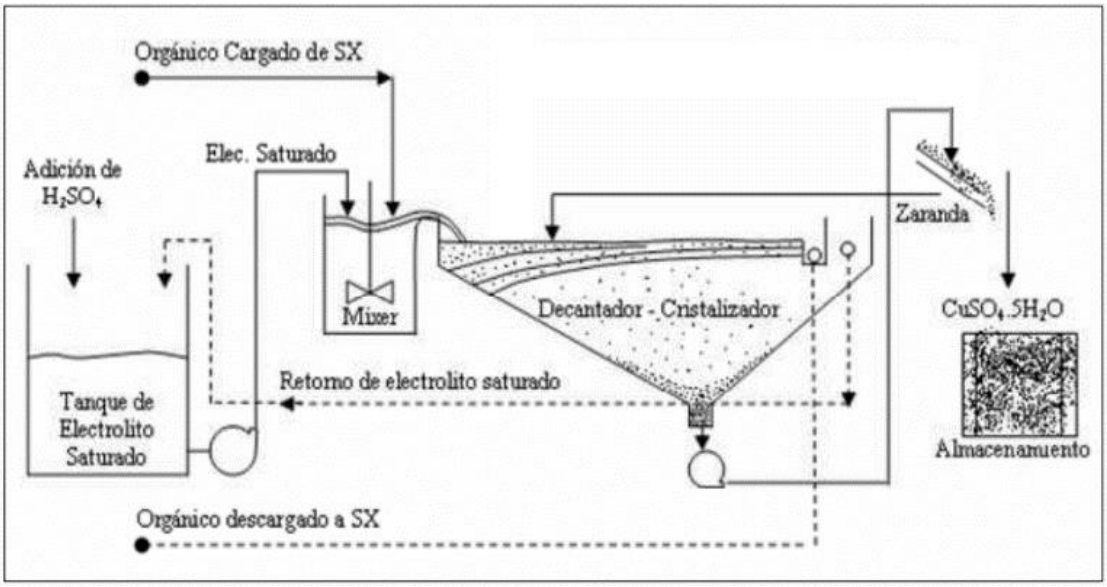
Figura 8.

Tanque decantador – cristalizador Metalúrgica Karyvan S.A.C

Fuente: Elaboración propia

Figura 9.

Diagrama esquemático del proceso de Re extracción y Cristalización y separación solido liquido del $Cu_2SO_4 \cdot 5H_2O$



Fuente: Informe Pampa de Cobre

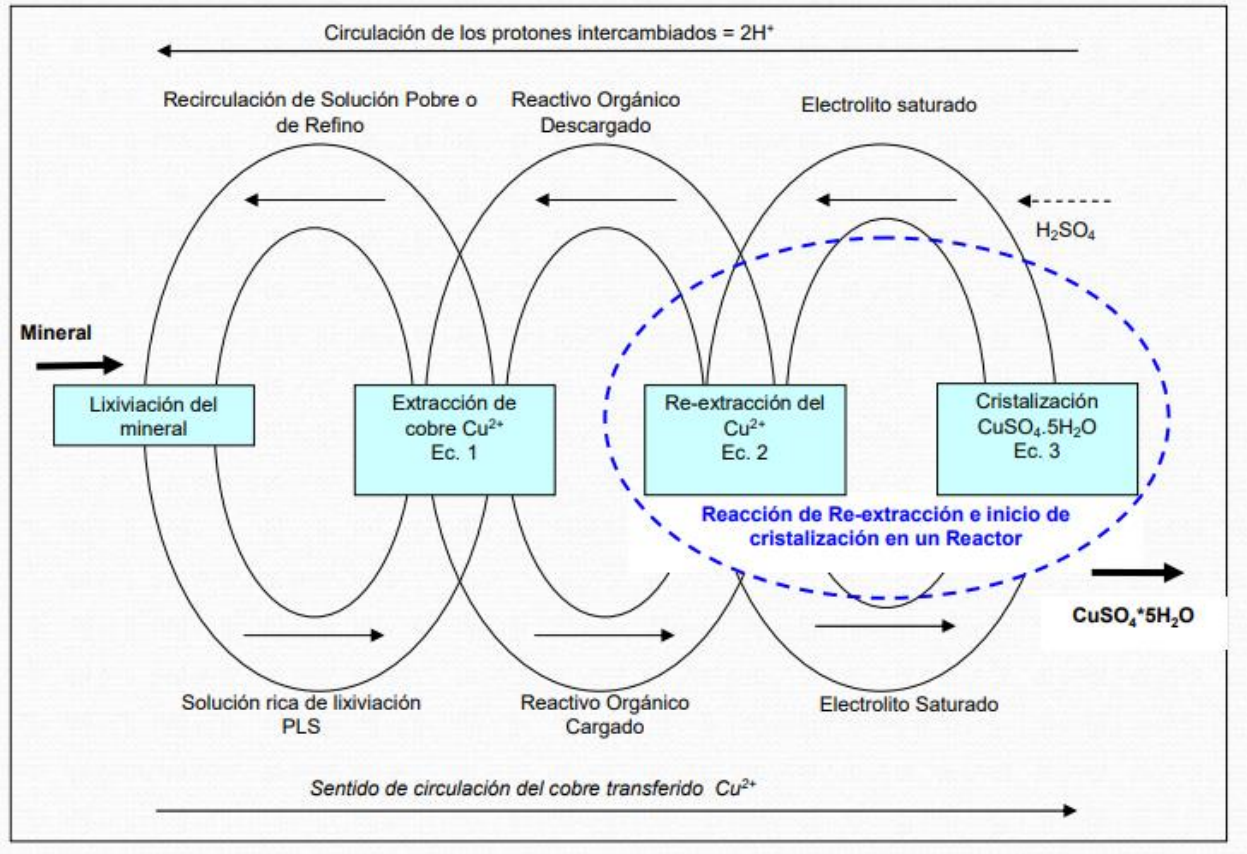
Cristalización

La cristalización es un proceso físico químico que tiene tres etapas: supersaturación, la nucleación de los cristales y el crecimiento de los cristales.

El ion de cobre Cu^{2+} que fue cedido de la solución orgánica cargada a la solución electrolítica se concentra generando así la supersaturación de iones Cu^{2+} en la solución electrolítica, de esta manera se da inicio a la nucleación de cristales de sulfato de cobre pentahidratado en la solución electrolítica.

Figura 10.

Diagrama de flujos esquemático para la producción de $Cu_2SO_4 \cdot 5H_2O$.



Nota: Hacia la derecha circula el Cu^{2+} y en sentido contrario circula el H^+ que es adicionado como H_2SO_4. Fuente Informe Pampa de Cobre

Figura 11.

Tanque lavador y almacenamiento de cristales de $Cu_2SO_4 \cdot 5H_2O$ de Metalúrgica Karyvan S.A.C

Fuente: Elaboración propia

Cobre

El cobre constituye históricamente el primer metal que fue trabajado industrialmente por el hombre, con él tiene principio la edad de los metales y, con estos, el principio del desarrollo tecnológico del hombre.

Con la revolución industrial, iniciada en el pasado siglo y con los grandes descubrimientos e inventos tecnológicos el cobre vuelve a encontrar un sitio importante en el desarrollo industrial. Es en el campo en que se le exigen sus buenas cualidades como conductor eléctrico y térmico en compromiso con ciertos niveles de resistencia mecánica y de resistencia a la corrosión en ciertos medios.

Propiedades del Cobre

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

Propiedades físicas

Las propiedades del cobre (vea la Tabla 3) dependen de su pureza, ésta a su vez del tipo de proceso por el que se ha extraído de sus menas. De acuerdo a la cantidad de impurezas se pueden distinguir dos grupos de propiedades: por un lado, las independientes del ordenamiento cristalino, por ejemplo, las propiedades termodinámicas y magnéticas. Por otro lado, las que dependen de los defectos cristalinos, entre las que se encuentran la conductividad térmica y eléctrica, el comportamiento plástico y la resistencia a la corrosión (Günter, J., 2001).

Tabla 3.

Propiedades físicas y mecánicas del cobre puro.

Densidad	kg/dm^3	Laminado: 8.3 - 8.96 Vaciado: 8.95		
Calor de fusión	KJ/kg	211.85		
Resistencia a la tracción	kp/mm^2	Vaciado 16 - 20	Recocido 20 - 25	Estirado en frio 40 - 49
Fractura a la expansión	%	25 - 15	50 - 30	4 - 2
Límite de expansión	kp/mm^2	4 - 6	10 - 15	30 - 45
Resistencia al corte	kp/mm^2		20	30
Dureza Brinell	kp/mm^2	36	40 - 50	80 - 120
Módulo de elasticidad	kp/mm^2		11700 12600	12200 13000
Capacidad calorífica especifica	$\frac{kJ}{kg\ grado}$	20 ºC 0.385	600 ºC 0.431	1000 ºC 0.496

Coeficiente de expansión térmica	1/grado	0 - 100 ºC $166x10^{-7}$	25 - 30 ºC $177x10^{-7}$	0 - 600 ºC $186x10^{-7}$	
Conductividad térmica (99.9% Cu) (1)	$\frac{kJ}{m\ s\ grado}$	20 ºC 3.94	100 ºC 3.77	700 ºC 3.52	Cu+0.04% O_2 (20ºC): 3.91 Cu+0.02% P (20ºC): 3.39
Resistencia eléctrica especifica (2)	Ωmm²/m	Al rojo vivo 20 ºC 0.017 0.018	500ºC aprox. 0.053	Punto de fusión 1083ºC Liquido: 0.102 Solido: 0.213	
		99.94% Cu 0.02%P (20ºC):0.023			
Coeficiente de temperatura para la resistencia eléctrica	1/grado	20ºC: $6.9x10^{-3}$		99.92%Cu+0.04O_2: $3.9x10^{-3}$ (20ºC) 99.94%Cu+0.02P: Aprox. $3x10^{-3}$ (20 - 200 ºC)	

1) Valor Máximo para el cobre extremadamente duro

2) Resistencia eléctrica del Cu a elevadas temperaturas *T*(ºC) dada por la relación:

$R_T = 0.0172[1+0.0041(T-20) + 0.00000043(T-20)^2$

Fuente: Wellinger, K., Krageloh, E., et al., 1971.

Compresibilidad.

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

Densidad

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

Propiedades Térmicas

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

Magnetismo

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

Conductividad y Resistividad Eléctrica

En 1913, la conductividad estándar del cobre puro sin alear se fijó por la International Electrotechnical Comission (IEC) como: Cobre sin alear de 1 m de longitud, peso de 1 g y densidad de 8.89 g/ml. El alambre exhibió una resistencia de 0.15328 Ω. Este valor se asignó como un volumen de 100% de la International Annealed Copper Standard, escrito como 100% IACS. Corresponde a un volumen de resistividad de 0.017241 Ω-mm^2/m (Günter, J., 2001). La conductividad y resistividad dependen en gran medida de la pureza, las que se han mejorado considerablemente desde que se estableció la IACS. Actualmente el mayor valor medido a temperatura ambiente (20 °C) para un volumen de conductividad con un cobre muy puro es de aproximadamente de 103.6% IACS; el correspondiente volumen de resistividad es de 0.016642 Ω-mm^2/m (Günter, J., 2001).

Cobre Primario

El cobre primario es el que se extrae de las minas directamente de los recursos minerales que se encuentran en la corteza terrestre. Éste y las chatarras de cobre son las materias primas consumidas en la fabricación de productos semiterminados, que son ampliamente conocidos como semi facturas, semi fabricados, o simplemente “semis”. A la vez los semis se utilizan en la producción de una variedad de cobres y aleaciones de cobre para la manufactura de productos de la industria o para los consumidores. El avance en la minería y en las técnicas metalúrgicas ahora permite la extracción del cobre a partir de minerales de baja ley que, antes se consideraban ganga. Sin embargo, en muchos casos el ciclo de la lixiviación se mide en años, lo que representa un atraso en la producción del metal por estos métodos (Brown, T.J., 2010).

Cobre Secundario

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

Usos del Cobre

El cobre es sobre todo importante debido a sus propiedades eléctricas, su alta resistencia a la corrosión, sus propiedades térmicas, estructurales, mecánicas y estéticas. El uso del cobre

como metal también depende de la composición química de sus aleaciones, ya que éstas mejoran sus propiedades tanto físicas como químicas. En la Tabla 4 se muestra la clasificación general de sus aleaciones. Un 30% del cobre se utiliza en aleaciones, de las que casi el 90% se trabajan en frío.

Tabla 4.

Clasificación general del cobre y sus aleaciones.

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

Fuente: Autores varios.

Los productos de cobre que genera la industria tienen múltiples aplicaciones en nuestra vida diaria, se usan en edificios, productos eléctricos y electrónicos, maquinaria industrial y equipo, equipo para el transporte, utensilios y equipos para alimentación, etc. Sus usos tienen aproximadamente la distribución marcada en la Tabla 5.

Tabla 5.

Cantidad de cobre que se usa dependiendo en las diferentes aplicaciones

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

Fuente: Davenport, W.G., et al., 2002

Minerales de Cobre

El cobre se combina con elementos para formar una gran variedad de minerales. De éstos se han identificado más de 150 especies que contienen cobre, pero sólo un pequeño número de estos, siendo la calcopirita ($CuFeS_2$) el más importante, son de importancia económica (Brown, T.J., et al., 2010). En la Tabla 6. Se presentan los minerales más importantes desde el punto de vista económico.

Tabla 6.

Principales minerales de cobre. La calcopirita es por mucho el mayor recurso de cobre

Tipo	**Minerales Comunes**	**Fórmula química**	**% Cu teórico**
Sulfuros minerales primarios (sulfuros hipogénicos)	Calcopirita	$CuFeS_2$	34.6
	Bornita	Cu_5FeS_4	63.3
Minerales secundarios (sulfuros supergénicos)	Calcosina	Cu_2S	79.9
	Covelina	CuS	66.5
Cobre nativo	Metal	Cu^0	100
Carbonatos	Malaquita	$Cu_2CO_3(OH)_2$	57.5

	Azurita	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	55.3
Hidroxi-silicatos	Crisocola	$(Cu,Al)_4H_4\ (OH)_8\ Si_4O_{10}\cdot nH_2O$	36.2
Hidroxicloruros	Atacamita	$Cu_2Cl(OH)_3$	59.5
Óxidos	Cuprita	Cu_2O	88.8
	Tenorita	CuO	79.9
Sulfatos	Antlerita	$(Cu^{2+})_3SO_4(OH)_4$	53.7
	Brocantita	$Cu_4SO_4(OH)_6$	56.2

Fuente: Davenport, W.G.,et al., 2002.

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

Se pueden ordenar en cuatro grupos de acuerdo a su composición química (Tabla 7). En el primer grupo se encuentran los sulfuros primarios calcopirita y bornita, que son los más abundantes en menas de pórfidos cupríferos y, los sulfuros secundarios calcosina y covelina.

Todas estas especies mineralógicas se encuentran asociadas en mayor o menor proporción con pirita y a veces con sulfuros dobles de As y Sb.

Tabla 7.

Clasificación de los minerales de acuerdo a su composición mineralógica

Mineral	**Composición**	**%Cu**
I. Sulfuros		
a) Simples		
Calcosina	Cu_2S	79.86
Covelina	CuS	66.48
b) Dobles (Cu/Fe)		
Bornita	Cu_5FeS_4	63.33
Calcopirita	$CuFeS_2$	34.64

c) Dobles (Cu/As-Sb)		
Enargita	Cu_2AsS_4	48.42
Tetraedrita	$(Cu,Fe)_{12}Sb_4S_{13}$	52.07
Estannita	Cu_2FeSnS_4	29.58
II. Oxidados		
Cuprita	Cu_2O	88.82
Tenorita	CuO	79.70
Azurita	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	55.30
Malaquita	$Cu_2CO_3(OH)_2$	57.60
Crisocola	$(Cu,Al)_4H_4\ (OH)_8\ Si_4O_{10}\cdot nH_2O$	36.10
Dioptasa	$Cu_6(Si_6O_{18})\cdot 6H_2O$	57.90
Brocantita	$Cu_4SO_4(OH)_6$	56.20
Calcantita	$CuSO_4\cdot 5H_2O$	25.46
Antlerita	$(Cu^{2+})_3SO_4(OH)_4$	53.76
Atacamita	$Cu_2Cl(OH)_3$	59.50
Cobre metálico	Cu	-
III. Sulfuros complejos	(Fe-Cu-Pb-Zn)	-
IV. Mixtos	Óxidos-Sulfuros	-

Fuente: Llorente, D. E., et al., 1991, p. 63.

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

óxidos, generalmente refractarias a un tratamiento convencional y que requieren procesos mixtos específicos, según que la ganga sea ácida o alcalina.

Hidrometalurgia del Cobre

La hidrometalurgia se ha desarrollado en el siglo pasado, mientras que la pirometalurgia tiene su origen en la antigüedad. No hay duda sobre la gran expansión y beneficios que ha traído la hidrometalurgia a la metalurgia extractiva.

La lixiviación selectiva es un medio incalculable para recuperar los metales de baja ley, que no pueden ser físicamente beneficiados y que son inadecuados para su tratamiento pirometalúrgico; separaciones difíciles de lograr como Co-Ni, Zr-Hf, se han producido por métodos hidrometalúrgicos. Los procesos modernos emplean en algunos pasos procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos cada uno en su lugar más idóneo.

Se dice que la hidrometalurgia utiliza poca energía y que no contamina tanto como los procesos pirometalúrgicos. Los hechos demuestran totalmente lo contrario como se observa en la Tabla 8.

Tabla 8.

Equivalente energético de proceso para la conversión del concentrado de cobre (25% Cu) a cátodos de cobre refinados.

Proceso	Energía Total del Proceso [GJ/ton cobre]
Pirometalúrgico y Electro-refinado Fusión en horno de reverbero (carga de producto de tostación)	29. 9
Fusión en horno Outokumpu (con O_2)	25.3
Fusión instantánea con oxígeno, proceso INCO	22.1
Proceso Noranda (obtención de la mata, con O_2)	25.5

Proceso Mitsubishi (con O_2)	24.4
Hidrometalúrgico Arbiter-Anaconda (lixiviación con NH3, reducción electrolítica)	72
Cymet (lixiviación con $FeCl_3$)	36
Tostación-lixiviación-reducción electrolítica	36

Fuente: Kellog, H.H. 1982

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

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

Lixiviación del Cobre

La lixiviación acida es el proceso más utilizado para la recuperación de cobre desde minerales oxidados. La rentabilidad de esa operación va a estar determinada por el consumo de ácido sulfúrico y el grado de extracción de cobre. Se sabe que un aumento en la concentración de ácido en la solución lixiviante impulsa una mayor recuperación de cobre, pero también un elevado consumo de ácido por especies reactivas de la ganga, lo que repercute negativamente en la economía del proceso.

Las fuentes de mayor importancia para la extracción de cobre las constituyen las menas oxidadas y sulfuradas. Aunque en tratamiento convencional de menas sulfuradas es comúnmente realizada por flotación, como es sabido, la vía hidrometalúrgica permite recuperar cobre contenido en las menas mixtas o sulfuradas de baja ley acumuladas en los botaderos o echaderos de los ripios en explotación minera o en el mismo yacimiento (in situ).

Factores que Influyen en la Lixiviación de Minerales de Cobre

La lixiviación de cobre depende de diversos factores que también son comunes en otros metales.

Naturaleza del mineral.

La lixiviación depende de las propiedades físicas y químicas del mineral. La naturaleza de la ganga, también influye decisivamente. Si es muy calcárea (mayor al 10%), el consumo de ácido se hace antieconómico, o si contiene muchos silicatos es muy rebelde al ataque del disolvente.

Tamaño de partícula.

El objeto de triturar el mineral antes de la lixiviación, es desde luego facilitar el contacto del disolvente con el mineral, así como la separación posterior del solvente en un tiempo razonable.

Concentración del disolvente.

Es otro factor importante que va a incidir en el costo del proceso. Por lo tanto, es vital encontrar el consumo óptimo del ácido para cada etapa del proceso. Para elegir tanto la concentración de la solución como el disolvente que se va a utilizar, es cuestión de buscar el equilibrio de algunos factores.

Tiempo de contacto.

El tiempo de contacto es un valor muy importante, especialmente cuando se lixivian sulfuros cuya solubilidad es lenta. Generalmente el "tiempo de contacto" se refiere tan solo al tiempo durante el cual el mineral está en contacto con el líquido lixiviante recién preparado. Cada etapa lleva un control de tiempo dependiente de las variables que coexisten en el proceso y orientado a lograr la máxima recuperación en el menor tiempo posible.

Temperatura del disolvente.

La temperatura es importante, puesto que la solubilidad de los sulfuros de cobre aumenta considerablemente cuando se aumenta la temperatura del disolvente agregado. La temperatura influye en la mayoría de los casos de cinética de lixiviación, mayor temperatura mayor disolución del mineral.

pH.

Los procesos de lixiviación se realizan a pH ácidos y alcalinos dependiendo de la composición de la ganga y método de lixiviación. En soluciones acuosas, la escala de pH varía

de 0 a 14. Son acidas las disoluciones con pH menores que 7 y alcalinas con pH superiores a 7. La acidez de la solución es muy importante para los posteriores procesos de recuperación del cobre, el pH de la solución debe estar entre los 1,8 y 3. En proceso alcalino el pH en el rango de 10 a 11.

Velocidad de agitación.

La velocidad de agitación es un parámetro importante en la extracción de cobre por el método de lixiviación por agitación. La velocidad debe ser lo suficientemente alta para mantener los sólidos en suspensión en la pulpa. Una velocidad muy alta no es adecuada porque no permite el contacto suficiente entre el mineral y el lixiviante.

Cinética de la lixiviación.

La velocidad con que se llega al estado de equilibrio de una fase, involucrada en un proceso de un determinado elemento se denomina cinética.

En cinética se acostumbra a distinguir a dos tipos de reacciones; homogéneas y heterogéneas. El primer término se refiere a reacciones que ocurren dentro de una sola fase, es decir, entre las moléculas de un gas o en una solución.

Una reacción heterogénea si hay más de una fase involucrada. Por ejemplo, la corrosión de un metal, disolución de un mineral o precipitación de un mineral con hidrogeno puede incluir difusión en una solución.

Solventes para la Lixiviación de los Minerales de Cobre

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

Ácidos diluidos

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

Sulfato férrico en solución ácida (H_2SO_4) [$Fe_2(SO_4)_3$]

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

Los sulfuros se oxidan con el sulfato férrico:

$$Cu_2S + 2\ Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2\ CuSO_4 + 4\ FeSO_4 + S°$$

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

$$FeSO_4 + 2\ H_2SO_4 + O_2 \rightarrow 2\ Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

Soluciones alcalinas amoniacales con carbonato de amonio.

Se utiliza para minerales oxidados con ganga soluble en ácidos. El cobre se solubiliza formando un complejo [$Cu_2(NH_3)_4CO_3$] a partir del cual por calentamiento se desprende NH_3 y CO_2 quedando el cobre en forma de óxido o en forma elemental en polvo al reducirse con gases.

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

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

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

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

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

Velocidad de Reacción.

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

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

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

- Coeficiente de difusión 10^{-5} cm^2/segundo (es función de la temperatura)
- Superficie de reacción libre
- Capa límite de difusión
- Gradiente de concentración en la interfase y solución

Los parámetros que mejoran la velocidad de disolución son:

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

- Por agitación de la solución, la capa límite de difusión disminuye de $\delta \approx 0.05$ cm en reposo a 0.001 cm en soluciones fuertemente agitadas.
- A mayores temperaturas y agitación el gradiente de concentración y la fuerza impulsora de la transformación se incrementan.

Procesos de Disolución de Minerales de Cobre

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

Preparación de Minerales. Trituración, molienda, tratamiento térmico (tostación oxidante o sulfatante)

Lixiviación. Dump, Heap, Vat, agitada, a presión.

Tratamiento del Producto de Lixiviación. Concentración refinación.

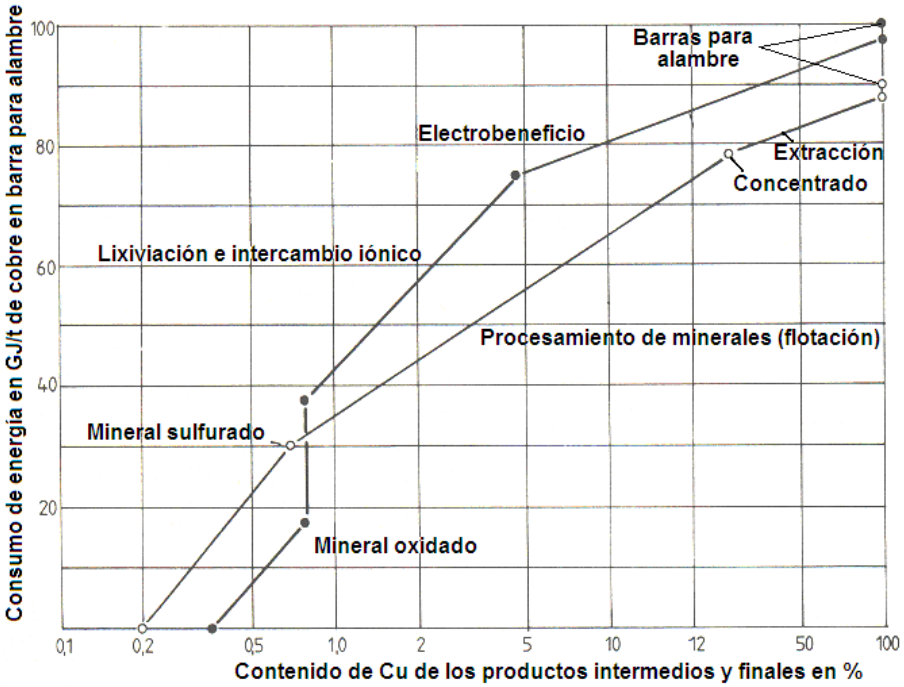
Obtención del Metal. Precipitación, Recristalización, Cementación, Reducción electrolítica, Reducción con gas.

Los yacimientos de minerales oxidados son explotados con explosivo con el objeto de reducir el tamaño de la roca y mejorar así la velocidad de disolución. Los sulfuros son triturados y molidos hasta obtener el 100 % < 74 μm para poder así flotarlos y obtener concentrados con un contenido de 25–30% de Cu. En la Figura 12 se representa el consumo de energía en GJ/t de Cu en barra a partir de minerales oxidados y sulfurados. En las abscisas se presenta el contenido de cobre de cada paso de los procesos. El consumo de energía en la preparación de minerales a partir de óxidos está representado por la línea unida por tres esferas obscuras de abajo hacia arriba, alcanzando un valor de 35-40 GJ/t de Cu en terrero, antes de lixiviarse y extraerse por

solventes. Para minerales sulfurados (esferas blancas) se utiliza casi el 80 % de energía en el proceso de minería y concentración, obteniéndose un concentrado de 25-30 % de Cu.

Figura 12.

Contenido de Cu de los productos intermedios en (%).



Fuente: Hilbrans H. y Paschen, P. 1981

Métodos de lixiviación para minerales oxidados.

a) Lixiviación in situ.

b) Lixiviación Dump-Heap

c) Lixiviación Vat

d) Lixiviación por agitación

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

lixiviación in situ, el material se reduce de tamaño por explosiones, y no es transportado, lixiviándose en el mismo lugar.

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

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

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

Las velocidades de aplicación del solvente son para Dump e in situ de 0.05-0.5 $m^3/día \cdot m^2$ y para Heap de 0.1 a 0.2 $m^3/día \cdot m^2$ de superficie horizontal. La Tabla 9, muestra otros detalles de los procesos de la lixiviación de cobre.

La lixiviación Vat tiene como objetivo producir una solución con un alto contenido de cobre (30-50 kg Cu/m^3) para utilizarla directamente como electrolito.

La concentración de H_2SO_4 es alta como se observa en la Tabla 9, el tamaño de grano es de ~1 cm y la lixiviación se lleva a cabo en paralelepípedos de 25 m de largo, 15 m de ancho y 6 m de altura, cuya capacidad es de 3000-5000 tn de mineral. Por este proceso se han recuperado hasta 150,000 t de Cu/año en solución en Chuquicamata (Chile) a partir del mineral antlerita.

Tabla 9

Lixiviación de Minerales oxidados de cobre.

Método de lixiviación	Mineralización	%Cu en el mineral	Concentración de H_2SO_4 en el lixiviante (kg/m^3)	Concentración de Cu en la solución cargada (kg/m^3)	Tiempo de Lixiviación	Tamaño representativo de la operación	Cobre lixiviado (toneladas/día)	Referencia
In situ	Oxido (con algo de sulfuro)	0.5 – 1	1 – 5	1 – 2	5 – 25 años	$4x10^6$ toneladas de mineral	20	Ranchers (1972)
Dump	Oxido/sulfuro desecho de mina	0.2 – 1	1 – 5	1 – 2	3 – 20 años	$5\ x10^6$ toneladas de mineral	100	Asarco (1972)
Heap	Oxido	0.5 – 1	2 – 10	2 – 5	0.5 años	$3\ x10^6$ toneladas de mineral	20	Power (1964)
Vat	Oxido	1 – 2	50 – 100	30 – 40	5 – 10 días	6 – 12 vats	10 – 120	Cu Metal (1966) Rawling (1969)
Agitación	Oxido Concentrado	20 – 30	50 – 100	30 – 40	2 – 5 horas	45 tanques de lixiviación 47 espesadores	350	Verney *et al.* (1969) Argall (1973)
	Producto de tostación	30 – 40	50 – 100	30 – 50	2 – 5 horas			Theys (1970)

Fuente: Biswas, A. K. y Davenport, W. G.1976.

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

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

Los costos de operación y capital son muy bajos para métodos como Dump, in Situ y Heap por lo que son preferidos sobre todo para minerales de baja ley. Las lixiviaciones Vat y por agitación son más costosas, pero están limitadas a minerales de alta ley o concentrados. Los

minerales oxidados pueden lixiviarse por cualquier método, los sulfuros en menor cantidad se pueden lixiviar por el método Dump o in situ, ya que necesitan mayor tiempo de residencia. El desarrollo en la extracción por solventes permite concentrar soluciones muy diluidas de cobre.

Tratamiento del Producto de Lixiviación

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

- Soluciones con una alta concentración en Cu (30-50 kg Cu/m^3) obtenidas por lixiviación Vat o por lixiviación por agitación, las cuales pueden pasar a una reducción electrolítica después de ser refinadas.
- Soluciones con baja concentración en Cu (1-5 kg Cu/m^3) obtenidas por lixiviación Dump, in situ, y Heap, las cuales no pueden pasar a una reducción electrolítica por su baja concentración.

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

- Cementación
- Extracción con disolventes

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

$$Fe° + Cu^{2+} \rightarrow Cu° + Fe^{2+}$$

El Fe° es generalmente chatarra de acero y es el más utilizado por ser más barato, en comparación al Al o Zn. El Cu° tiene la siguiente composición: 85-90% Cu, 0.2-2% Fe, 0.5% $SiO_2 + Al_2O_3$, resto O_2; al precipitarse lo hace en forma de polvo, el cual pasa a un horno de fusión (o un convertidor) para fundirlo en ánodos de cobre blíster y refinarlo electrolíticamente.

Otra manera de refinar cobre cementado es re disolviéndolo en una solución básica seguida de una reducción con H_2

$$H^2 + Cu^{2+} \rightarrow Cu° + 2H^+$$

La impureza Fe precipita en la solución básica como $Fe(OH)_3$, el Cu reducido tiene una pureza del 99.9% y se encuentra en forma de polvo (< 150 μm). La fuerza impulsora de la reacción de cementación es el potencial electroquímico de la reacción, el cual está dado por la diferencia de los potenciales de media celda para el cobre y hierro; estos potenciales están relacionados a su potencial electroquímico estándar (+0.34 Cu y -0.41 V para Fe) y a las actividades de los iones en solución por la ecuación de Nernst:

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

La reacción de cementación es espontánea hasta alcanzar un valor de E=0 o sea el equilibrio. La relación de las actividades de los iones en solución en el equilibrio y a 25 °C es de 1025 lo cual significa que la reacción continúa hasta que casi todos los iones cobre se han precipitado. Los rendimientos de la cementación en la industria son del orden de 90%. Desde el punto de vista electroquímico son necesarios 0.88 kg de Fe por kg de Cu sin embargo en la industria se utilizan de 1.5-2.5 kg de Fe debido a las siguientes reacciones laterales:

$$Fe° + 2\ Fe^{3+} \rightarrow 3\ Fe^{2+}$$

$$Fe° + 2\ H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2\ (gas)$$

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

Extracción con Disolventes

Una alternativa viable (al proceso de cementación) es la extracción con disolventes. La extracción consiste de una operación de transferencia de masa, en la cual el constituyente de una

solución es transferido a otra solución a través de la interfase de los dos solventes inmiscibles (Figura 13). En nuestro caso la primera solución acuosa es la que contiene al elemento a intercambiar, la segunda es un solvente orgánico. Después de quitarle el metal, la solución acuosa se nombrará refinada, a este paso se le da el nombre de EXTRACCIÓN. La fase orgánica que contiene el metal (se le nombra orgánico cargado) de la cual se recupera el metal Cu, de tal manera que el solvente orgánico pueda ser recirculado a la operación de extracción; a esta parte se le llama re-extracción. En general en el paso de extracción ocurre el mayor grado de purificación y en el paso de re-extracción la parte de concentración. La interacción del ion metálico y la sustancia orgánica puede ser por:

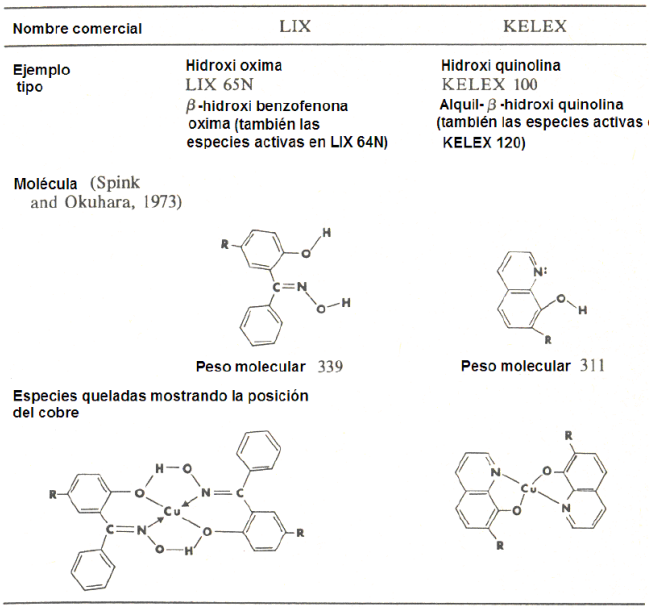
- Transferencia de ion-par
- Intercambio iónico
- Extracción por formación de quelatos

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

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

Figura 13.

Descripción y estructuras de los solventes LIX y KELEX para la extracción de cobre



Fuente: Biswas A. K. y Davenport, W. G. 1976.

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

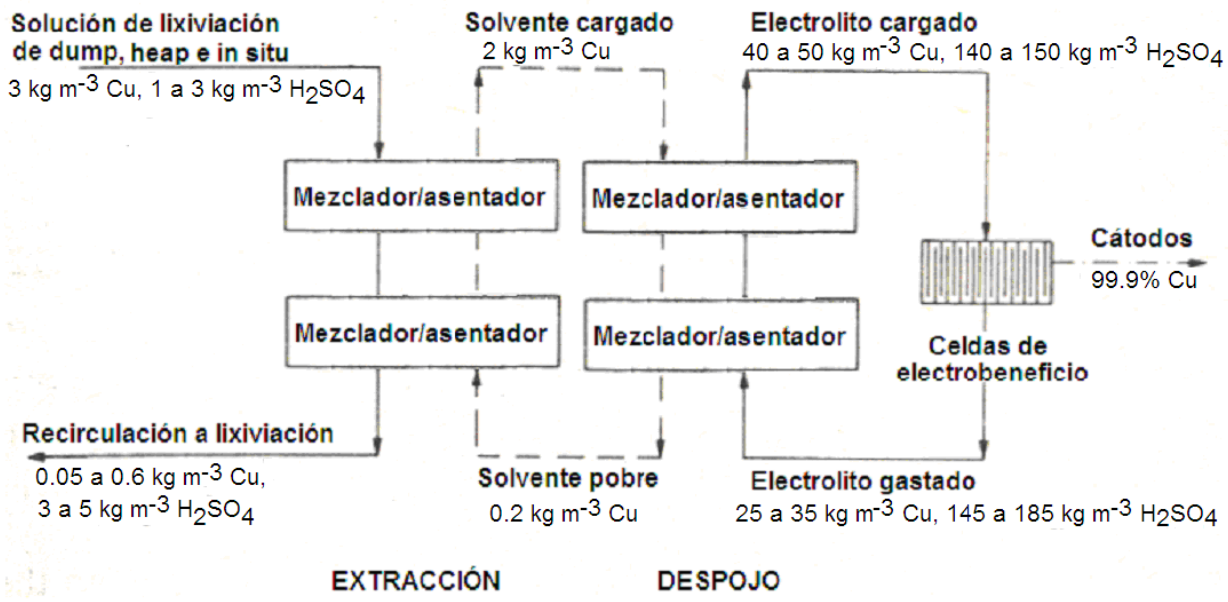
- Nombre químico = 2 hidroxil, 5 nonil-benzofenoxima.
- Nombre comercial = LIX 64N

- Apariencia = Líquido ámbar, Peso específico: 0.899
- Tempo de combustión = 93°C, Tempo de inflamación = 85°C,
- Viscosidad (c.p.s.) =110 a 45°C

El objetivo principal de la extracción por solventes es purificar y concentrar los licores de lixiviación con un contenido de 1-5 kg Cu/m^3, 1-10 kg H_2SO_4/m^3 para obtener finalmente un electrolito con 40-50 kg Cu/m^3, 140-180 kg H_2SO_4/m^3. El contacto entre las fases se lleva a cabo en reactores horizontales a contra corriente. El consumo de LIX 64N es de diez veces el contenido de Cu en la solución en kg/m^3; el consumo de LIX 64N se da en volumen %. El solvente orgánico tiene muy poca solubilidad para otros metales que no sean Cu, por lo que la mayor parte de las impurezas quedan en la solución original.

Figura 14.

Diagrama de flujo para la extracción de cobre de soluciones diluidas en la fase orgánica y para producir un electrolito para el proceso de reducción electrolítica de Cu. (—— flujo acuoso, ---- flujo orgánico).



Fuente: Biswas A. K. y Davenport, W. G. 1976.

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

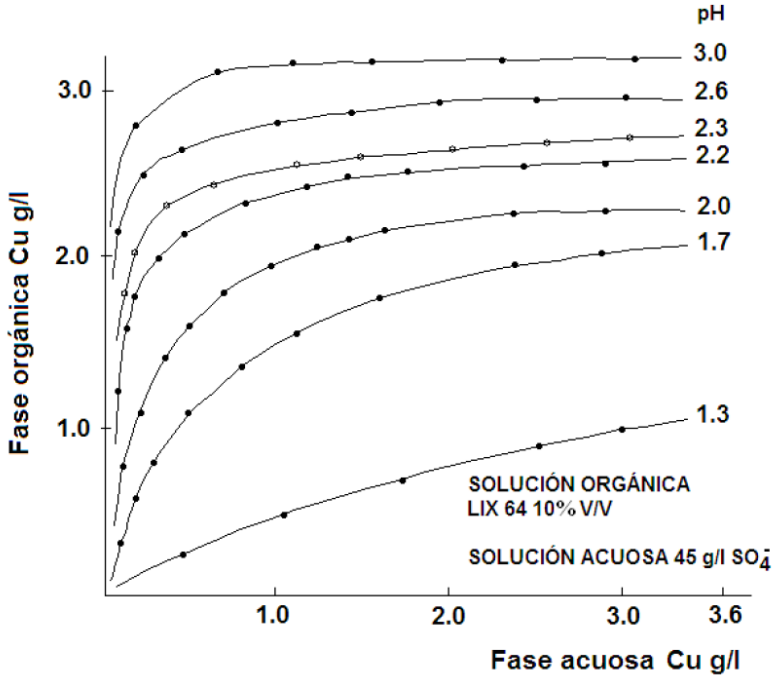
$$\underline{2\ RH} + Cu^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow \underline{R_2Cu} + 2\ H^{+} + SO_4^{2-}$$

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

Influencia del pH. En la Figura 15 se observa el contenido de cobre en la fase orgánica, en función del contenido de Cu en la fase acuosa, a valores de pH constante. La concentración de cobre varía de 0.1 a 3 g/l, el contenido de sulfatos permaneció constante para cada diagrama. Se aprecia el efecto positivo de los valores altos de pH; el límite inferior en pH depende de algunas variables como (recta de operaciones, concentraciones de cobre, etc.) pero será difícil agotar soluciones de cobre (con 45 g SO_4^{2-}/l) por debajo de 1.6. El límite superior de pH sólo fijará el contenido en ion férrico.

Figura 15.

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



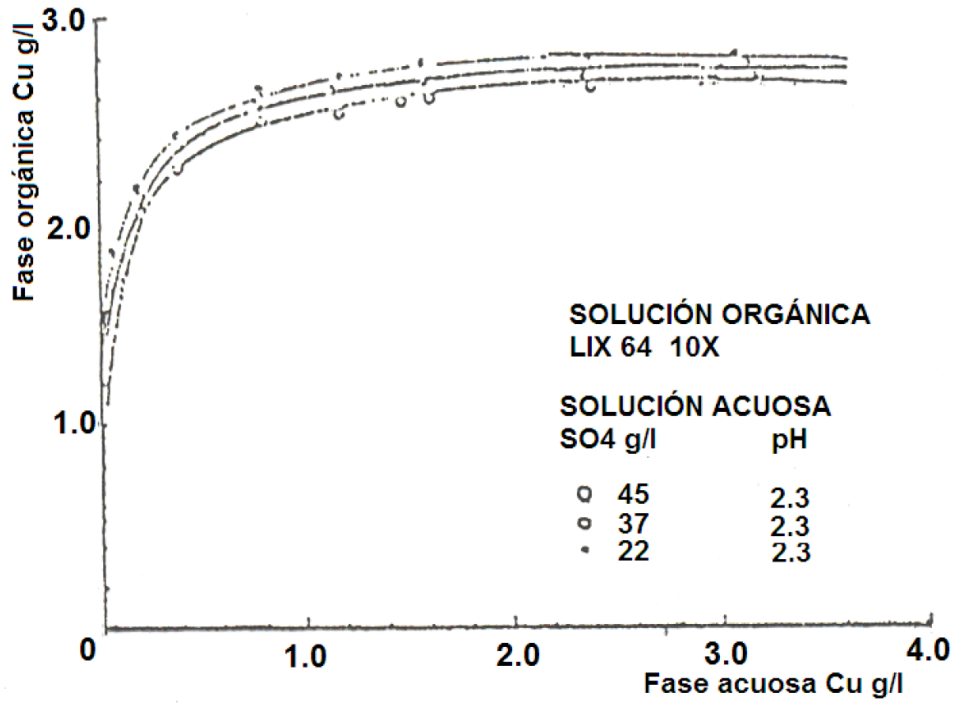
Fuente: Bell, C. F., 1980.

Influencia de la Concentración de Sulfato.

En la Figura 16 se observa el contenido de cobre en la fase orgánica, en función del contenido de cobre en la fase acuosa, a un pH constante de 2.3 y concentraciones de sulfato de 22, 37 y 45 g SO_4^{2-}/l. En el rango de concentraciones ensayado la extracción está poco afectada por el ion sulfato, pero se favorece la extracción al disminuir la concentración del mismo.

Figura 16.

Influencia de la concentración de sulfatos en el diagrama de equilibrio.



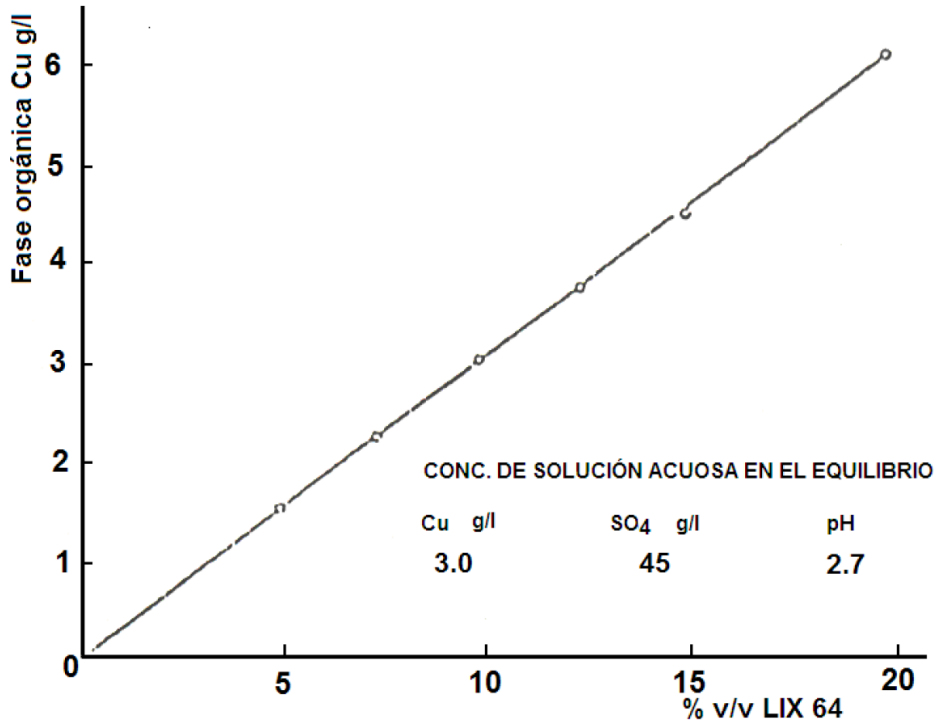
Fuente: Bell, C. F., 1980.

Influencia de la Concentración de LIX 64N.

En estos experimentos la fase acuosa tenía la siguiente composición en g/l: Cu = 3, SO_4^{2-} = 45; con un pH de 2.7. Con esta solución se saturan fases orgánicas con concentraciones de LIX variables. Una vez alcanzado el equilibrio se determina el contenido de cobre en la fase orgánica. Los resultados se observan en la Figura 17 y se deduce que la concentración de Cu en la fase orgánica, o su coeficiente de reparto es directamente proporcional a la concentración de LIX 64.

Figura 17.

Influencia de la concentración de LIX 64



Fuente: Bell, C. F., 1980.

Esto permitirá obtener la siguiente conclusión:

a) Se podrá estimar un diagrama de equilibrio, sí se dispone de otro a distinta concentración del agente de extracción.

b) Se dispone de una forma sencilla de analizar la concentración de LIX. Bastará saturarla con una solución de Cu estandarizada y compararla con unos patrones de concentración de LIX conocidos.

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

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

Lixiviación con Ácido Sulfúrico de las Especies Mineralógicas de Cobre

En el listado que se presenta en la Tabla 10, se muestran las principales especies minerales de cobre con importancia económica, agrupadas según su zona aproximada en el yacimiento, incluyendo su composición química más probable (y/o más frecuente) y el contenido de cobre en la especie pura.

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

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. Así, las especies más comunes se pueden agrupar en 5 categorías según su cinética relativa: muy rápida, rápida, moderada, lenta, muy lenta:

Tabla 10

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

Zona mineralizada	Especie mineralógica	Composición más frecuente	Cobre [%]
Zona oxidada	Cobre nativo	Cu^0	100
	Malaquita	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ o $Cu_2CO_3 \cdot Cu(OH)_2$	57.5

secundaria	Azurita	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ o $Cu_3(CO_3)2(OH)_2$	55.3
	Calcantita	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	25.5
	Brocantita	$CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ o $Cu_4SO_4(OH)_6$	56.2
	Antlerita	$CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$ 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 $CuSiO_3H_2O$	36.2
	Dioptasa	$CuSO_2(OH)_2$	10.3
	Neotocita	$(Cu_i \cdot Fe_j \cdot Mn_k)SiO_3$	Variable
	Cuprita	Cu_2O	88.8
	Tenorita	CuO	79.9
	Pitch/Limonita	$(Fe_i \cdot Cu_j)O_2$	Variable
	Delafosita	$FeCuO_2$	42.0
	Copper Wad	$CuMnO_2Fe$	Variable
	Copper Pitch	$CuMn_8FeSiO_2$	Variable
Zona de enriquecimiento secundario (o secundario)	Calcosina	Cu_2S	79.9
	Digenita	Cu_9S_5	78.1
	Djurleita	$Cu_{1.95-x}S$	Variable
	Covelina	CuS	66.5
	Cobre nativo	Cu^0	100
Zona primaria (o hipógena)	Calcopirita	$CuFeS_2$	34.6
	Bornita	Cu_5FeS_4	63.3
	Enargita	Cu_3AsS_4	48.4
	Tenantita	$Cu_{12}As_4S_{13}$	51.6
	Tetrahedrita	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	45.8

Fuente: E. Dominic

a) ***Cinética muy Rápida*:** se encuentran los sulfatos de cobre, cloruros y carbonatos. Todos ellos se disuelven con muy poca acidez y a temperatura ambiente. Los sulfatos son solubles

en agua sola; los cloruros liberan el metal y el cloro con facilidad; los carbonatos reaccionan con violencia, liberando el cobre y CO^2 gaseoso.

b) ***Cinética Rápida:*** en esta categoría están los silicatos de cobre y los óxidos que contienen $Cu^{2+,}$ Fe^{3+} y Mn^{4+}. Para disolverse requieren de una cierta acidez, mayor que en el caso anterior. En la naturaleza, estas especies se presentan en general como pátinas y en fracturas, por lo que muestran una gran superficie expuesta; a su vez, la crisocola es de estructura fibrosa y porosa, lo que facilita el acceso de las soluciones; en general, la disolución comprende la ruptura del relativamente débil enlace Cu - O, ya que es sabido que la facilidad de disolución de un silicato está directamente determinada por la solubilidad de su óxido principal.

c) ***Cinética Moderada:*** en la categoría de cinética moderada se encuentran el cobre nativo y los óxidos "reducidos", es decir, que contienen el cobre y el fierro en los estados cuproso Cu^{+1} y ferroso Fe^{2+}, respectivamente. Para disolverse requieren de un oxidante y son sensibles a la agitación, a la temperatura y a la oxigenación. Si bien estas especies también tienden a ocurrir en fracturas, presentan el inconveniente de requerir un cambio de valencia, es decir, deben entregar un electrón adicional pasando al estado cúprico y/o férrico para poder disolverse, y es sabido que la transferencia de electrones constituye siempre un paso cinético adicional y, por consiguiente, más bien retardante.

d) ***Cinética lenta:*** en la siguiente categoría de cinética lenta están los sulfuros simples de cobre. La lentitud de este grupo se explica ya que aquí se requiere oxidar el azufre desde el estado sulfuro S^{2-} a sulfato S^{6+}, es decir, implica el retiro de 8 electrones. A ello se puede agregar la transferencia de uno o más electrones adicionales si el cobre está en su forma cuprosa. En síntesis, para disolverse requieren de un oxidante.

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

La información cualitativa de cinéticas relativas, que se acaba de presentar para los principales minerales de cobre, está también resumida en la Tabla 11.

Tabla 11.

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

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

Fuente: E.Dominic (2001)

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

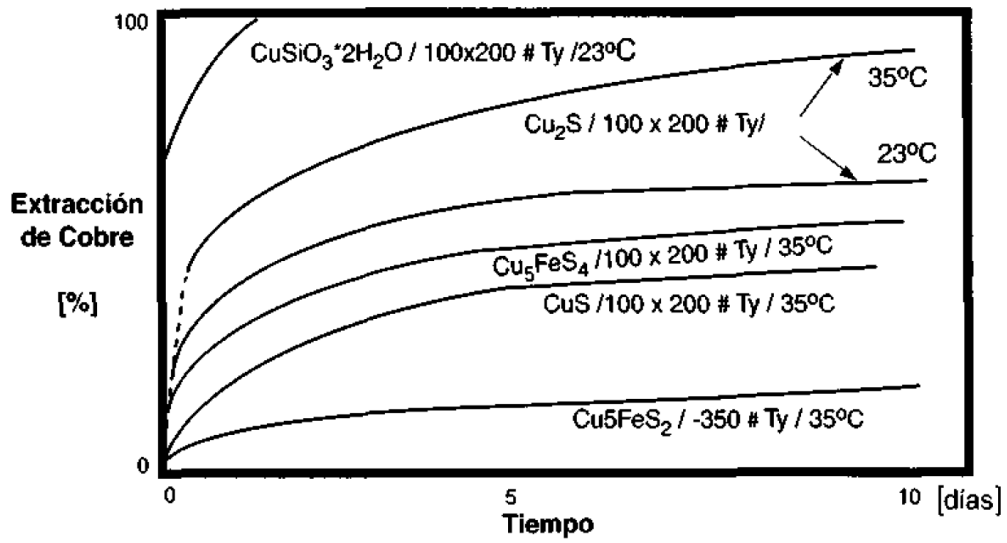
En la práctica industrial, en el caso de la lixiviación de los minerales oxidados de cobre, la fuerza activadora es proporcionada por la existencia y por la cantidad disponible de iones de hidrógeno presentes en la solución lixiviante. Por ejemplo, para la crisocola se tiene:

$$CuSiO_3 \cdot H_2O + 2H+ \rightarrow Cu^{2+} + SiO_2 + H2O$$

$$\Delta G \text{ reacción} = \Delta G° + 2303\ RT\ (\log Cu^{2+} - 2 \log H+)$$

Figura 18.

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



Fuente: E.Dominic (2001)

Solubilidad de $KHSO_4$

En la siguiente tabla se muestran de manera cualitativa la solubilidad de algunas sales, entre ellas destaca el $KHSO_4$ que es totalmente soluble, y esta a su vez considera a las sales solubles como capaces de disociarse en solución acuosa al 100%.

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

Tabla 12.

Solubilidad de manera cualitativa para compuestos iónicos comunes en agua a 25°C.

Compuestos solubles	**Excepciones**
Compuestos que contengan iones de metales alcalinos (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+) y el ion amonio (NH_4^+) Nitratos (NO_3^-), bicarbonatos. (HCO_3^-) y cloratos (ClO_3^-) Halogenuros (Cl^-, Br^-, I^-) Sulfatos (SO_4^{2-})	Halogenuros de Ag^+, $Hg2^{2+}$ y Pb^{2+} Sulfatos de Ag^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Hg^{2+} y Pb^{2+}
Compuestos insolubles	**Excepciones**
Carbonatos (CO_3^{2-}), Fosfatos (PO_4^{3-}), Cromatos (CrO_4^{2-}), Sulfatos (S^{2-}) Hidróxidos (OH^-)	Compuestos que contengan iones de metales alcalinos y el ion amonio. Compuestos que contengan iones de metales alcalinos y el ion Ba^{2+}

Fuente: R. Chang (2007)

Propiedades Acido-Base de las Sales

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

La reacción de un ácido fuerte con una base fuerte produce una sal neutra más agua. La disolución de estas sales no produce hidrólisis, ya que la solución siempre permanece neutra. Como la reacción del hidróxido de sodio (base fuerte) con ácido clorhídrico (ácido fuerte):

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

En general se cumple que las sales que contienen un ion de un metal alcalino o alcalinotérreo (excepto Be^{2+}) y la base conjugada de un ácido fuerte (por ejemplo, Cl^-, Br^- y NO^{3-}) no se hidrolizan en una manera apreciable.

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

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

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

Sales en las que se Hidrolizan Tanto el Catión como el Anión

En las sales derivadas de un ácido débil y una base débil, se hidrolizan tanto El catión como e l anión. Sin embargo, una disolución que contenga una sal de ese tipo puede ser ácida, básica o neutra, dependiendo de las fuerzas relativas del ácido débil y de la base débil. El análisis se limita a hacer predicciones cualitativas con respecto de este tipo de disoluciones, a partir de los siguientes lineamientos:

Kb > Ka. Si la Kb de anión es mayor que la Ka del catión, la disolución debe ser básica porque el anión s e hidrolizará en mayor proporción que el catión. En el equilibrio, habrá más iones OH^- que H^+.

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

Kb > Ka. Si la Ka es aproximadamente igual que la Kb, la disolución será casi neutra.

Para el ion bisulfato Ka = 0.013 y Kb = 7.7×10^{-3}. Por lo tanto, la disolución que se obtiene es ácida.

Dónde:

- Ka = constante de equilibrio del ácido
- Kb = constante de equilibrio de la base

Tabla 13.

Propiedades ácido – base de las sales

Tipo de sal	**Ejemplos**	**Iones que se hidrolizan**	**pH de la disolución**
Catión de una base fuerte; anión de un ácido fuerte	NaCl, KI, KNO_3, RbBr, $BaCl_2$	Ninguno	=7
Catión de una base fuerte; anión de una base débil	CH_3COONa, KNO_2	Anión	>7
Catión de una base débil; anión de un ácido fuerte	NH_4Cl, NH_4NO_3	Catión	<7
Catión de una base débil; anión de un ácido débil	NH_4NO_2, CH_3COONH_4, NH_4CN	Anión y Catión	<7 si Kb<Ka =7 si Kb=Ka >7 si Kb>Ka

Catión pequeño con una carga muy elevada; anión de un ácido fuerte	$AlCl_3$, $Fe(NO_3)_3$	Catión hidratado	<7

Fuente: R. Chang (2007)

Tabla 14.

Valores de pH con diferentes disociaciones del sulfato ácido de potasio

Disociación	**(HSO_4^-)**	**(H^+)**	**pH**
100%	0.4297	0.0815	1.088
75%	0.3222	0.0715	1.145
50%	0.2148	0.0597	1.233
25%	0.1074	0.0445	1.350
10%	0.0429	0.0310	1.508
5%	0.0214	0.0244	1.612

Fuente: Elaboración propia.

Capitulo III

Metodología de la Investigación

En este trabajo de investigación a nivel experimental se presenta como una propuesta en la que se utilizó una solución de bisulfato de potasio para lixiviar un mineral que contiene silicato de cobre, para obtener resultados que puedan aceptarse como buenas para la recuperación de cobre para este tipo de mineral. Sobre todo, porque el medio ácido que se alcanzó sólo permite que el fierro presente en el mineral pase en pequeñas cantidades a solución.

La información reportada en trabajos de investigación indica que al lixiviar la crisocola con H_2SO_4 se presentan dos situaciones, por una parte, la excesiva lixiviación de hierro que contamina el electrolito y por otra la formación de sílice coloidal que produce un medio disperso muy viscoso y difícil de sedimentar.

Análisis Químico de la Muestra de Mineral

Se realizó un análisis químico del material en Laboratorios Analíticos del Sur y en el Laboratorio de la empresa Metalúrgica Karyvan S.A.C. para identificar su composición química porcentual en cuanto a: %Cu, %Fe.

Tabla 15.

Composición Química de mineral de Metalúrgica Karyvan S.A.C.

Composición Química	
Elemento	Porcentaje %
Cu	8.16
Fe	5.54

Fuente: Elaboración propia.

En un estudio previo de la muestra, encontró que los minerales de cobre son crisocola ($CuOSiO_2$), malaquita ($CuCO_3$) y goethita ($FeO{\cdot}OH$).

Preparación Mecánica de la Muestra de Mineral

La cantidad de mineral para las pruebas experimentales fueron de aproximadamente 25 kg. como muestra representativa, las cuales fueron proporcionadas de planta de la empresa Metalúrgica Karyvan S.A.C. para la realización de las pruebas experimentales.

Figura 19.

*Mineral para pruebas experimentales***.**

(a) (b)

(c) (d)

(e) (f)

Nota: (a), mineral de planta Metalúrgica Karyvan S.A.C. (b), mineral seleccionado de 2” para pruebas experimentales. (c), material chancado a 1/8”. (d), material cuarteado seleccionado para etapa de molienda. (e), mineral dentro de molino de laboratorio. (f), mineral molido. Fuente: Elaboración propia.

Para determinar el tamaño de partícula del mineral se utilizó malla Tyler 100, el mineral fue previamente triturado y homogenizado para la obtención de un tamaño de 80% malla – 100.

Figura 20.

Mineral molido 80% malla 100.

(a) (b)

Nota: (a), mineral molido listo para cuarteado. (b), mineral seleccionado para las pruebas experimentales en laboratorio (1 kg.). Fuente: Elaboración propia.

Pruebas de lixiviación por agitación

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

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

Se realizó una prueba utilizando una solución de ácido sulfúrico al 5%, para poder comparar la recuperación de cobre y hierro, la cual se realizó a 1000 rpm y un tiempo de lixiviación de 240 min (4 horas).

Muestra de Mineral

Para las pruebas se utilizó mineral con una ley de cobre de 8.16 % Cu y ley de hierro de 5.54%. Las cantidades de mineral en todas las pruebas son de 10.0 g aproximadamente.

Los contenidos de Cu y Fe en el material son los que se indican a continuación:

$$10\text{ g mineral}\times\left(\frac{8.16\text{ g Cu}}{100\text{ g mineral}}\right)=0.816\left(\frac{\text{g Cu}}{10\text{ g mineral}}\right)$$

$$10\text{ g mineral} \times \left(\frac{5.54\text{ g Fe}}{100\text{ g mineral}}\right) = 0.554\left(\frac{\text{g Fe}}{10\text{ g mineral}}\right)$$

Figura 21.

Vasos de plástico con muestras de mineral de 10 g.

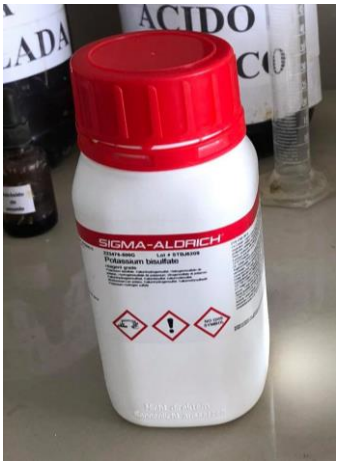
Fuente: Elaboración propia.

Reactivo Sulfato Acido de Potasio ($KHSO_4$)

Para la lixiviación de este mineral se utilizó la sal sulfato ácido de potasio ($KHSO_4$) que al disolverse en agua se hidroliza formando una solución ácida.

Figura 22

Frasco de reactivo Bisulfato de Potasio.



Fuente: Elaboración propia.

Las soluciones se prepararon en un matraz volumétrico de 1 litro con agua destilada.

Para calcular la cantidad de bisulfato de potasio en la disolución se tomó en cuenta tanto las reacciones con los minerales como la solubilidad del bisulfato de potasio (24.5 g en 50 ml).

Masa molar del bisulfato de potasio:

$$KHSO_4 = [39.0983 + 1.0079 + 32.066 + 4\ (15.9994)] = 136.17 \left[\frac{g}{mol}\right]$$

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

$$KHSO_4 \rightarrow\ {K^{+1}}_{(ac)} +\ {HSO_4^{-1}}_{(ac)}$$

Reacción de hidrólisis ion bisulfato:

$${HSO_4^{-1}}_{(ac)} +\ H_2O \rightarrow\ H_2SO_4 + HO^-$$

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

Teniendo en cuenta la información de la literatura consultada sobre la lixiviación de la crisocola con $KHSO_4$, y sabiendo que el reactivo se hidroliza formando H_2SO_4 se proponen las siguientes reacciones con la crisocola y la malaquita:

En el caso de la crisocola la reacción propuesta es:

$$CuOSiO_2H_2O + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SiO_2 + 2H_2O$$

Por cada mol de $CuOSiO_2H_2O$ se requiere un mol de $KHSO_4^-$.

Para la malaquita, se sugiere la siguiente reacción:

$$CuCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + H_2O + CO_2$$

Por cada mol de $CuCO_3$ se requiere 2 moles de sulfato ácido de potasio.

Se usaron las ecuaciones estequiométricas para calcular la cantidad de reactivo necesarias para las lixiviaciones, el cual contiene 0.816 g de cobre en 10 g de material.

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

$$CuSiO_3 = [63.59 + 28.09 + 3(16)] = 139.59 \left[\frac{g}{mol}\right]$$

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

$$CuCO_3 = [63.59 + 12 + 3(16)] = 123 \left[\frac{g}{mol}\right]$$

Para la crisocola ($CuSiO_3{\cdot}2H_2O$) se requiere una cantidad de reactivo de:

$$0.816\ g\ Cu \times \left(\frac{1\ mol\ CuSiO_3}{139.59\ g}\right) \times \left(\frac{1\ mol\ KHSO_4}{1\ mol\ CuSiO_3}\right) \times \left(\frac{136.17 g\ KHSO_4}{1\ mol\ KHSO_4}\right) = 0.796 \left(\frac{g\ KHSO_4}{10\ g\ mineral}\right)$$

Para la malaquita ($CuCO_3$) se requiere una cantidad de

$$0.816\ g\ Cu \times \left(\frac{1\ mol\ CuCO_3}{123\ g}\right) \times \left(\frac{2\ mol\ KHSO_4}{1\ mol\ CuCO_3}\right) \times \left(\frac{272.34\ g\ KHSO_4}{2\ mol\ KHSO_4}\right) = 1.807 \left(\frac{g\ KHSO_4}{10\ g\ mineral}\right)$$

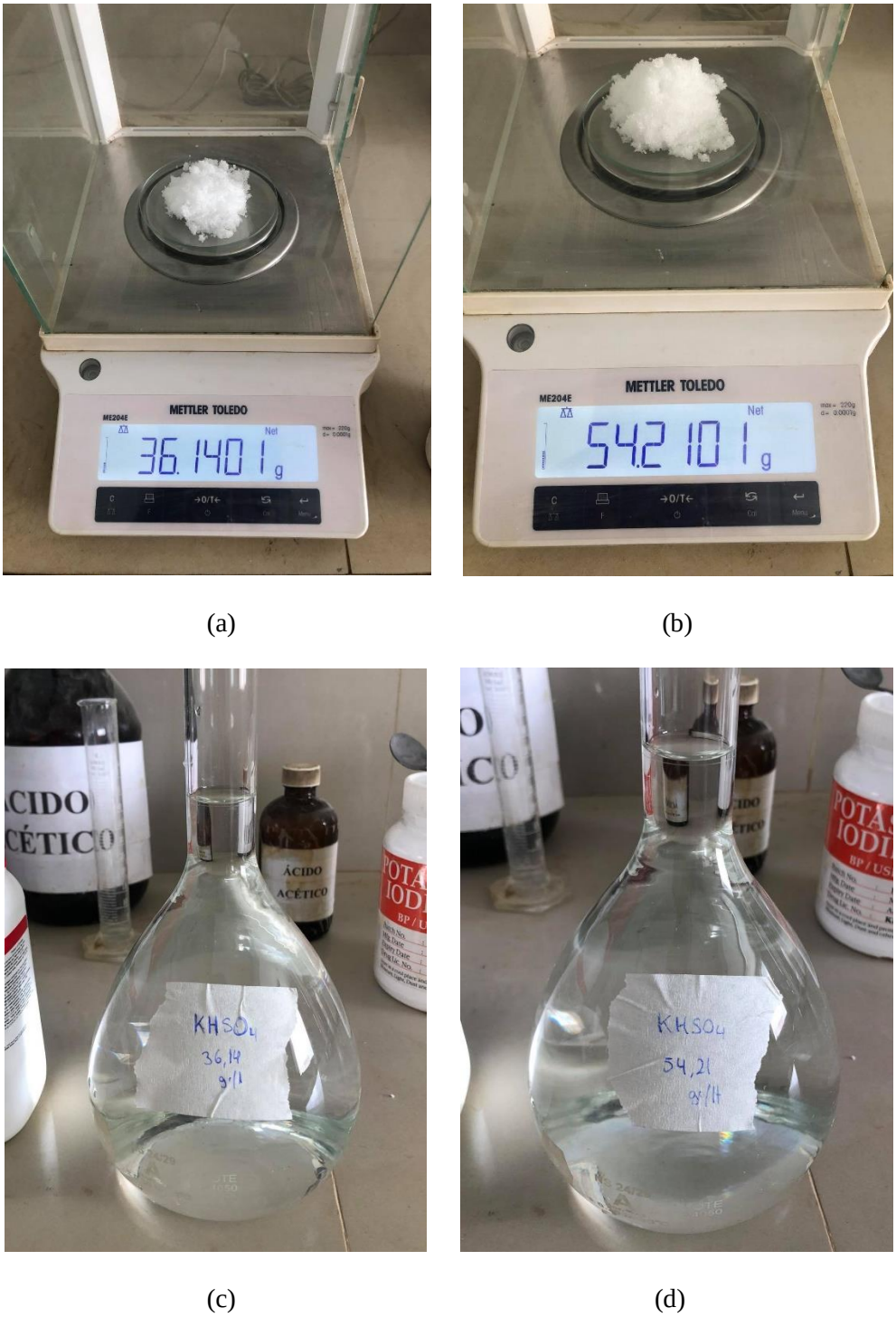
La crisocola es el componente mayoritario, pero como se puede observar en los cálculos anteriores, la malaquita es el mineral que consume más reactivo, por lo que se propone considerar que el 100% del material es este último mineral. Además, no se pueden establecer relaciones más precisas ya que no existe un estudio cuantitativo de los minerales y no se determinó la cantidad de aniones para realizar la reconstrucción mineralógica. Por lo tanto, la cantidad estequiométrica para la reacción con el cobre de $KHSO_4$ es de 1.807 g. También se utilizaron 2.711 g que es 1.5 veces la cantidad estequiométrica calculada anteriormente; considerando que en el material existen otros minerales que consumen el reactivo. La concentración de las soluciones de sulfato ácido de potasio es de 36.14 g/l, con 1.807 g en 50 ml, y 54.21 g/l con 2.711 g en 50 ml.

$$1.807 g\ KHSO_4 \left(\frac{1}{50 ml}\right) \times \left(\frac{1000 ml}{1\ l}\right) = 36.14 \left(\frac{g}{l}\right) < 490 \left(\frac{g}{l}\right)$$

$$1.5(1.807 g)\ KHSO_4 \left(\frac{1}{50 ml}\right) \times \left(\frac{1000 ml}{1\ l}\right) = 54.21 \left(\frac{g}{l}\right) < 490 \left(\frac{g}{l}\right)$$

Figura 23.

Preparación de solución de $KHSO_4$ a utilizar en pruebas experimentales.



(a) (b)

(c) (d)

Nota: (a), pesado de 36.14 g de bisulfato de potasio. (b), pesado de 54.21 g de bisulfato de potasio. (c), solución de bisulfato de potasio (36.14 g/l). (d), solución de bisulfato de potasio (54.21 g/l).
Fuente: Elaboración propia.

La molaridad de las soluciones es de 0.265 mol/l y 0.398 mol/l para las cantidades de 1.807 g y 2.711 g, respectivamente.

$$\left(\frac{36.14\text{ g } KHSO_4}{1}\right)\times\left(\frac{1\text{mol } KHSO_4}{136.17\text{ g } KHSO_4}\right)=0.265\left(\frac{mol}{l}\right)$$

$$\left(\frac{54.21\text{ g } KHSO_4}{1}\right)\times\left(\frac{1\text{mol } KHSO_4}{136.17\text{ g } KHSO_4}\right)=0.398\left(\frac{mol}{l}\right)$$

La solubilidad máxima del sulfato ácido de potasio es de 490 g/l lo que claramente muestra que las concentraciones anteriores no saturan la solución. Las disoluciones se prepararon disolviendo el bisulfato de potasio en un vaso de precipitados con aproximadamente 30 ml de agua destilada, una vez disuelto se vertió en un matraz volumétrico de 1000 ml aforando con agua destilada.

Reactivo Solución de Ácido Sulfúrico al 5% (H_2SO_4)

Para la poder comparar la recuperación de cobre y hierro de la lixiviación de este mineral se utilizó una solución de ácido sulfúrico al 5% (H_2SO_4) que al disolverse en agua se hidroliza formando una solución ácida.

La solución se preparó en un matraz volumétrico diluyendo 50 ml de ácido sulfúrico concentrado en 1 litro con agua destilada.

Para calcular la cantidad de ácido sulfúrico se tomó en cuenta la densidad del ácido sulfúrico industrial que se tiene en planta, la cual es de 1.83046 g/ml, así como su porcentaje de pureza el cual es de 98.7%.

$$\frac{1000\text{ ml Sol. } H_2SO_4}{1\ l}\times 0.05\times\left(\frac{1.83046\text{ g}}{ml}\right)\times 0.987=90.33\frac{g\ H_2SO_4}{l}$$

$$\frac{90.33\ g\ \ H_2SO_4}{1000\ ml} \times 50\ ml = 4.516\ \text{g}\ \ H_2SO_4$$

Equipos

Para obtener las masas de las muestras y los reactivos se empleó una balanza analítica METTLER TOLEDO, modelo ME204E (Figura 24). Se utilizó un matraz volumétrico aforado para preparar 1000 ml de solución acuosa de $KHSO_4$.

Figura 24.

Balanza METTLER TOLEDO ME204E

Fuente: Elaboración propia.

Las lixiviaciones de las muestras de mineral de cobre con el $KHSO_4$ se realizaron en vasos de plástico con un volumen de 100 ml (Figura 25). A las tapas de los vasos se les realizaron perforaciones para poder introducir el agitador.

Figura 25.

Vasos de plástico de 100 ml con 10 g de muestra de mineral.

Fuente: Elaboración propia.

Las soluciones ricas en cobre se diluyeron en matraces de 250 ml para realizar las mediciones de la cantidad de cobre y hierro disueltos.

Para agitar la pulpa se utilizó una batidora Oster doméstica con tres velocidades de agitación (900, 950 y 1000 RPM) y con agitador de plástico (Figura 26).

Figura 26.

Vasos de plástico con pulpa de mineral en el que se realizaron las lixiviaciones con agitación.

(a) (b)

Nota: (a), vaso con pulpa de mineral. (b), solución rica en cobre. Fuente: Elaboración propia.

Después de la lixiviación muchos minerales se mantuvieron estables; para retirarlos de la solución, y no contaminarla, se usaron filtros de papel con un embudo. (Figura 27).

Figura 27.

Filtrado de muestras de solución lixiviada.

Fuente: Elaboración propia.

Los análisis químicos para determinar las cantidades de cobre y hierro en las soluciones de las lixiviaciones se realizaron mediante el método volumétrico-yodo métrico de cobre

Figura 28.

Vasos de plástico de 100 ml con soluciones lixiviadas.

Fuente: Elaboración propia.

Procedimiento Método Volumétrico Yodo Métrico

1. Realizar filtrado de muestra para su posterior análisis aprox. 10 ml.
2. Realizar alícuota en un Erlenmeyer de 5 ml para solución.
3. Agregar 20 ml aprox. de agua destilada.
4. Agregar 5 gotas de NH_4OH (hidróxido de amonio) hasta que la solución llegue a un color azul eléctrico.
5. Agregar 7 ml de CH_3COOH (ácido acético), luego dicha solución retorna a un color celeste-café.
6. Agregar 1 g de fluoruro de sodio NaF, y agitar hasta lograr su total disolución.
7. Agregar 1.5 g de ioduro de potasio KI, dicha solución se tornará de un color marrón.
8. Luego titular con tiosulfato de sodio hasta notar un cambio a color amarillo.
9. Agregar solución al 1% de almidón la cual hará que dicha solución se torne de un color lila oscuro.
10. Continuar titulando con tiosulfato de sodio hasta lograr un cambio de color lila claro.
11. Agregar 1 g de tiocianato de amonio hasta lograr un cambio de color azul oscuro hasta el blanco lechoso.
12. Realizar los cálculos respectivos teniendo en cuenta:

0.006354 g Cu es equivalente a 1 ml de gasto

Con lo cual podemos calcular el gasto en la titulación.

$$\text{Cantidad de Cu titulado} = \frac{\text{gasto ml}}{0.006354 \text{ g Cu}}$$

13. Cálculo de concentración de Cu.

$$Concentracion\ de\ Cu = \frac{Gasto \times Factor\ de\ Corrección}{alícuota}$$

14. Recuperación de Cu.

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

Determinación de hierro.

1. A la solución reservada, procedente del insoluble, agregar 40 ml de NH_4OH, moverlo, taparlo y colocarlo a hervir en la plancha durante 10 minutos; Retirarlo.
2. Filtrar en caliente por filtro N.º 4 de 12.5 cm recibiendo el filtrado en vaso de 600 ml. Lavar el precipitado 6 veces con agua caliente. Descartar el filtrado.
3. Sacar el papel con el precipitado del embudo y extenderlo en el borde del vaso original, de tal manera que la mitad del papel este dentro del vaso y la otra mitad arriba.
4. Transferir el precipitado al vaso, con un chorro de agua, usando la menor cantidad posible de agua.
5. Lavar el papel unas veces con HCl (1:1) caliente y otras con agua caliente hasta que desaparezca el color amarillo.
6. Sacar el papel, lavar los lados del vaso con HCl y agitar el vaso (el volumen total no debe exceder de 80 ml)
7. Calentar a ebullición y reducir en caliente con solución de cloruro de estaño gota a gota y moviendo después de cada adición, hasta que el color amarillo desaparezca, agregar una gota de exceso (evitar el exceso de cloruro de estaño).
8. Diluir hasta unos 200 ml con agua destilada fría, tapar y enfriar en la bandeja de refrigeración.
9. Sacarlos, agregar 15 ml de solución de fosfosulfúrico, 10 ml de solución de cloruro mercúrico y 4 gotas de solución de difenilamina como indicador.

10. Titular con solución valorada de bicromato de potasio, hasta color azul permanente. Calcular y reportar como % de Fe.
11. Cálculo de la concentración.

$$\%Fe = \frac{(Gasto\ x\ Factor\ de\ la\ solución)}{(peso\ de\ muestra)}\ \text{x } 100$$

Capitulo IV

Representación Gráfica y Discusión de los Resultados

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

Recuperación de Cobre y Hierro

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

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

En la Tabla 16 se representan los resultados obtenidos de todos los experimentos de lixiviación con el reactivo sulfato ácido de potasio, a dos diferentes concentraciones, con agitación, con tres diferentes velocidades y tiempos de 1, 2 y 4 horas de agitación.

Tabla 16.

Recuperación de cobre y hierro al variar la concentración de la sal $KHSO_4$, a 900 rpm.

Prueba	$KHSO_4$	Velocidad de agitación (RPM)	Tiempo de agitación (min)	Recuperación Lixiviación		pH de la Solución
				Cobre (%)	Hierro (%)	
1	1.807	900	60	41.63	2.46	4
2	1.807	900	120	46.05	2.76	4
3	1.807	900	240	48.35	2.92	4
4	2.711	900	60	61.16	3.45	2.5
5	2.711	900	120	69.86	3.73	2.5
6	2.711	900	240	73.86	3.83	2.5

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 17.

Recuperación de cobre y hierro al variar la concentración de la sal $KHSO_4$, a 950 rpm.

Prueba	$KHSO_4$	Velocidad de agitación (RPM)	Tiempo de agitación (min)	Recuperación Lixiviación		pH de la Solución
				Cobre (%)	Hierro (%)	
1	1.807	950	60	42.38	2.55	4
2	1.807	950	120	46.96	2.78	4
3	1.807	950	240	47.55	2.95	4
4	2.711	950	60	79.73	3.64	2.5
5	2.711	950	120	86.16	3.83	2.5
6	2.711	950	240	88.86	4.11	2.5

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 18.

Recuperación de cobre y hierro al variar la concentración de la sal $KHSO_4$, a 1000 rpm.

Prueba	$KHSO_4$	Velocidad de agitación (RPM)	Tiempo de agitación (min)	Recuperación Lixiviación		pH de la Solución
				Cobre (%)	Hierro (%)	
1	1.807	1000	60	44.98	2.62	4
2	1.807	1000	120	47.35	2.83	4
3	1.807	1000	240	49.63	2.96	4
4	2.711	1000	60	89.55	4.16	2.5
5	2.711	1000	120	94.06	4.35	2.5
6	2.711	1000	240	95.54	4.44	2.5

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 19.

Recuperación de cobre y hierro al utilizar solución de ácido sulfúrico al 5%.

Prueba	H_2SO_4	Velocidad de agitación (RPM)	Tiempo de agitación (min)	Recuperación Lixiviación		pH de la Solución
				Cobre (%)	Hierro (%)	
1	4.52	1000	240	96.16	15.73	2.5

Fuente: Elaboración propia.

Concentración del Reactivo Lixiviante ($KHSO_4$)

Al lixiviar los minerales con agitación se incrementa la recuperación del cobre y del hierro al aumentar la cantidad de reactivo lixiviante $KHSO_4$, en 0.904 g (de 1.807 g a 2.711) como se aprecia en las gráficas (Figura 29 y 30).

Con 2.711 g de $KHSO_4$ en 50 ml de agua destilada se logran las mayores recuperaciones de cobre, las cuales son cercanas al 100%, y lo mismo sucede con el hierro, sólo que en este caso las recuperaciones son bastante bajas, ya que éstas no pasan del 5% (Figuras 30 y 33).

En la lixiviación con agitación las cantidades de cobre y hierro que se disuelven son 15.59 g/l para el 95.54% en cobre y 0.49 g/l para el 4.44% en hierro.

En las Figuras 29 - 30 y 32 - 33 están graficados los valores de las Tablas 16, 17 y 18; en las ordenadas se grafica el porcentaje de recuperación de cobre y en las abscisas tiempo de lixiviación.

***Concentración* del Reactivo Lixiviante (H_2SO_4)**

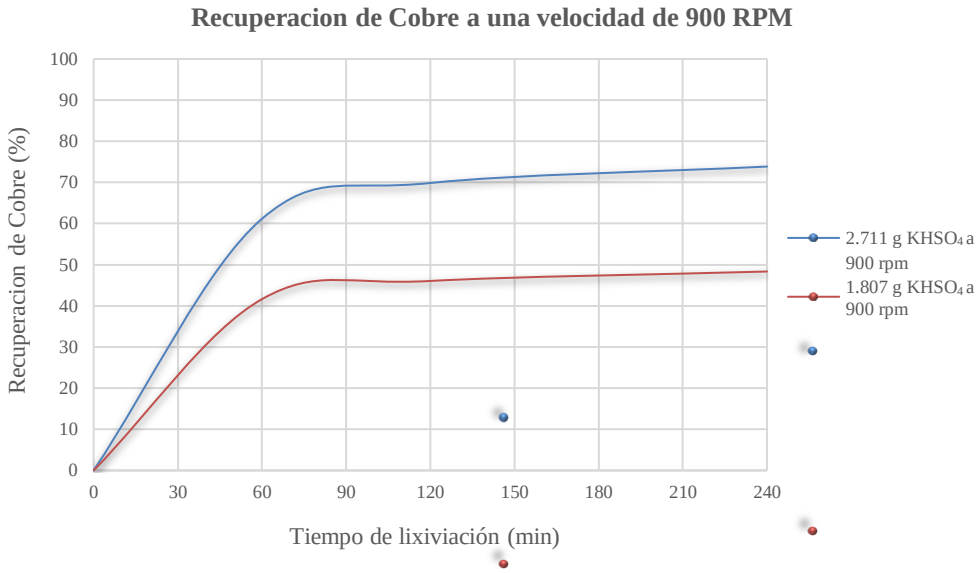
Al lixiviar los minerales una solución de ácido sulfúrico se obtiene una recuperación de cobre del 96.16 %, la cual es cercana a la recuperación de cobre obtenida con la sal bisulfato de potasio, así también se tiene una recuperación del 15.73% de hierro, la cual triplica la recuperación de obtenida con la sal bisulfato de potasio.

En la lixiviación con agitación la cantidad de cobre y hierro que se disuelve es de 15.69 g/l para el 96.16% en cobre y 1.74 g/l para el 15.73% en hierro.

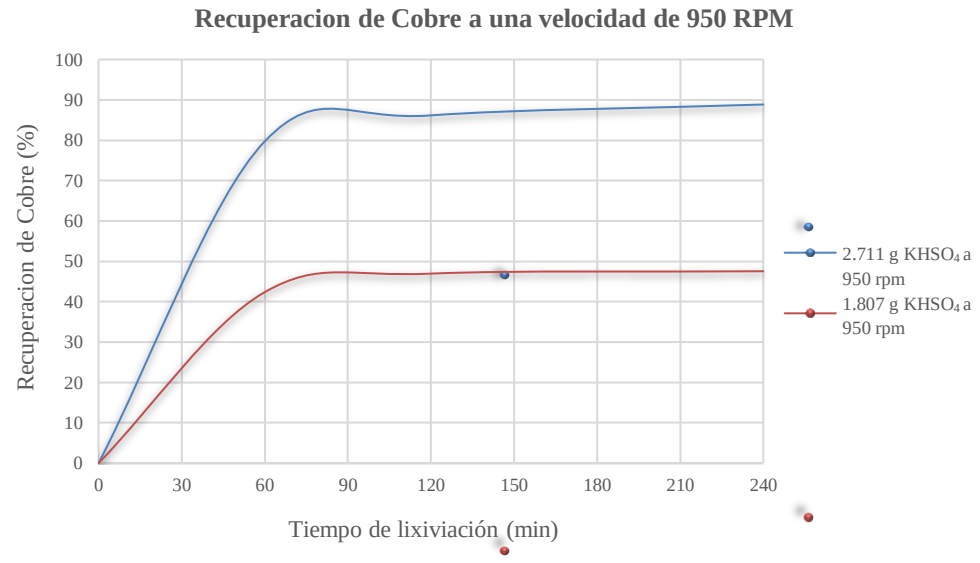
Figura 29

Representación gráfica de los datos mostrados en las recuperaciones de cobre vs el tiempo de lixiviación.

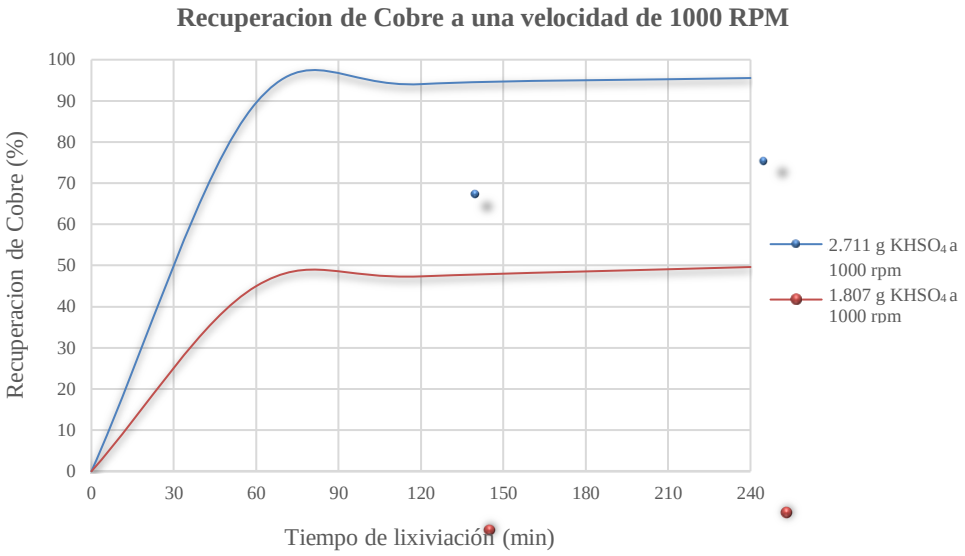
a)



b)



c)

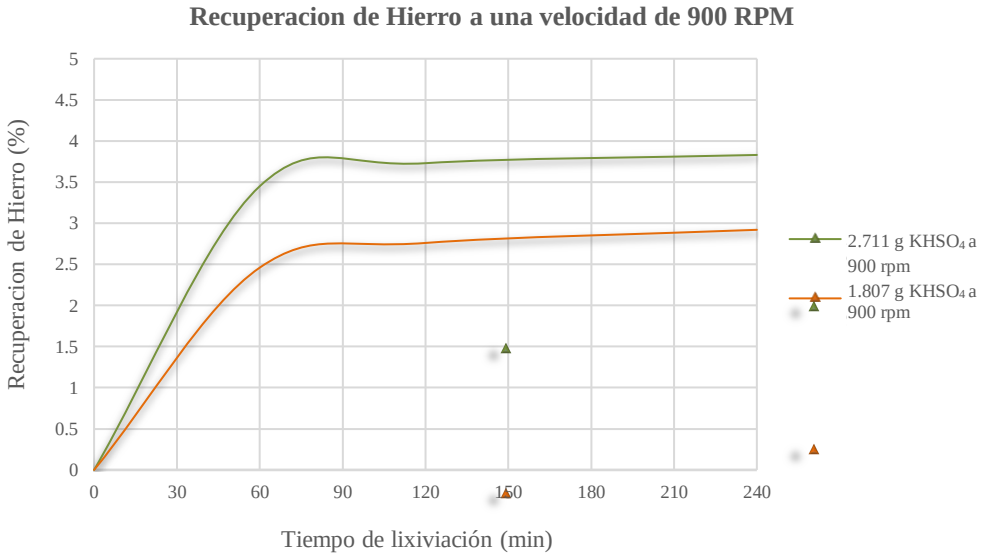


Nota: Graficas modificando la velocidad de agitación en revoluciones por minuto de a) 900, b) 950 y c) 1000 rpm. *Fuente:* Elaboración propia.

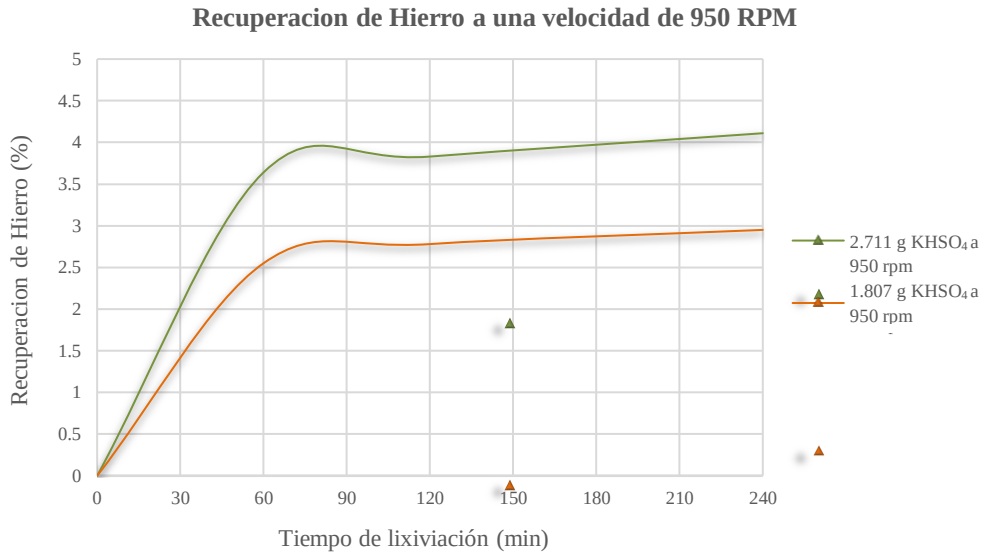
Figura 30.

Representación gráfica de los datos mostrados en las recuperaciones de hierro vs el tiempo de lixiviación.

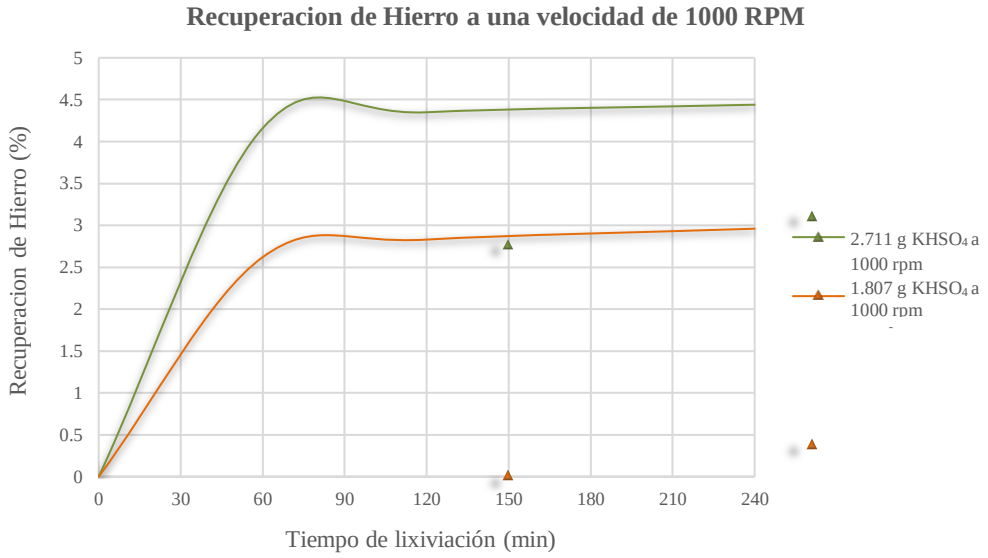
a)



b)



c)



Nota: Graficas modificando la velocidad de agitación en revoluciones por minuto de a) 900, b) 950 y c) 1000 rpm. *Fuente:* Elaboración propia.

Velocidad de agitación de la pulpa

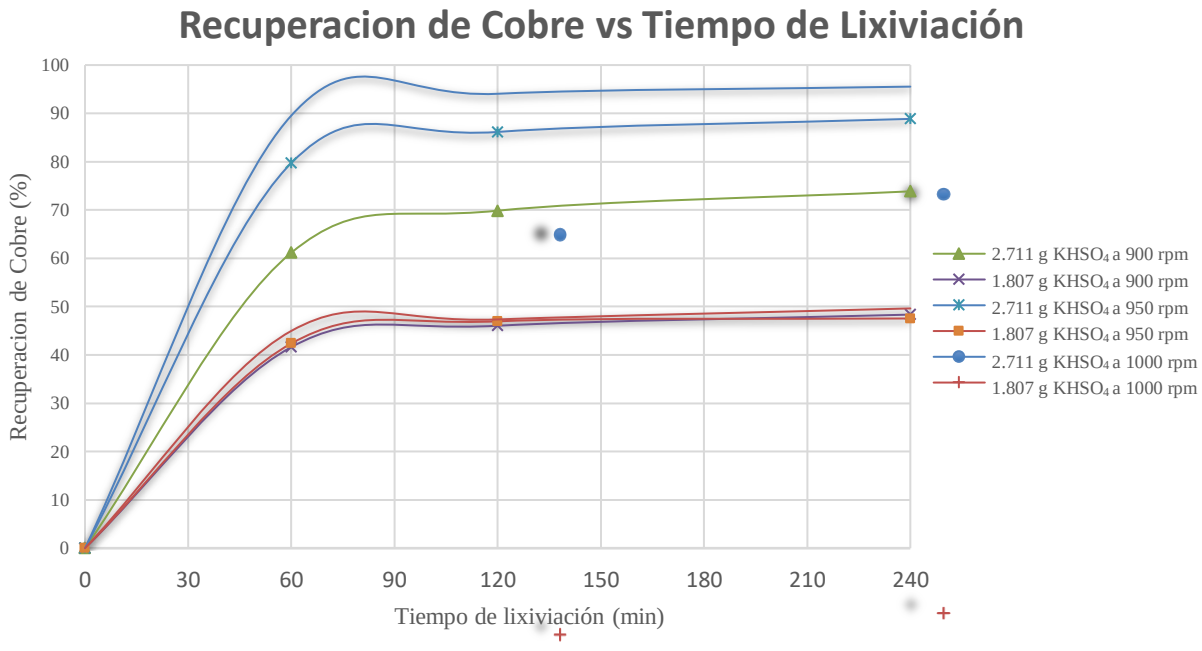
Este es un parámetro importante para homogeneizar toda la solución, con lo cual se logra separar de la superficie del mineral las posibles capas pasivantes de solución de los metales disueltos y lograr una superficie fresca y un contacto con el lixiviante. En la Figura 31 se observa

que con la cantidad menor de bisulfato estequiométrica (1.807 g de $KHSO_4$) reacciona poco mineral, aun cuando se aumenta la velocidad de agitación, esto se debe a que el lixiviante se consume porque además reacciona posiblemente con $CaCO_3$, SiO_3 u otras especies del mineral. Por otra parte, en la solución rica en cobre se formó un residuo gelatinoso característico de la sílice en forma coloidal, por lo cual, se confirma que el mineral oxidado de cobre es crisocola ($CuOSiO_2 \cdot H_2O$).

En cambio, con 2.711 g de $KHSO_4$ se aprecia una variación más significativa en la recuperación de cobre al aumentar la velocidad de agitación. Con la velocidad de agitación de 1000 rpm se alcanzó 89.55 % de recuperación; con 950 rpm se logró obtener 79.73 % y para la agitación de 900 rpm 61.16 % a los 60 minutos.

Figura 31.

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



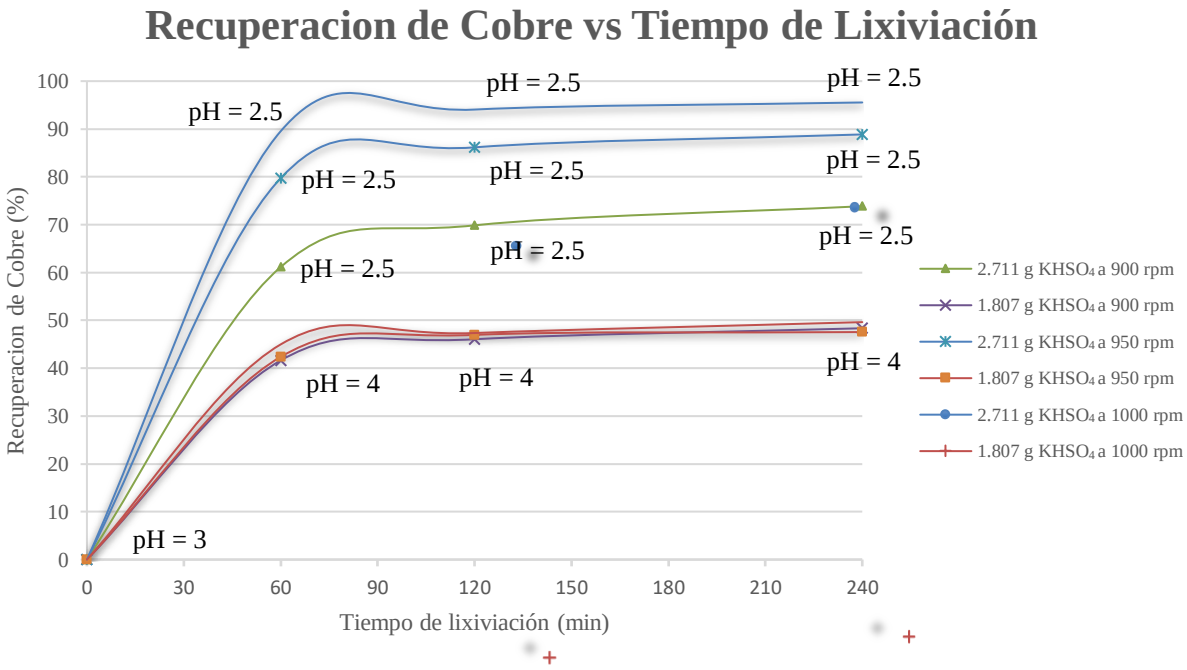
Fuente: Elaboración propia.

pH de la solución

El pH inicial de la disolución antes de preparar la pulpa con el mineral fue 3. Al terminar la lixiviación el pH se encontró entre 2 y 4. En la Figura 32 se observa que cuando el pH es 4, las recuperaciones de cobre son menores del 50%. En cambio, cuando es del orden de 2.5 las recuperaciones son mayores del 50%.

Figura 32.

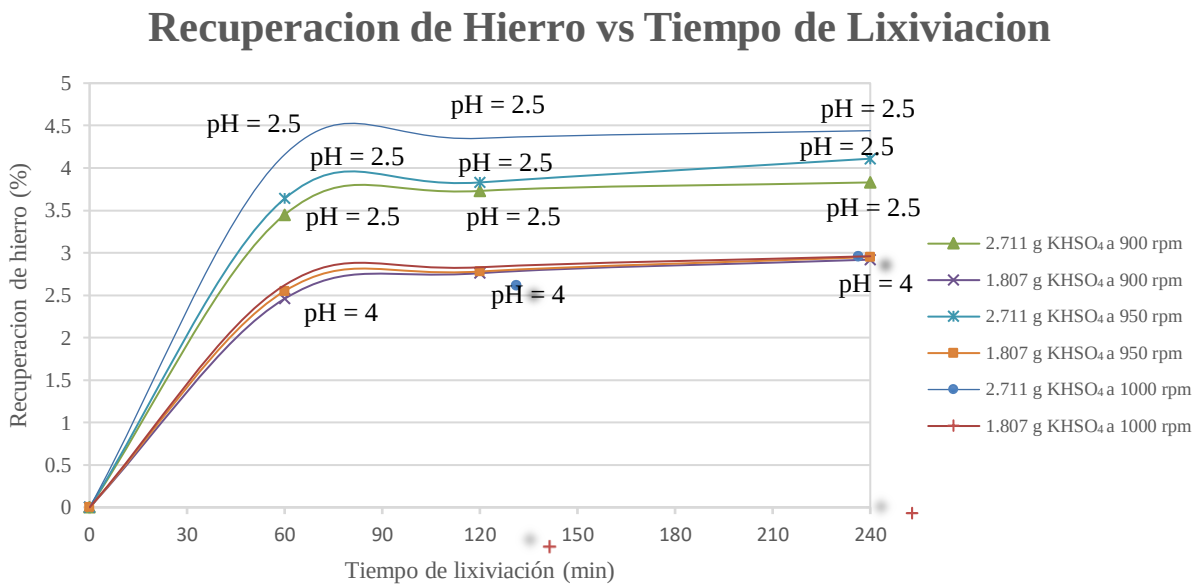
Gráfica de recuperación de cobre en función del tiempo de lixiviación, que muestra las curvas con sus respectivos valores de pH medidos al terminar el proceso de lixiviación.



Fuente: Elaboración propia.

Figura 33.

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



Fuente: Elaboración propia.

Con 2.711 g de $KHSO_4$ y una agitación de 900, 950 y 1000 rpm el pH final fue de 2.5 para los tres tiempos de residencia y, para 1.807 g de $KHSO_4$ y una agitación de 900, 950 y 1000 rpm, los pH fueron 4 para los tiempos de residencia de 60, 12 y 240 minutos, respectivamente.

En la recuperación del hierro se observa un comportamiento muy similar.

En las gráficas de las Figuras 32 y 33 se puede observar que las mayores recuperaciones se lograron con el pH final entre 2.5, mientras que las menores se obtuvieron cuando el pH final fue 4.

Discusión de los resultados

En la Tabla 12 se muestran de manera cualitativa la solubilidad, lo que nos indica que el $KHSO_4$ es totalmente soluble, y esta teoría considera a las sales solubles que son capaces de disociarse en solución acuosa al 100%.

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

Se observa que cuando el pH es 4, las recuperaciones de cobre son menores del 50%. En cambio, cuando es del orden de 2.5 las recuperaciones son mayores del 50%.

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

Entre los silicatos la crisocola tiene mayor cinética de lixiviación que los silicatos con hierro, por lo cual se pospone la disolución del hierro o puede no suceder si el reactivo se consume antes en su totalidad.

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

Conclusiones

1. La recuperación de cobre y hierro al utilizar una solución de ácido sulfúrico al 5% (90.33 g/l H_2SO_4) es de 96.16% de cobre y 15.73% de hierro y al utilizar una solución de bisulfato de potasio (54.21 g/l $KHSO_4$) es de 95.54 % Cu y 4.44 % Fe.
2. Se determinó que los principales parámetros para el proceso de lixiviación del mineral de cobre por agitación son la concentración de agente lixiviante, la cual es 1.5 veces la cantidad teórica a utilizar, la velocidad de agitación al mantener la solución agitada a 1000 rpm y el tiempo de lixiviación.
3. La cantidad de cobre lixiviado por el ácido sulfúrico y la sal bisulfato de potasio son similares, sin embargo, la recuperación de hierro al utilizar ácido sulfúrico se ve triplicada en comparación con la sal bisulfato de potasio, demostrando que para el proceso de lixiviación de minerales de cobre el reactivo bisulfato de potasio es mejor, ya que las recuperaciones hierro serán menores lo que se verá reflejado en la calidad del producto Sulfato de cobre Pentahidratado, sintetizado en la planta metalúrgica Karyvan S.A.C.
4. Se determinó que la concentración del agente lixiviante sulfato acido de potasio en solución para el proceso de agitación es 54.21g/l de $KHSO_4$.

Recomendaciones

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

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

Referencias

A.K. Biswas, W.G. Davenport (1993). *Metalurgia Extractiva*. Limusa El Cobre.

Anchapuri Calderon, J. (2019). *Lixiviación de minerales óxidos de cobre con reactivo glicina para recuperación de cobre del yacimiento Pucará – Puno*.

Andrade, H. Y Otros (1995). *Modelamiento y simulación de un circuito de flotación de minerales mediante dinámica de sistemas*. Univ. Industrial Santander – Colombia, Impulso Minero N.º 10 Año 3.

Autores Varios. *"El cobre y sus aleaciones en la tecnología"*. Conseil International pour le développment du cuivre (CIDEC).

Biswas, A.K. and Davenport, W.G. (1994). *Extractive Metallurgy of Copper 3rd Edition*. Elsevier Science Press, New York.

Bonelli, Aj. (1995). *Optimización del proceso de lixiviación por agitación en plantas hidrometalúrgicas*. XXII Convención Ingenieros de Minas del Perú.

Cooper, W.C. y Dreisinger, D.B., Editor's. (1995). *"The Principles and Practice of Leaching "*. *S*election al 251h Annual Hydrometallurgical Meeting of CIM, Winnipeg, ed. Elsevier.

Costa Novella, E. y Otros. (1980). *Algunos modelos para la determinación experimental de coeficientes de transferencia de materia. - Sistemas Sólido líquido - Ingeniería química*.

Chia A. Juan. (1993). *"Hidrometalurgia I y II"*. Edit. San Marcos Lima Perú.

D.G. Dixon, K.G. Baxter and L.A. (2007). *Sylwestrzak, "Galvanox™ Treatment of Copper Concentrates"*. Alta Copper 2007 - 11 Proceedings.

Esteban Domic M. (2001). *"Hidrometalurgia, fundamentos, procesos y aplicaciones"*.

F. Habashi. (1993). *" A Text book of Hydrometallurgy "*. Metallurgie Extractive Quebec.

Jodra, L.G. y Otros. (1980). *Determinación de Ecuaciones Cinéticas de reacciones simples con ordenador digital Parte 1 - Ingeniería Química*.

Jorge S., Héctor D., Tomás V. *"Lixiviación de minerales oxidados de cobre con soluciones ácidas de alta carga iónica"*. Centro de Estudios Avanzados en Hidrometalurgia y Electrometalurgia, Universidad de Chile.

Quenaya Romero, C. A. (2017). *Estudio de investigación para la lixiviación de minerales de baja ley en la planta concentradora Tintaya*. Antapaccay.

López Villarreal, E. (2008). *Efecto de las variables de los procesos GTAW y SMAW en la reparación de moldes de aleación C99350 (Cu-Ni-Al)*, Saltillo, Coahuila, México.

Lorosch, J. y Otros. (1992). *Optimización del proceso químico de lixiviación en pilas*. lmpulso Minero N° 5 año 1.

Arturo Ortiz, M. (2012). *Lixiviación Ácida de Minerales Oxidados de Cobre (Crisocola) con poca disolución de Fe al utilizar $KHSO_4$.*

Navarro, P. y Cornely B. (1995). *Mecanismos de disolución de calcopirita en medio oxidante*. XXII Convención ingenieros de Minas del Perú.

Valderrama, J.O. y Ponce, C. (1994). *Modelación de propiedades termodinámicas y de transporte - Ingeniería Química.*

Wells, J. *Consideraciones importantes en el diseño de plantas de lixiviación de minerales de cobre, extracción por solventes y electrodeposición.*

Anexos

Anexo 1: Análisis Mineralógico de muestra mineral de Mina Manto Bonito

Laboratorios Analíticos del Sur

LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR LA DIRECCIÓN DE ACREDITACIÓN DEL INACAL CON REGISTRO N° LE-050

INACAL DA - Perú Laboratorio de Ensayo Acreditado

Registro N°LE - 050

INFORME DE ENSAYO LAS01-MN-AC-20-00287

Fecha de emisión:5/03/2020

Página 1 de 1

Señores: POSTIGO FRANCO HENRY JEAN PIERRE
Dirección: ASOC. AMPLIACION SOCABAYA MZ. E LT. 1 SOCABAYA - AREQUIPA
Atención: POSTIGO FRANCO HENRY JEAN PIERRE
Recepción: 4/03/2020
Realización: 4/03/2020
Observación El Laboratorio no realiza la toma de muestra

Métodos ensayados

*522 Método de Ensayo para Fierro por Digestión Multi ácida - Absorción Atómica
601 Método de Ensayo para Cobre por Volumetría -2013 (METODO DE ENSAYO ACREDITADO)

Código Interno L.A.S.	Nombre de Muestra	Procedencia de Muestra	Descripción de Muestra	*522 Fe %	601 Cu %
MN20002679	METAKAV	No proporcionado por el cliente.	mineral pulverizado	5,54	8,16

---------- Fin del informe ----------

Laboratorios Analíticos del Sur E.I.R.L.
Sixto Vicente Juárez Neira
Gerente General
Ing. Químico C.I.P. 19474

"Los ensayos acreditados del presente informe/certificado al estar en el marco de la acreditación del INACAL - DA, se encuentran dentro del ámbito de reconocimiento mutuo de los miembros firmantes de IAAC e ILAC"

(*) Los métodos indicados no han sido acreditados por el INACAL-DA.
"<Valor numérico" = Límite de detección del método, "<Valor Numérico" = Límite de cuantificación del método.
Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce. Los resultados presentados solo están relacionados a la muestra ensayada.
Está terminantemente prohibida la reproducción parcial o total de este documento sin la autorización escrita de LAS. Cualquier enmienda o corrección en el contenido del presente documento lo anula.

Parque Industrial Rio Seco C - 1 Cerro Colorado - Arequipa - Perú
Teléfono (054) 443294 Fax (054) 444582 www.laboratoriosanaliticosdelsur.com

Nº 11063

Anexo 2: Informe de pruebas experimentales de laboratorio químico Metakav

Metakav **METALURGICA KARYVAN S.A.C.**
"METAKAV"
RUC: 20601343984

INFORME DE ENSAYO METAKAV MK09-AL-19-035

Fecha de emisión: 30/09/2019

Muestra : Mineral Mina "Manto Bonito"
Recepción : 15/09/2019
Realización : 15/09/2019

Métodos de Ensayo
* Determinación de cobre por volumetría (Yodometría)
** Determinación de hierro por volumetría (Dicromatometría)

Código Interno Metakav	Nombre de la Muestra	Procedencia de la muestra	Descripción de la Muestra	*Cu	**Fe
				%	%
MK092019145	Tesis01	Mina Manto Bonito	Mineral pulverizado	41,63	2,46
MK092019146	Tesis02	Mina Manto Bonito	Mineral pulverizado	46,05	2,76
MK092019147	Tesis03	Mina Manto Bonito	Mineral pulverizado	48,35	2,92
MK092019148	Tesis04	Mina Manto Bonito	Mineral pulverizado	61,16	3,45
MK092019149	Tesis05	Mina Manto Bonito	Mineral pulverizado	69,86	3,73
MK092019150	Tesis06	Mina Manto Bonito	Mineral pulverizado	73,86	3,83
MK092019151	Tesis07	Mina Manto Bonito	Mineral pulverizado	42,38	2,55
MK092019152	Tesis08	Mina Manto Bonito	Mineral pulverizado	46,96	2,78
MK092019153	Tesis09	Mina Manto Bonito	Mineral pulverizado	47,55	2,95
MK092019154	Tesis10	Mina Manto Bonito	Mineral pulverizado	79,73	3,64
MK092019155	Tesis11	Mina Manto Bonito	Mineral pulverizado	86,16	3,83
MK092019156	Tesis12	Mina Manto Bonito	Mineral pulverizado	88,86	4,11
MK092019157	Tesis13	Mina Manto Bonito	Mineral pulverizado	44,98	2,62
MK092019158	Tesis14	Mina Manto Bonito	Mineral pulverizado	47,35	2,83
MK092019159	Tesis15	Mina Manto Bonito	Mineral pulverizado	49,63	2,96
MK092019160	Tesis16	Mina Manto Bonito	Mineral pulverizado	89,55	4,16
MK092019161	Tesis17	Mina Manto Bonito	Mineral pulverizado	94,06	4,35

Helbert Cáceres Pérez
GERENTE GENERAL
METAKAV S.A.C.

Asoc. de Ladrilleros de Cono Sur Mza. U Lte. 3 – Mollebaya – Arequipa – Perú
Telef: 941 447 156 e-mail: operaciones@metakav.com

MK092019162	Tesis18	Mina Manto Bonito	Mineral pulverizado	95,54	4,44
MK092019163	Tesis19	Mina Manto Bonito	Mineral pulverizado	96,16	15,73

Fin de informe

Asoc. de Ladrilleros de Cono Sur Mza. U Lte. 3 – Mollebaya – Arequipa – Perú
Telef: 941 447 156 e-mail: operaciones@metakav.com