

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Profesor Patrocinante

Dr. Eduardo Balladares Varela

**Identificación y análisis de agentes lixiviantes no
convencionales para la recuperación de elementos de valor
desde minerales, concentrados y escorias de fundición**



Luis Ignacio Molina Matamala

Informe de Memoria de Título

para optar al Título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

Resumen.

El informe actual expone los tópicos más relevantes para la aplicación de agentes no convencionales en el tratamiento vía hidrometalúrgica de concentrados, escorias y óxidos de cobre. Los antecedentes recopilados permiten aseverar que el ácido con mayor potencial para la lixiviación de carbonatos, silicatos y óxidos de cobre es el ácido cítrico, el pH de operación óptimo que permitiría la correcta distribución de especies se encuentra entre 3 – 4, además los niveles de extracción de cobre alcanzados desde estas especies superan el 90%, con cinéticas considerablemente más lentas en comparación con el ácido sulfúrico. Sin embargo, las condiciones de operación y el uso de aditivos que mejorarían la disolución de óxidos no ha sido optimizado. El ácido acético podría disolver especies que requieran ambientes oxidantes para su disolución, para la cuprita la extracción de cobre alcanzó el 60% en condiciones operaciones que no son las óptimas para la utilización de ácidos orgánicos. El ácido oxálico puede disolver impurezas como la hematita y magnetita, sin embargo, posee un bajo poder lixivante y su acción se remite a elevadas temperaturas, aunque la precipitación de oxalatos férricos puede generar problemas operaciones. En general los ácidos orgánicos son menos corrosivos, permiten alcanzar mayor selectividad y se pueden obtener fácilmente del procesamiento de materiales que se encuentran en la naturaleza. Finalmente, los ácidos cítricos y acéticos se presentan como interesantes opciones para la lixiviación de especies oxidada y de forma menos probable para la de sulfuros.

Abstract.

The present study shows the most important issues for the no conventional reagents application in the hydrometallurgical treatment of concentrates, slags and copper oxides. The reviewed information suggests that most convenient leaching acid for copper carbonates, silicates and oxides is the citric acid. The optimal operational pH for the adequate chemical species distribution is in the range of 3 – 4. Also, the copper extraction levels reached from these species exceed 90% and with kinetics considerable slower than the sulfuric acid.

However, the operational conditions and use of additives for oxides dissolution improvement have not yet been optimized. Acetic acid could dissolve species that need oxidative condition for its dissolution. The extraction level for cuprite was 60% in non-optimal operational conditions for utilization of organic acids. Oxalic acid can dissolve impurities like hematite and magnetite, however, it has a low leaching capacity and its action is limited to high temperatures, although the ferrous oxalates precipitation can generate operational problems.

In general, organic acids are less corrosive; they can reach more selectivity and are easy to get from the nature material processing. Finally, citric and acetic acids can be interesting options for oxidized species leaching and in a less probable way for sulfurs.

Agradecimientos

El presente informe de memoria está dedicado a quienes han sido importantes en mi formación valórica, profesional y vida personal: a Dios, quién hace todo lo bueno en mí, a mis Padres cuyo esfuerzo y compromiso permiten que haya llegado a estas instancias, a Karla por su incondicional apoyo durante toda mi vida, a mis amigos Jaime, Javier y miembros de la manada con quienes compartí a diario mi vida universitaria. A todos agradezco profundamente su apoyo, sin duda son parte fundamental de este logro.



Índice

1. Introducción y objetivos	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	2
1.2.1 Objetivo general.....	2
1.2.2 Objetivos Específicos	2
2. Antecedentes y estado del arte.....	3
2.1 Generalidades del proceso de lixiviación	3
2.1.1 Aspectos generales.....	3
2.1.2 Método de lixiviación	3
2.1.3 Ácidos orgánicos.....	4
2.1.4 Ácidos con potencial utilización como agentes lixiviantes	9
2.2 Propiedades de los ácidos orgánicos relevantes en el proceso de lixiviación	12
2.2.1 Propiedades ácidas.....	12
2.2.2 Capacidad de formar puentes de hidrógeno.....	12
2.2.3 Capacidad de formar complejos estables con iones metálicos en solución.....	13
2.3 Mecanismos de disolución presentes en la lixiviación con ácidos orgánicos.....	14
2.3.1 Protonación ácida.....	14
2.3.2 Formación de complejos estables	15
2.3.3 Mecanismos de disolución electroquímica	17
2.4 Lixiviación con ácidos orgánicos	18
2.4.1 Lixiviación de minerales oxidados con ácidos orgánicos.....	19
2.4.2 Lixiviación de concentrados con ácidos orgánicos.....	28
2.4.3 Lixiviación de escorias de fundición con ácidos orgánicos.....	32
2.5 Influencia de los parámetros en la lixiviación de materiales con ácidos orgánicos.	50

2.5.1 Material lixiviado.....	50
2.7.2 pH de Operación	51
2.5.3 Concentración de ácido.....	53
2.5.4 Temperatura.	55
2.5.5 Aditivos utilizados	57
2.5.6 Razón L/S	58
2.5.7 Granulometría	58
2.5.8 Tiempo de lixiviación	59
2.6 Impacto de la utilización de ácidos orgánicos en el proceso industrial.	61
2.6.1 Ácidos orgánicos y lixiviación	61
2.6.2 Ácidos orgánicos y extracción por solventes.....	62
2.6.3 Ácidos orgánicos y electro-obtención.....	64
2.6.4 Ácidos orgánicos y corrosión de equipos	64
2.6.5 Ácidos orgánicos: disponibilidad y precio.....	66
2.7 Ácidos orgánicos y medioambiente.....	67
2.8 Comparación con procesos de lixiviación convencional	68
3. Análisis del estado del arte y propuesta exploratoria	70
3.1 Análisis del desempeño de ácidos orgánicos en la extracción de elementos de valor....	70
3.2 Flowsheet: Lixiviación de minerales de cobre con ácidos orgánicos	73
3.2.1 Conminución: Chancado Primario.....	73
3.2.2 Clasificación y transporte	74
3.2.3 Conminución: Chancado secundario – terciario.....	75
3.2.4 Aglomeración y curado.....	75
3.2.5 Lixiviación	76
3.2.6 Primera etapa de extracción por solventes.....	77
3.2.7 Re-extracción	78

3.2.8 Segunda etapa de extracción por solventes.....	78
3.2.9 Alternativa a la electroobtención	82
4. Conclusiones y recomendaciones	83
4.1 Conclusiones.....	83
4.2 Recomendaciones	84
Referencias.....	86
Anexos	92



Índice de Tablas.

Tabla 1 Comparación de los diferentes métodos de lixiviación. Fuente:[4].....	4
Tabla 2 Características de ácidos carboxílicos con potencial lixivante.....	9
Tabla 3 Constante de acidez en términos del pK_a de los ácidos carboxílicos más relevantes en el estudio de la lixiviación. Fuente: [10], [12]	12
Tabla 4 Propiedades físicas relevantes de los ácidos carboxílicos con potencial como agente lixivante. Fuente:[12]	13
Tabla 5 Mecanismos de disolución que se presentan con la utilización de los ácidos orgánicos más efectivos en la disolución de especies minerales. Fuente: [13]–[17].....	14
Tabla 6 Reacciones genéricas de formación de complejos metálicos para diferentes ácidos orgánicos.	16
Tabla 7 Resumen de la velocidad de disolución de los principales minerales oxidados de cobre a 25°C y en medio ácido sulfúrico diluido. Fuente: [4]	19
Tabla 8 Resumen de las reacciones químicas producidas entre óxidos y diferentes ácidos orgánicos reportados en la literatura.	27
Tabla 9 Porcentaje de las fases minerales presentes en muestras del concentrado colectivo obtenidas en la compañía Minera Doña Inés de Collahuasi. Fuente: [36].....	28
Tabla 10 Composición Mineralógica de los concentrados de cobre relativo a las fases sulfuradas presentes expresados en porcentaje volumétrico.	28
Tabla 11 Resumen de condiciones de lixiviación necesarias para sulfuros comunes. Fuente: [4]	29
Tabla 12 Composición química de escorias de fundición de cobre procedentes de vertederos abandonados en la Región de Atacama - Chile utilizando técnicas DRX y FRX. Fuente:[41]	32
Tabla 13 Disolución de hematita sintética utilizando soluciones de ácido cítrico, EDTA y ácido ascórbico en diferentes proporciones. Condiciones de Lixiviación: 353 ±2 K , pH = 2.8, t = 6 h , ambiente inerte (N ₂). (SD= Sin Disolución ,DC = Disolución Completa). Fuente: [43].....	34
Tabla 14 Extracción de hierro a partir de cenizas de alto horno usando distintos ácidos carboxílicos concentración 1 M. Fuente:[21].....	38
Tabla 15 Contenido de cobre en PLS , luego de la lixiviación de escoria de plomo rica en cobre, Condiciones: [CH ₃ COOH] = 5 M , t = 30 min , L/S = 10 , Fuente: [24].....	39

Tabla 16 Eficiencia de disolución de hierro a partir de magnetita sintética en mezclas de ácido cítrico , EDTA y ácido ascórbico en diferentes proporciones Condiciones de Lixiviación: 353 ±2 K , pH = 2.8, ambiente inerte (N₂). (SD= Sin Disolución , DC = Disolución Completa < 15 min). Fuente. [43] 42

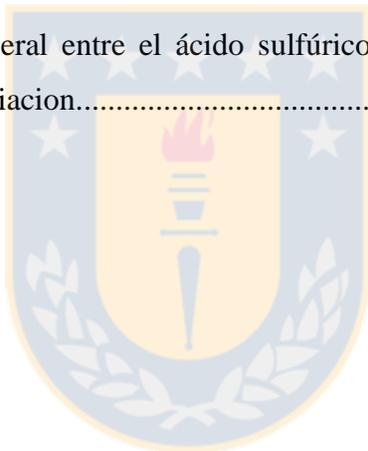
Tabla 17 Resumen de las principales reacciones químicas de especies minerales con ácidos orgánicos 49

Tabla 18 Resumen de los aspectos cinéticos presentes en la lixiviación de especies minerales con ácidos orgánicos. 49

Tabla 19 Extracción de zinc e hierro utilizando una variedad de ácidos carboxílicos a 1M. Referencia [21] 51

Tabla 20 Variación de la extracción de metales desde especies minerales con la temperatura. 56

Tabla 21 Comparación general entre el ácido sulfúrico y los ácidos orgánicos en aspectos relevantes para el proceso de lixiviación..... 68



Índice de Figura

Figura 1 Representación estructural del grupo carbonilo.	4
Figura 2 Representación de la estructura molecular de un ácido carboxílico	5
Figura 3 Comparación entre la disociación de diferentes especies orgánicas e inorgánicas.	5
Figura 4 Formación de dímeros de ácido acético. Fuente:[5]	6
Figura 5 Reacción entre ácidos carboxílicos e hidróxido de sodio. Fuente:[6].....	6
Figura 6 Diferencia en la estabilización de la carga negativa en un ion alcóxido y un ion carboxilato. Fuente:[6]	7
Figura 7 Efecto de la posición e inclusión de grupos sustitutivos dentro de estructura del ácido orgánico en la disociación Ácida. Fuente:[6].....	8
Figura 8 Variación de a) Concentración de sacarosa y biomasa b) Concentración de ácidos orgánicos y pH en función del tiempo en presencia de A. Níger en cultivo durante 40 días. Fuente:[8]	10
Figura 9 Eficiencia de extracción de metales pesados desde lodos rojos en diferentes condiciones de densidad de pulpa a) en presencia de A. Níger b) en ausencia de A. Níger. Fuente:[8]	11
Figura 10 Efecto de la temperatura en la lixiviación de malaquita. Condiciones de operación $[C_6H_8O_7] = 0.5 \text{ M}$, $S/L = 1:20 \text{ g/mL}$, $t = 30 \text{ min}$, 400 rpm. Fuente [31].....	21
Figura 11 Efecto de la velocidad de agitación y granulometría en la eficiencia de extracción de cobre desde malaquita. Condiciones de Operación: a) $[C_6H_8O_7] = 0.5 \text{ M}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $S/L = 20 \text{ ml/g}$, $t = 30 \text{ min}$; b) $[C_6H_8O_7] = 0.5 \text{ M}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $L/S = 10 \text{ ml/g}$, $t = 30 \text{ min}$, 400 rpm. Fuente:[31].....	22
Figura 12 Efecto de la temperatura en la disolución de óxido de cobre en solución de ácido cítrico. Condiciones de Operación: $[C_6H_8O_7] = 0.5 \text{ M}$, $L/S = 40 \text{ ml/g}$, 400 rpm. Fuente:[14].....	23
Figura 13 Efecto de la concentración de citrato de sodio y el tiempo de lixiviación en la recuperación de cobre desde mata de plomo tostada a 600°C . Condiciones de operación : a) $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, $L/S = 10 \text{ ml/g}$, 200 rpm b) $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$, $L/S = 10 \text{ ml/g}$, 200 rpm. Fuente: [17]	24
Figura 14 Efecto de la concentración y el pH en la eficiencia de extracción de cobre desde crisocola. Condiciones de operación: 335 rpm, $t = 3 \text{ horas}$, granulometría = 95% - #10 , $L/S = 2$. Elaboración propia. Fuente:[33].....	25

Figura 15 Eficiencia de lixiviación de plomo a partir de mata de plomo sometidas a diferentes temperaturas de tostación. Condiciones de Operación: L/S = 10 ml/g , T = 25°C , t= 60 min , [Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇] = 1 M. Fuente: [17]	26
Figura 16 Efecto del tiempo de lixiviación en la recuperación de Cu, Ni , Co y Fe , desde escoria de cobre. Condiciones operacionales: 10 wt % , [C ₆ H ₈ O ₇] = 2 N , T= 308 K , t = 15 h , 100% < 45 μm. Fuente: [40]	30
Figura 17 Efecto de la temperatura en la recuperación de Cu, Ni, Co y Fe , desde escoria de cobre. Condiciones operacionales: 10% wt , [C ₆ H ₈ O ₇] = 2 N , 120 rpm , t = 15h.	31
Figura 18 Decrecimiento de la concentración de ácido ascórbico en presencia de oxígeno durante la disolución de α-Fe ₂ O ₃ en presencia de ácido cítrico 11mM y EDTA 44mM a 318K. Fuente : [43]	35
Figura 19 Efecto de la temperatura en la disolución de hematita. Condiciones: [Fe ₂ O ₃] = 0.0187 M , [H ₂ C ₂ O ₄] = 0.19 M , pH = 2.5 . Fuente : [46].....	37
Figura 20 Distribución de acetatos y cationes de cobre en función del pH a 25°C (Determinado con Software Medusa).....	41
Figura 21 Diagrama E-pH del sistema Cu - H ₂ O a 25°C. [Cu ⁺²] = 10 ⁻¹ M (Determinado con FactSage).....	41
Figura 22 Extracción de zinc desde cenizas de alto horno utilizando varios ácidos carboxílicos 1M	43
Figura 23 Distribución de oxalatos de zinc en función del pH (en función del pH a 25°C (Determinado con Software Medusa)	44
Figura 24 Distribución de citratos de zinc en función del pH a 25°C (Determinado con Software Medusa).....	45
Figura 25 Disolución de ZnO en ausencia de ácido cítrico. Condiciones de operación: L/S = 50 ml/g , 350 rpm. Fuente: [13].	45
Figura 26 Efecto de la velocidad de agitación en la eficiencia de lixiviación de zinc. Condiciones: [C ₆ H ₈ O ₇]= 0.05M , T= 25°C , L/S = 50 ml/g	46
Figura 27 a) Efecto de la granulometría en la lixiviación de MgO. Condiciones [C ₆ H ₈ O ₇] = 1 M, 600 rpm , 23°C μm b) Efecto de la temperatura en la lixiviación de magnesita. Condiciones: [C ₆ H ₈ O ₇] = 1 M, 600 rpm , 855 μm.	47
Figura 28 Efecto de la concentración de ácido cítrico en la lixiviación de magnesita , T = 23°C , 600 rpm , 855μm. Fuente:[18].....	48

Figura 29 Distribución de especies de acetato en función del pH a 25°C (Determinados con Software Medusa)	52
Figura 30 Distribución de especies de citrato en función del pH a 25°C (Determinado con software Medusa)	52
Figura 31 Distribución de especies oxalato en función del pH a 25°C (Determinado con Software Medusa)	53
Figura 32 Influencia de la concentración de ácido acético en el porcentaje de disociación. Fuente:[34]	53
Figura 33 Comparación de la distribución de complejos de cobre entre sistemas con diferente concentración de acetato en medio acuoso. (Determinado con Software MEDUSA).....	54
Figura 34 Constante de disociación en términos del pKa del ácido cítrico en función de la temperatura. Fuente:[32]	55
Figura 35 Lixiviación de óxido cúprico de cobre en medio ácido cítrico a 80°C, [Ac] = 0.5 M , L/S = 40 ml/g , 400 rpm. Fuente:[14]	56
Figura 36 Efecto de la razón S/L en la extracción de metales desde materiales sometidos a lixiviación. a) CuSO ₄ , Condiciones de operación: T = 25°C, t = 60 min, [Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇] = 1M ; b) ZnO , Condiciones de operación: T = 25°C, t = 24 h , [C ₃ H ₄ O ₂] = 1M	58
Figura 37 Lixiviación de tenorita utilizando ácido cítrico. Condiciones de Operación: [C ₆ H ₈ O ₇] = 0.5 M , L/S = 40 ml/g , 400 rpm. , T = 40°C. Fuente:[14]	59
Figura 38 influencia de la ganga en la disolución de especies contenedoras de cobre. Fuente: [64]	62
Figura 39 Efecto de la razón O/A en la extracción de metales en medio cítrico, Extractante D2EHPA , pH = 2.5. Fuente:[65].....	63
Figura 40 Curva de Polarización de acero en presencia de ácido sulfúrico 0.5 M y cantidades variables de ácido benzoico. Fuente: [68].....	66
Figura 41 Producción mundial de ácidos carboxílicos y comparación con la demanda de ácido sulfúrico utilizada en los procesos de obtencion de cobre a nivel mundial. Fuente: [70], [71]	67
Figura 42 Esquema General de equipos utilizados en chancado en función de la capacidad y dureza del material	73
Figura 43 Distribución de citratos de cobre en medio acuoso.(Determinado con Software MEDUSA).....	76

Figura 44 Diagrama de especiación de cobre en medio cítrico y acético. (Determinado con Software MEDUSA) 77

Figura 45 Distribución de especies de cobre en medio citrato en función del pH. (Determinado con MEDUSA)..... 79

Figura 46 Distribución de especies citrato en función del pH. (Determinado con MEDUSA)79

Figura 47 Flowsheet Propuesto para la obtención de cobre a través de un proceso hidrometalurgico que utiliza reactivos orgánicos. Fuente: Elaboración Propia..... 81

Figura 48 Flowsheet de refinación para obtención de CuO a partir de citratos metálicos, proceso alternativo a la electroobtencion. Fuente: Elaboración propia. 82



1. Introducción y objetivos

1.1 Introducción

Los metales juegan un papel importante en el desarrollo industrial, el cual ha experimentado notables cambios en las últimas décadas. Nuevas rutas de extracción de metales y el reciclaje de los mismos, son investigados continuamente con la finalidad de disminuir costos y reducir la contaminación ambiental asociada a las diferentes líneas productivas.

En la industria hidrometalúrgica son utilizados reactivos minerales como: HCl, H₂SO₄ y HNO₃ de forma frecuente como reactivos de lixiviación, siendo el ácido sulfúrico el agente lixivante preferido [1]. Sin embargo, los ácidos inorgánicos causan considerables daños ambientales y pueden disolver impurezas no deseadas.

Los ácidos orgánicos han sido estudiados escasamente y no se usan como insumos principales en los procesos metalúrgicos, sin embargo, se presentan como interesantes opciones debido a su facilidad de biodegradación, posibilidad de ser sintetizados por organismos biológicos y la gran capacidad de formar complejos estables con las diferentes especies metálicas presentes en las soluciones.

Si bien los ácidos orgánicos tienen una difícil camino en su utilización como reactivos principales de lixiviación, debido a la alta eficiencia alcanza por los ácidos inorgánicos y a la escasa información disponible, se presentan como alternativas atractivas, por los buenos resultados alcanzados en la disolución de varias especies minerales, la economía aparentemente menos costosa que involucra su utilización y los menores efectos que producen sobre medio ambiente, sobre todo con normativas ambientales cada vez más restrictivas que exigen de la industria procesos con menor impacto ambiental e integrados con las comunidades.

Actualmente hay una sostenida caída en la producción de cátodos SX – EW , atribuidas a la caída del precio del commodity, los costos asociados a los insumos, el agotamiento de los recursos y la menor ley de los mismos, que sitúan a la hidrometalurgia en una compleja situación [2]. Ante el escenario anterior un quiebre tecnológico es lo único que puede enfrentar el declive de esta operación unitaria. En este sentido, el aprovechamiento de las actuales instalaciones y remplazo de los insumos, es una posible alternativa en la evolución y economía de los procesos, involucrando los mínimos costos de capital posibles. Los ácidos orgánicos poseen interesantes propiedades que los convierten en potenciales agentes lixiviantes, y si bien, no pueden ser aplicados a todos los minerales debido a las limitaciones asociadas a su química, se presentan como una alternativa a considerar en el futuro.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Evaluar los aspectos técnicos de la utilización de ácidos carboxílicos como agentes lixiviantes, indicando las principales características químicas y operacionales relevantes para su uso en los procesos hidrometalúrgicos de concentrados, escorias y óxidos de cobre, en el contexto de su integración con la totalidad de la línea productiva.

1.2.2 Objetivos específicos

1. Revisar la bibliografía disponible relacionada con la disolución de especies minerales usando ácidos orgánicos.
2. Identificar los aspectos operacionales relevantes en el proceso de lixiviación cuando los ácidos carboxílicos cítrico y acético se utilizan como insumos.
3. Extrapolar los resultados presentes en la literatura a materiales contenedores de cobre habituales en nuestro país.
4. Analizar los aspectos químicos de la lixiviación de minerales con ácidos orgánicos detallando los aspectos críticos en el proceso de lixiviación.
5. Analizar el impacto que tiene la utilización de ácidos carboxílicos en la lixiviación sobre la totalidad de la línea productiva.
6. Elaborar propuestas que permitan el tratamiento de escorias de fundición, concentrados y óxidos de cobre en función de aspectos técnicos y económicos recopilados.

2. Antecedentes y estado del arte

2.1 Generalidades del proceso de lixiviación

La lixiviación es la primera operación unitaria dentro de la línea de procesamiento hidrometalúrgica y consiste en la disolución selectiva de metales utilizando una solución acuosa. Corresponde a un proceso fisicoquímico en que intervienen agentes lixiviantes sobre el mineral y siempre que sea necesario, agentes externos que actúan como reductores u oxidantes. Estos reactivos actúan diluyendo los metales, los cuales quedan contenidos en la solución acuosa, siendo recuperados con posterioridad. Las reacciones presentes en hidrometalurgia son heterogéneas y en lixiviación involucran interfase sólido-líquido [3].

2.1.1 Aspectos generales

Los yacimientos primarios sometidos por tiempos geológicos a intensas transformaciones debido a fenómenos meteorológicos en la superficie y a condiciones de alta presión – temperatura en las profundidades, ha ocasionado el cambio de los mismos, induciendo la formación de nuevas especies minerales.

Especies primarias como la calcopirita, sometidas a las condiciones del ambiente, reaccionan con oxígeno y el agua para producir sulfatos cúpricos y ferrosos que a su vez reaccionan con la mineralización primaria existente, transformándose en zonas de enriquecimiento secundario [3], [4]. La calcosina y covelina presentes en las zonas de enriquecimiento secundario, debido a la motorización y acción catalítica de bacterias se transformaron en minerales oxidados de cobre [3], los cuales son los materiales que presentan menor dificultad para su lixiviación.

2.1.2 Método de lixiviación

La elección del método de lixiviación se realiza en función de los menores costos de inversión y operación. En todos los casos incluye el ataque químico de agentes lixiviantes y solo cuando se requiere mejoras en el rendimiento cinético se aplican condiciones de agitación, temperatura y presión. Sin embargo, el factor tiempo determina finalmente el método de lixiviación adecuado. El valor económico del metal a recuperar, los costos de explotación y transporte, la molienda requerida y la

facilidad de disolución, son los aspectos más relevantes en la elección del método. La *Tabla 1* muestra las principales diferencias entre los distintos métodos de lixiviación.

Tabla 1 Comparación de los diferentes métodos de lixiviación. Fuente:[4]

<u>Parámetro</u>	<u>Método de Lixiviación</u>		
	Botaderos	Pilas	Agitación
Ley del mineral	Muy baja	Bajas a Medias	Altas
Tonelaje tratado	Grandes tonelajes	Grandes a pequeños	Limitada por molienda
Inversión de Capital	Menores	Medianas	Altas
Granulometría	ROM	Chancado hasta muy fino	Molienda fina en húmedo
Recuperaciones	40 – 60 %	70 – 85 %	80 – 95%
Tiempo de tratamiento	Al menos 1 año	Al menos un mes	1 – 2 semanas

2.1.3 Ácidos orgánicos

Los ácidos carboxílicos se caracterizan por la presencia del grupo carbonilo en su estructura, esto le confiere características de molécula polar. El átomo de carbono presente en este grupo tiene una carga neta positiva debido a la elevada electronegatividad que presenta el átomo de oxígeno adyacente, es decir, la densidad electrónica de los componentes de los enlaces σ y π están desplazados hacia el oxígeno, produciendo una geometría plana de la molécula. Esta característica es compartida por fenoles y alcoholes, confiriéndoles en mayor o menor medida características ácidas a estos compuestos [5].

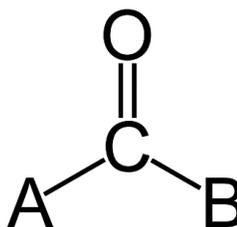


Figura 1 Representación estructural del grupo carbonilo.

A diferencia de los alcoholes y fenoles, los ácidos carboxílicos poseen un elemento adicional de carácter electronegativo en su estructura. El oxígeno presente, induce mayor polaridad al enlace O–H, distinguiéndolo de los alcoholes, y una base conjugada más estable en solución acuosa, a diferencia de los fenoles.

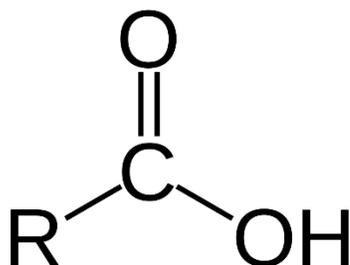


Figura 2 Representación de la estructura molecular de un ácido carboxílico

Por lo mencionado con anterioridad, los ácidos carboxílicos tienen un mayor carácter ácido en comparación con otros compuestos orgánicos, aunque mucho más débiles que los ácidos minerales, debido a que su disociación en medio acuoso es parcial. La **Figura 3** compara, a modo de ejemplo, las constantes de acidez en términos del pK_a de diferentes compuestos orgánicos. Como se observa, el ácido carboxílico es mucho más ácido que cualquier otro compuesto orgánico, aunque mucho más débil que los ácidos minerales.

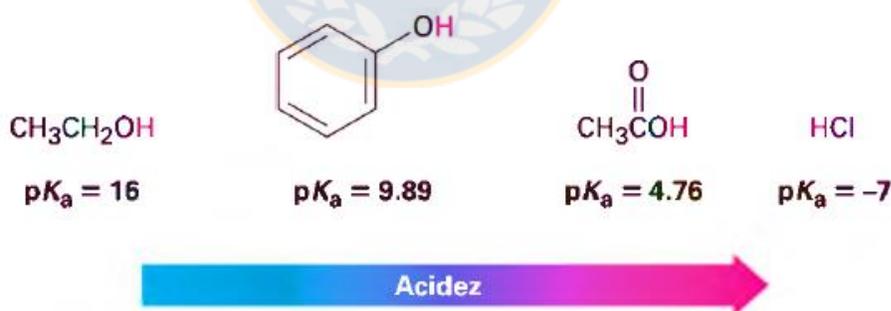


Figura 3 Comparación entre la disociación de diferentes especies orgánicas e inorgánicas.

Polaridad de los enlaces: Los enlaces presentes en el extremo de los ácidos carboxílicos son polares, por lo tanto, son capaces de establecer puentes de hidrogeno entre sí y con el agua, encontrándose con relativa facilidad en la forma de dímeros, tal como expone la **Figura 4**. Estas interacciones con el medio, especialmente referidas a los puentes de hidrógeno, hace que tengan

mayores puntos de ebullición. En lo que se refiere a la solubilidad, los ácidos carboxílicos con más de seis carbonos presentes en el radical de su estructura, solo son ligeramente solubles en agua.

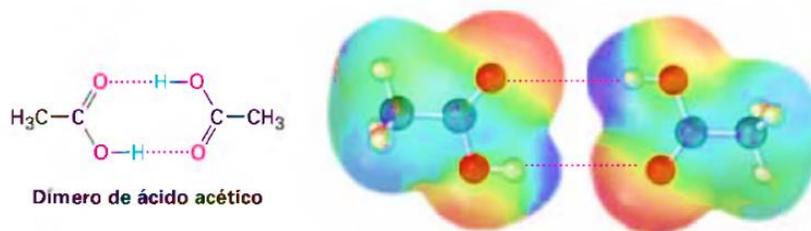


Figura 4 Formación de dímeros de ácido acético. Fuente:[5]

Propiedades ácidas: Se denotan principalmente en las reacciones de neutralización que se producen cuando los ácidos orgánicos interactúan con bases fuertes produciendo sales metálicas de carboxilato. Dicha propiedad es utilizada en la extracción, purificación y re-acidificación de la sal de ácido para mejorar la calidad del ácido carboxílico[6].

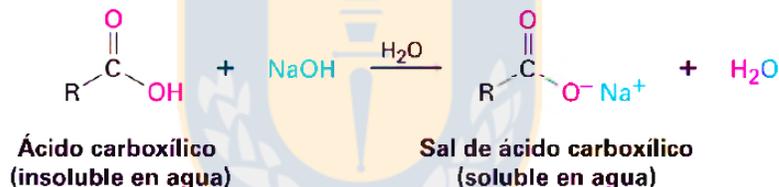


Figura 5 Reacción entre ácidos carboxílicos e hidróxido de sodio. Fuente:[6]

Por otro lado, y como fue mencionado con anterioridad, los ácidos orgánicos se disocian ligeramente en disoluciones acuosas diluidas formando hidronio y aniones carboxilato RCO_2^- . En la **Figura 6** se compara la estabilización de las bases conjugadas de un alcohol y un ácido orgánico respectivamente, la carga negativa del ácido carboxílico está deslocalizada sobre dos átomos de oxígeno equivalentes. Es decir que el ion carboxilato es un híbrido de resonancia lo que confiere mayor reactividad.

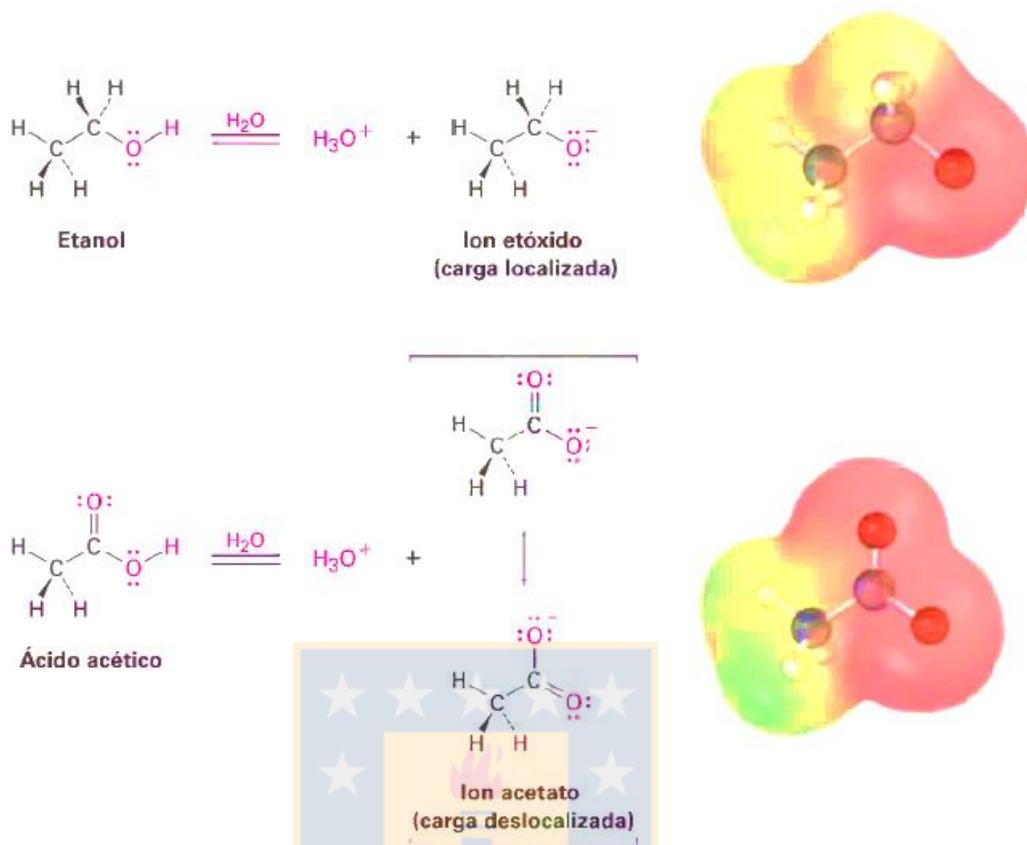


Figura 6 Diferencia en la estabilización de la carga negativa en un ion alcóxido y un ion carboxilato. Fuente:[6]

La evidencia experimental de la estructura resonante presente en los ácidos orgánicos se obtiene midiendo las uniones carbono-oxígeno en el grupo funcional, usualmente por cristalografía de rayos X. Para una unión simple, la longitud del enlace C–O es de 120 pm, la unión doble C=O tiene una medida de 134 pm, sin embargo la longitud de la unión entre oxígenos y carbono en el carboxilato es de 127 pm, intermedia entre las medidas anteriores, es decir, la carga se estabiliza por resonancia [6].

Efecto de los sustituyentes: El grado de disociación del ácido carboxílico depende de la estabilidad de la base conjugada en solución, de este modo cualquier componente que estabilice al anión carboxilato desplazará el equilibrio hacia el incremento de aniones orgánicos en el medio, lo que resulta en una mayor acidez del sistema. La **Figura 7** muestra que la introducción de átomos electronegativos junto con la posición de los mismos en la estructura molecular, influyen en la acidez de estos compuestos. La inclusión de átomos más electronegativos genera mayor polaridad en el carbono del grupo carbonilo, además cuando estos se ubican en las proximidades del núcleo de

reactividad del ácido, produce aún mayor estabilización de la base conjugada aumentando el pH del medio.

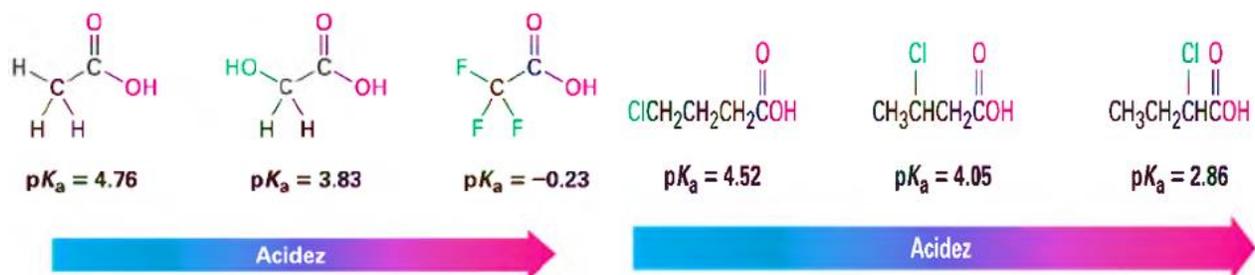


Figura 7 Efecto de la posición e inclusión de grupos sustituyentes dentro de estructura del ácido orgánico en la disociación Ácida. Fuente:[6]



2.1.4 Ácidos con potencial utilización como agentes lixiviantes

Los ácidos carboxílicos son las únicas especies orgánicas con potencial para ser usado en lixiviación debido a sus propiedades. En la actualidad son utilizados en el área alimenticia, farmacológica y textil. Las principales aplicaciones y métodos comunes de síntesis de estos reactivos se presentan en la *Tabla 2*.

Tabla 2 Características de ácidos carboxílicos con potencial lixivante.

	Ácido cítrico	Ácido oxálico	Ácido acético
Estructura	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HOOC-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{HOOC} - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{C} - \text{COOH}$
Uso principal	<ul style="list-style-type: none"> -Antioxidante. -Aditivo de alimentos y fármacos. 	<ul style="list-style-type: none"> -Blanqueado de textiles. -Agente fijante de tinturas. -Eliminación de óxidos y pulido de mármol. -Productos anti sarro. 	<ul style="list-style-type: none"> -Médicos. -Agente acidificante. -Preservación de tejidos. -Bebidas alcohólicas
Forma Comercial	-Sólido translucido blanco granular.	-Sólido cristalino incoloro.	-Líquido incoloro.
Proceso de Obtención	<ul style="list-style-type: none"> -Fermentación de material biológico. -Asperillus Níger como organismo productor. 	<ul style="list-style-type: none"> -Oxidación de carbohidratos (almidón). -A partir de monóxido de carbono e hidróxido de sodio. 	<ul style="list-style-type: none"> -Oxidación de alcoholes producto de la fermentación en contacto con oxígeno y bacterias.
Toxicidad	Baja	Moderada	Alta

Los ácidos orgánicos pueden obtenerse como producto de la actividad metabólica de microorganismos, algunos de ellos capaces de sintetizar varios ácidos orgánicos de forma simultánea. Especies como la *B. Megaterium*, *B. Circulans* y *A. Níger* son capaces de producir estos ácidos, sin embargo de los organismos anteriores el hongo *A. Níger* tiene mayor proyección en la recuperación de metales desde materiales no contenedores de hierro [7]–[9].

Según muestra la **Figura 8 a)**, el hongo *A. Níger* requiere de un medio nutriente que estimule su proliferación, el aumento de sacarosa en el medio, se relaciona de forma directa una mayor excreción de ácidos carboxílicos. Según muestra la gráfica, la concentración de sacarosa en el medio disminuye a medida que es consumida por los hongos, produciendo así, el aumento en la biomasa medida [7], [9].

Por otro lado, en la parte **b)** de la **Figura 8**, se observa que el principal agente lixiviante producto del metabolismo del hongo *A.Niger* es el ácido cítrico, aunque también es capaz de excretar ácido glucónico y oxálico, esto tiene como consecuencia la inclusión de múltiples mecanismos de disolución de las especies minerales. En resumen, la existencia de un medio nutriente es relevante para la sobrevivencia de los organismos biológicos y las concentraciones de ácido obtenido están directamente relacionadas con el contenido de sacarosa en el medio de cultivo.

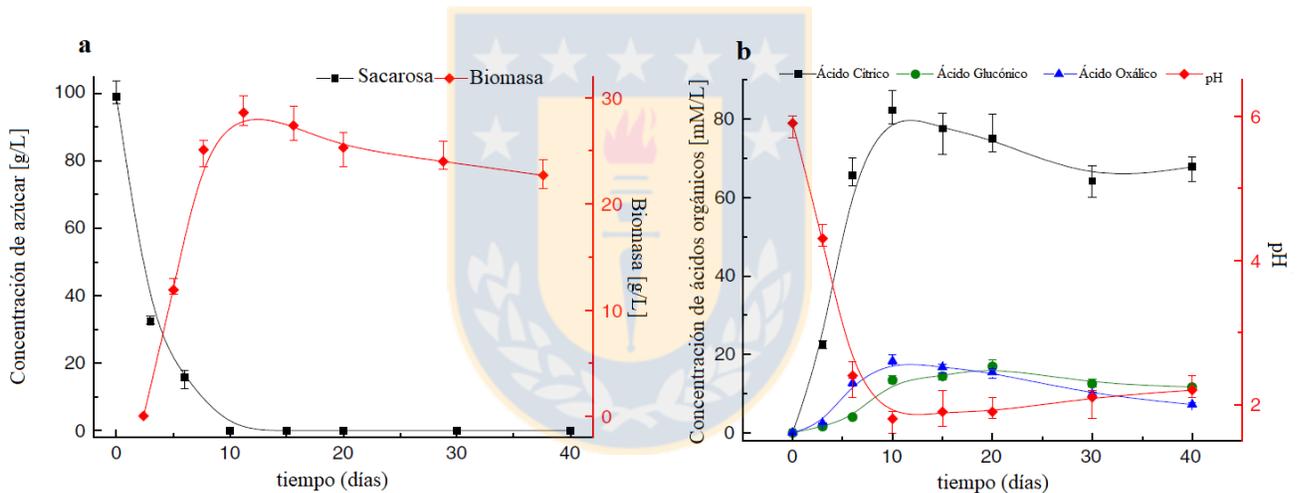


Figura 8 Variación de **a)** Concentración de sacarosa y biomasa **b)** Concentración de ácidos orgánicos y pH en función del tiempo en presencia de *A. Níger* en cultivo durante 40 días. Fuente:[8]

La utilización de organismos biológicos puede producir pérdidas de recuperación debido a la bioadsorción y bioacumulación de metales de forma variable durante el proceso de lixiviación en el caso de la *A. Níger* [9].

La **Figura 9** muestra que la eficiencia de lixiviación de Pb, Cu y Cr en presencia del hongo es menor que la extracción alcanzada en medio ácido cítrico en ausencia del organismo biológico bajo las mismas condiciones operacionales, lo que se atribuye a una adsorción fúngica preferencial por algunos metales. Otra información relevante en la figura es que aumentos en la proporción de sólidos influyen negativamente sobre la eficiencia de lixiviación de todos los metales, sin embargo, los

estudios que miden la biomasa de *A. Níger* [7]–[9] fueron realizados en medios muy agresivos y básicos, lo que dista de las condiciones usuales de lixiviación.

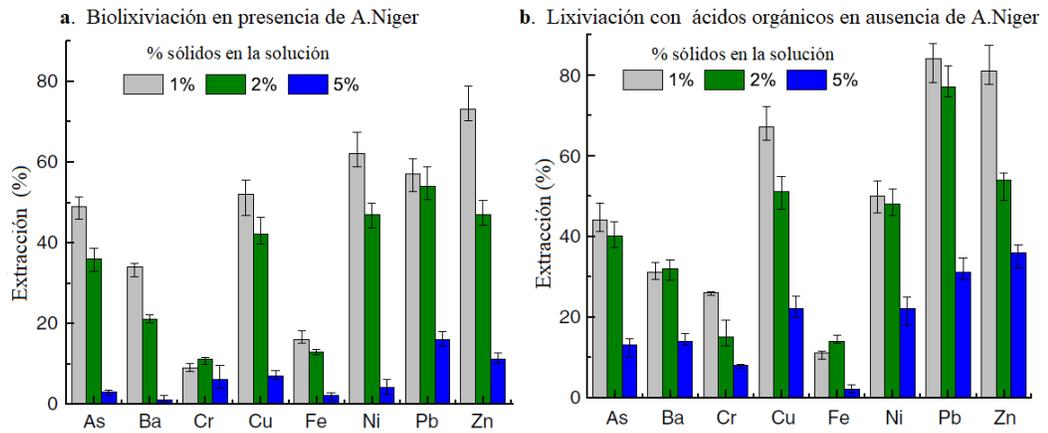


Figura 9 Eficiencia de extracción de metales pesados desde lodos rojos en diferentes condiciones de densidad de pulpa a) en presencia de *A. Níger* b) en ausencia de *A. Níger*. Fuente:[8]



2.2 Propiedades de los ácidos orgánicos relevantes en el proceso de lixiviación

Debido a sus propiedades, los ácidos carboxílicos tienen un interesante potencial de aplicación en los procesos de lixiviación. Esto se debe a las propiedades físicas y químicas que provienen de la configuración de los átomos en la estructura molecular de ácidos carboxílicos, que la diferencia del resto de las sustancias orgánicas. Las propiedades físicas y químicas más significantes para el proceso de lixiviación son las siguientes:

2.2.1 Propiedades ácidas

Los ácidos carboxílicos son ácidos débiles, se ionizan parcialmente en agua y dentro de la gran variedad de compuestos orgánicos son los únicos que poseen propiedades ácidas relevantes [5]. La acidez de los ácidos carboxílicos se basa en la mayor polaridad que presenta el enlace O–H en el centro de reactividad de la molécula y a la estabilización por resonancia del anión carboxilato luego de la ionización o neutralización del ácido. La acidez relativa de los ácidos carboxílicos más estudiados a nivel laboratorio como agentes lixiviantes, expresada en términos del pK_a , se detallan en la **Tabla 3** [6], [9]–[11]:

Tabla 3 Constante de acidez en términos del pK_a de los ácidos carboxílicos más relevantes en el estudio de la lixiviación. Fuente: [10], [12]

Ácido Carboxílico y Estructura Molecular	pK_1	pK_2	pK_3
Acético	4,757	-	-
Cítrico	3,128	4,761	6,396
Oxálico	1,271	4,266	-
Glucónico	3.83	-	-
Láctico	3.86	-	-

2.2.2 Capacidad de formar puentes de hidrógeno

Es una de las propiedades físicas más relevantes de los ácidos carboxílicos. Se relaciona con el grado de solubilidad y el punto de ebullición de estas sustancias, los cuales son más altos en

comparación con otros compuestos de pesos moleculares similares. Tanto el punto de ebullición como la solubilidad de los agentes lixiviantes son fundamentales para fijar las condiciones de operación en los procesos de lixiviación. Los puntos de ebullición y la solubilidad de los ácidos orgánicos más relevantes para efectos del estudio de la recuperación de iones metálicos desde soluciones acuosas se exponen en la **Tabla 4**:

Tabla 4 Propiedades físicas relevantes de los ácidos carboxílicos con potencial como agente lixivante. Fuente: [12]

Nombre del ácido carboxílico	Apariencia y estado de agregación (temperatura ambiente)	Punto de Ebullición °C (1 atm)	Densidad $\frac{g}{cm^3}$	Solubilidad en Agua (20°C) $\frac{g}{L H_2O}$
Acético	Líquido, de color claro	118	1.05	Miscible en agua.
Cítrico	Sólido, polvo blanco y cristalino .	310	1.54	1320
Oxálico	Sólido, color blanco.	365	1.90	90

En los ácidos carboxílicos, al igual que en otra clase de compuestos orgánicos el punto de ebullición aumenta con el peso molecular y la solubilidad depende principalmente de la proporción de hidrocarburo no polar presente en las moléculas. Los ácidos carboxílicos pueden establecer puentes de hidrogeno entre sí dando lugar a la formación de un dímero, lo cual es relevante y debe ser considerado en de la dosificación de los reactivos.

2.2.3 Capacidad de formar complejos estables con iones metálicos en solución

Una vez que los agentes lixiviantes logran disolver el mineral desde la matriz, los metales pasan a la solución acuosa en forma de iones. El campo de estabilidad de los complejos formados depende fuertemente de las condiciones del medio acuoso (potencial de oxidación, acidez, especies presentes y temperatura). Conocer las especies predominantes es fundamental para definir los parámetros de extracción y el diseño general del proceso.

Los ácidos carboxílico forman gran cantidad de complejos con los metales en solución y generan múltiples moléculas, dando origen a una distribución de especies organometálicas en el medio acuoso.

2.3 Mecanismos de disolución presentes en la lixiviación con ácidos orgánicos

Los mecanismos de extracción de metales desde la matriz, varían con el ácido utilizado y las especies minerales presentes. Dependiendo de la valencia de los metales y las características de la mena, la extracción de los iones metálicos puede ser más compleja e incluir varios mecanismos. La **Tabla 5** muestra los mecanismos de disolución asociados a la acción de los ácidos orgánicos cuando son utilizados como agentes lixiviantes, estos mecanismos pueden clasificarse de la forma siguiente :

- Protonación ácida: Los protones producto de la disociación del ácido carboxílico permiten la disolución de especies. Usualmente está presente en todos los ácidos orgánicos en mayor o menor grado, por lo que se considera implícito dentro de los mecanismos presentes. Corresponde a un proceso de disolución química.

-Formación de complejos estables: Los carboxilatos disociados forman complejos estables con los cationes en solución, lo que impulsa mayor disociación del ácido orgánico.

-Mecanismos de disolución electroquímica: Los carboxilatos reaccionan intercambiando electrones con componentes de la suspensión.

Tabla 5 Mecanismos de disolución que se presentan con la utilización de los ácidos orgánicos más efectivos en la disolución de especies minerales. Fuente: [13]–[17]

Ácido Carboxílico	Mecanismos de disolución
Ácido cítrico	Formación de complejos.
Ácido oxálico	Mecanismos reductores
Ácido acético	Mecanismos oxidantes Formación de complejos

2.3.1 Protonación ácida

Si bien la disociación de los diferentes ácidos orgánicos en medio acuoso es pequeña, el rol de los protones es fundamental en la disolución de diferentes especies minerales, ya que inician el proceso de lixiviación. La disociación del ácido cítrico en medio acuoso puede representarse mediante las siguientes reacciones [8], [18]:





Las reacciones de disociación de ácido oxálico pueden ser representadas mediante las ecuaciones siguientes [19]:



Para el ácido acético, la disociación está representada por la ecuación siguiente [20]:



La acción de los protones en la lixiviación en medio orgánico no es menor, y es requisito para que se disuelvan múltiples especies minerales, usualmente se habla que el mecanismo de disolución química aportado por los protones corresponde a un período de inducción durante el proceso de lixiviación con ácidos orgánicos.

2.3.2 Formación de complejos estables

Los aniones carboxilato juegan un rol fundamental en la lixiviación. La adsorción y posterior estabilización de las bases conjugadas de los ácidos orgánicos aumenta la velocidad de disolución de las especies minerales [14].

La formación de los distintos complejos organometálicos corresponde al principal mecanismo catalizador de las reacciones químicas que involucran agentes lixiviantes orgánicos. La disociación del ácido carboxílico, que tiene como producto iones carboxilato en el medio se muestra en la siguiente ecuación [21]:



El consumo del ion COO^- , produce que la concentración de los aniones orgánicos en solución disminuya, desplazando el equilibrio representado en la **reacción (7)** hacia la derecha. La estabilización del anión carboxilato en medios en que existen cationes metálicos en solución tiene como producto la formación de complejos metálicos según muestra la siguiente reacción química [21]:



De este modo los ácidos orgánicos son capaces de formar complejos estables con los metales expulsados en forma iónica desde la red cristalina del material sometido a disolución. Sin embargo los ácidos orgánicos no forman complejos con oxianiones en el medio, independiente de la carga que estos posean [22], [23]. La **Tabla 6** muestra las reacciones de formación de compuestos organometálicos entre los aniones de ácidos orgánicos y metales en solución:

Tabla 6 Reacciones genéricas de formación de complejos metálicos para diferentes ácidos orgánicos.

Reacciones de formación de complejos metálicos orgánicos	N° Reacción	Fuente
<u>Formación de acetatos metálicos</u>		[24]
$n \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \text{M}^{+n} \rightarrow \text{M}[\text{CH}_3\text{COO}]_n$	(9)	
<u>Formación de oxalatos metálicos</u>		[8], [25]
$n \cdot [\text{C}_2\text{HO}_4^-] + \text{M}^{+n} \rightarrow \text{M}[\text{C}_2\text{HO}_4]_n$	(10)	
$n \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{-2}] + 2\text{M}^{+n} \rightarrow \text{M}_2[\text{C}_2\text{O}_4]_n$	(11)	
<u>Formación de citratos metálicos</u>		[7], [8]
$n \cdot [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-] + \text{M}^{+n} \rightarrow \text{M}[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7]_n$	(12)	
$n \cdot [\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{-2}] + 2\text{M}^{+n} \rightarrow \text{M}_2[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7]_n$	(13)	
$n \cdot [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{-3}] + 3\text{M}^{+n} \rightarrow \text{M}_3[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]_n$	(14)	

Los ácidos carboxílicos son capaces de formar simultáneamente una variedad de complejos estables con cationes metálicos en solución. Las especies presentes en el medio dependen de la temperatura, el pH, concentración de las especies metálicas en solución, distribución de especies en el medio (oxianiones, oxicationes, cationes libres), entre otros.

2.3.3 Mecanismos de disolución electroquímica

Los minerales que contienen en su estructura especies que requieren cambiar su valencia para pasar al medio acuoso, involucran mecanismos oxidantes o reductores de disolución. Como regla general se pueden considerar los siguientes casos [4], [26]:

- Disolución de metales: Existen metales que tienen poca tendencia a combinarse con otros elementos y son posibles de encontrar en la naturaleza sin formar compuestos. El estudio de disolución de metales ha presentado un creciente interés por el reciclaje vía hidrometalúrgica de los mismos.

Metales no nobles: Se puede realizar en ambientes ácidos y básicos, debido a que los metales son solubles en medios acuosos, solo en estado de valencia superiores requieren la acción de agentes oxidantes que permitan la expulsión de los metales desde la red, la ecuación general de lixiviación puede escribirse de la forma siguiente [3], [4], [26]:



Metales nobles: Estos metales son estables a potenciales de oxidación elevados. La reacción de disolución en muchas situaciones solo es posible si existen mecanismos de formación de complejos metálicos, acompañados de agentes oxidantes.

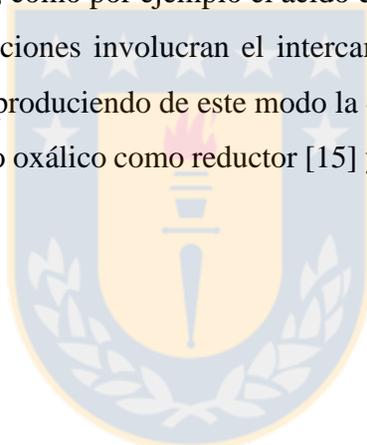
- Óxidos divalentes: La disolución de estos metales es relativamente sencilla y en la mayoría de las situaciones se lleva a cabo en condiciones ácidas o básicas sin la presencia de agentes reductores u oxidantes.
- Óxidos de valencia superior e inferior (respecto al estado divalente): Los óxidos de valencia superior requieren, además de condiciones ácidas o básicas, la presencia de agentes reductores que permitan la expulsión de los iones metálicos de la red. Para el caso de los óxidos de valencia inferior la disolución es posible solo en presencia de agentes oxidantes.

2.4 Lixiviación con ácidos orgánicos

Para definir una serie de procesos unitarios que permitan el beneficio económico de un material, es esencial considerar las características del mismo. En el caso de concentrados, escorias de fundición y óxidos, conocer la composición mineralógica de los elementos de valor y la ganga permite evaluar con base en la literatura, la posibilidad de aplicar ciertos reactivos, acotar rangos operacionales y estimar a grandes rasgos la economía global del proceso.

La literatura revisada permite separar a los ácidos orgánicos, en dos grandes grupos basados en el método de disolución predominante que presentan:

- i. Aquellos que generan la disolución de los materiales debido al desplazamiento del equilibrio hacia la disociación del ácido, formando complejos estables con los cationes expulsados de la red, como por ejemplo el ácido cítrico y acético [13], [14], [27], [28].
- ii. Aquellos cuyas reacciones involucran el intercambio de electrones con componentes sólidos del sistema, produciendo de este modo la disolución de las especies, ejemplo de lo anterior es el ácido oxálico como reductor [15] y el ácido acético como posible agente oxidante [29].



2.4.1 Lixiviación de minerales oxidados con ácidos orgánicos

Los minerales oxidados poseen oxígeno en su fórmula química como constitutivo principal, esta característica les otorga mayor facilidad en su disolución en soluciones ácidas. Según las características de lixiviación se pueden clasificar basados en el mecanismo mediante el cual pueden ser disueltos, esto es, en ausencia de modificadores de potencial y en presencia de agentes oxidantes o agentes reductores. Los minerales oxidados de cobre consisten principalmente en silicatos (crisocola), carbonatos (malaquita) y cloratos (atacamita) [30], son convencionalmente tratados con ácido sulfúrico y excepcionalmente en medios amoniacaes.

La **Tabla 7** muestra las características cinéticas de disolución en medio ácido sulfúrico, de las principales especies de cobre. Debido a las características de estas fases y a la valencia de la especie metálica en la red cristalina, las especies presentan variaciones en el mecanismo que permite la expulsión de cationes metálicos al medio acuoso, mientras la chalcantita puede disolverse en soluciones acuosas de forma fácil, la cuprita requiere la presencia de agentes oxidantes para su completa disolución.

Tabla 7 Resumen de la velocidad de disolución de los principales minerales oxidados de cobre a 25°C y en medio ácido sulfúrico diluido. Fuente: [4]

Especies Minerales	Cinética	Disolución
-Carbonatos (malaquita, azurita) -Sulfatos (chalcantita, brochantita, antlerita) -Cloruros (atacamita)	Muy Rápida	Completa, en minutos y a temperatura ambiente
-Óxidos cúpricos (tenorita) -Silicatos (crisocola , diopstasa)	Rápida	Completa, en horas a temperatura ambiente y condiciones de mayor acidez.
-Cobre nativo. -Óxidos cuprosos (cuprita) -Silicatos y óxidos Complejos con manganeso (neotocita , copper wad , copper pitch)	Moderada	Puede no ser completa, en días a semanas a temperatura ambiente y en presencia de agentes oxidantes.

La disolución de óxidos, carbonatos y silicatos de cobre es más sencilla en comparación con las especies minerales sulfuradas y usualmente requiere solo condiciones ácidas [4]. Sin embargo, la

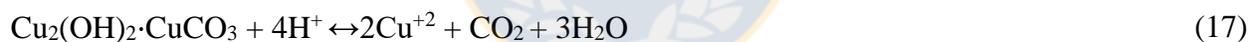
utilización de ácidos orgánicos impone restricciones que deben ser consideradas en la evaluación técnica del proceso, especialmente en lo que se refiere a la química del mismo.

Lixiviación de Carbonatos de cobre: La lixiviación de carbonatos de cobre como la malaquita es técnicamente factible y obtiene altas recuperaciones de metal con eficiencias cercanas al 92% en medio ácido cítrico [31]. El mecanismo que permite la disolución de esta especie está relacionado con los protones aportados al medio y en mayor medida, a la capacidad que tienen los aniones citratos de formar complejos estables con los cationes de cobre en solución. La disolución de malaquita puede ser descrita en las siguientes etapas [31]:

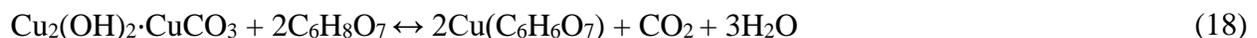
- i. Disociación de ácido cítrico en medio ácido: Esta etapa es sensiblemente dependiente del pH de operación y de las condiciones de potencial presentes.



- ii. Disolución irreversible de la malaquita: La disolución de malaquita en medio ácido, tiene como producto la formación de anhídrido carbónico.



- iii. Formación de complejos metálicos: Los iones cúpricos en solución forman complejos estables con los citratos. En la siguiente ecuación se representa la formación de un complejo bidentado de cobre, sin embargo, dependiendo de las condiciones del sistema (especialmente el pH), es posible la formación de otras especies organometálicas.



Los parámetros de operación estudiados en la lixiviación de malaquita indican que aumentos en la temperatura mejora la extracción, aunque no es un factor relevante en la disolución, ya que a temperatura ambiente la eficiencia es suficientemente alta. Por otro lado, existe un límite de temperatura sobre la cual disminuye levemente a extracción, como muestra la **Figura 10**, lo cual

puede ser explicado por la formación de una capa de producto sólida que limita la disolución de la malaquita [14], o bien porque la reacción ha alcanzado el equilibrio [14], [31].

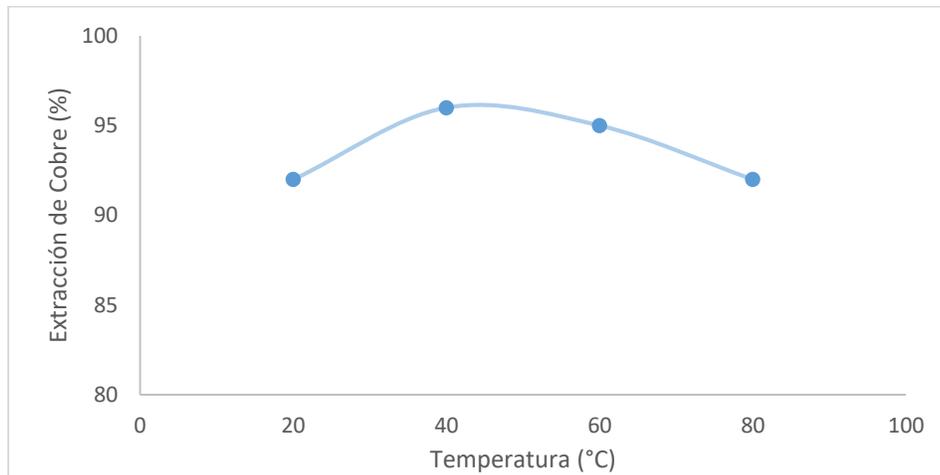


Figura 10 Efecto de la temperatura en la lixiviación de malaquita. Condiciones de operación $[C_6H_8O_7]= 0.5 M$, $S/L = 1:20 g/mL$, $t = 30 min$, $400 rpm$. Fuente [31]

La **Figura 11** muestra la influencia de la velocidad de agitación y el tamaño de partícula en la disolución de malaquita. En términos generales, el tamaño de partícula decreciente y el aumento de la velocidad de agitación tienen efectos positivos en la disolución de la especie, sin embargo, existe un óptimo después del cual la eficiencia se ve perjudicada. En el caso de la agitación, velocidades demasiado elevadas disminuyen la recuperación, el mismo efecto ha sido reportado en la disolución de óxidos divalentes y probablemente se debe a la menor circulación de material en el medio, debido a la tendencia que tienen las partículas finas a seguir los patrones de flujo, esto disminuye el contacto con el recipiente y por lo tanto el efecto favorable de las colisiones con recipiente y agitador [14].

Al aumentar otros parámetros como la proporción de sólidos, tiempo de lixiviación y concentración de ácido cítrico, la recuperación y la cinética se ven beneficiadas [31]. En lo referido al tiempo de lixiviación bastaron pocos minutos para alcanzar la máxima extracción posible, lo que es comparable con la utilización de ácidos minerales.

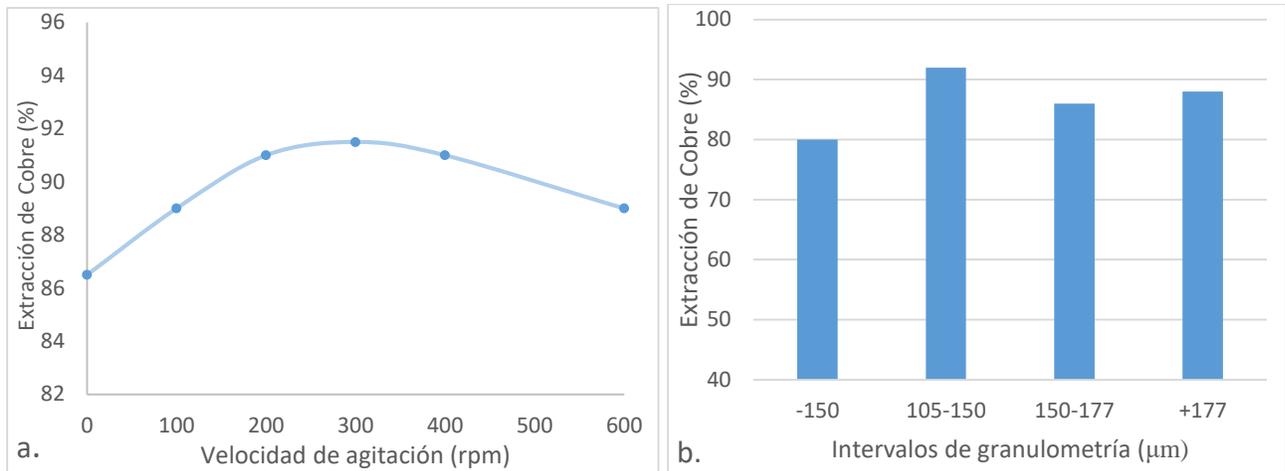


Figura 11 Efecto de la velocidad de agitación y granulometría en la eficiencia de extracción de cobre desde malaquita. Condiciones de Operación: a) $[C_6H_8O_7] = 0.5 \text{ M}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $S/L = 20 \text{ ml/g}$, $t = 30 \text{ min}$; b) $[C_6H_8O_7] = 0.5 \text{ M}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $L/S = 10 \text{ ml/g}$, $t = 30 \text{ min}$, 400 rpm . Fuente:[31].

Lixiviación de óxidos divalentes de cobre: La extracción de cobre desde CuO , arroja altas recuperaciones cercanas al 95% [14]. El mecanismo de disolución incluye las siguientes etapas:

- i. Disociación de ácido cítrico: La disociación del ácido cítrico y los iones citratos presentes en el medio dependen críticamente del pH. El aporte de protones produce la disolución de tenorita.



- ii. Disolución de tenorita en medio ácido: Los protones en solución interactúan con el óxido de cobre produciendo la expulsión de los cationes desde la red cristalina, hacia el medio acuoso. La ecuación de disolución en medio ácido es la siguiente [26]:



- iii. Formación de complejos estables en solución: Los cationes forman complejos estables con los aniones citratos en medio acuoso, desplazando al sistema hacia la disociación del ácido cítrico, este corresponde al principal mecanismo catalizador de la reacción. La ecuación global de lixiviación de tenorita se muestra a continuación [14]:



Los parámetros estudiados en la disolución de tenorita en medio cítrico, muestran que tanto la eficiencia de extracción como la cinética, se encuentran influenciadas de forma notable por la temperatura, obteniendo mejoras significativas con aumentos de este parámetro [14], sin embargo existen limitantes en la aplicación de temperatura al sistema.

Según lo expuesto en **Figura 12** la disolución de tenorita es significativa solo sobre los 40°, lo que se debe a la mayor disociación de ácido en el medio [32], que favorece los mecanismos asociados a la acción de protones y formación de complejos catalizadores de la reacción. Sin embargo, la aplicación de temperaturas cercanas o superiores a 80°C produce pérdidas significativas de metal en medio acuoso.

Por otro lado, las influencias de los demás parámetros siguen las tendencias típicas. Menores tamaños de partículas, mayor agitación y crecientes proporciones de líquidos, mejoran tanto la cinética como el grado de extracción, de este modo solo la temperatura afecta de forma considerable la cinética y grado de extracción [14].

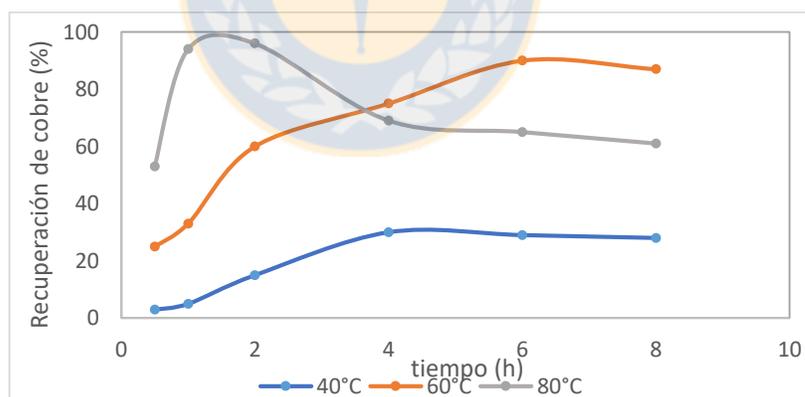


Figura 12 Efecto de la temperatura en la disolución de óxido de cobre en solución de ácido cítrico. Condiciones de Operación: $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7] = 0.5 \text{ M}$, $L/S = 40 \text{ ml/g}$, 400 rpm. Fuente:[14]

Lixiviación de sulfatos de cobre: Los sulfatos de cobre son fácilmente solubles en soluciones ácidas, incluso su relativa alta solubilidad en agua hacen que sean materiales fáciles de lixiviar [4], [12], [17]. En medio ácido cítrico, la disolución de los sulfatos de cobre es mayor que la presentada por los óxidos. Si bien no se reporta una ecuación específica de disolución, es posible proponer con

base en otros estudios realizados de características similares [17], la siguiente ecuación de disolución en medio ácido:



Debido a la alta solubilidad y facilidad de lixiviación de estas sales, la optimización de los parámetros de operación no tienen mayor incidencia en mejoras cinéticas o de eficiencias de extracción, sin embargo, la **Figura 13** muestra una disminución en la recuperación de cobre al aumentar la concentración de ácido a medida que transcurre el tiempo de lixiviación, esto se atribuye a la menor disociación de ácido en solución, la posibilidad de formación de dímeros por la atracción eléctrica entre las partes polares de los ácido carboxílicos y/o a la precipitación de especies organometálicas de cobre que disminuyen levemente el contenido del metal en solución, este tipo de situaciones han sido reportadas durante la extracción de cobre en numerosos estudios [14], [17], [24], [31], [33].

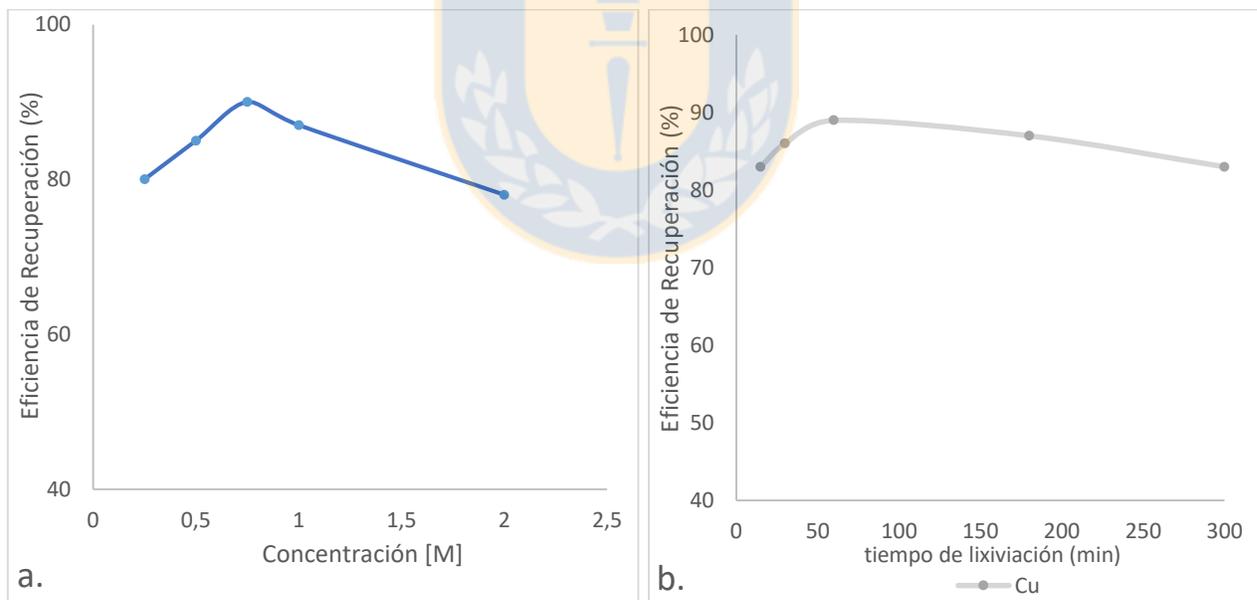


Figura 13 Efecto de la concentración de citrato de sodio y el tiempo de lixiviación en la recuperación de cobre desde mata de plomo tostada a 600°C. Condiciones de operación : **a)**T= 25°C , t= 60 min , L/S = 10 ml/g , 200 rpm **b)**T= 25°C , t= 60 min , L/S = 10 ml/g , 200 rpm. Fuente: [17]

Lixiviación de silicatos de cobre: La crisocola es un silicato de cobre cuya disolución es de cinética rápida, aunque requiere condiciones de acidez más elevadas que los carbonatos y sulfatos. Su disolución en ácido sulfúrico diluido es completa usualmente en algunas horas [4]. La **Figura 14**

muestra que la lixiviación de crisocola en ambiente citrato es posible y logra altas recuperaciones en condiciones moderadamente ácidas. Las diferencias en la extracción en los sistemas con diferentes grados de acidez se deben fundamentalmente a la distribución de especies en la solución. De este modo una concentración de ácido cítrico y pH de operación moderados, producen menos interacciones entre las moléculas de ácidos y favorece la formación de complejos. La baja recuperación cuando el pH de operación es superior a 4 se debe a la formación de óxidos e hidróxidos de cobre que precipitan (*Anexo 25*).

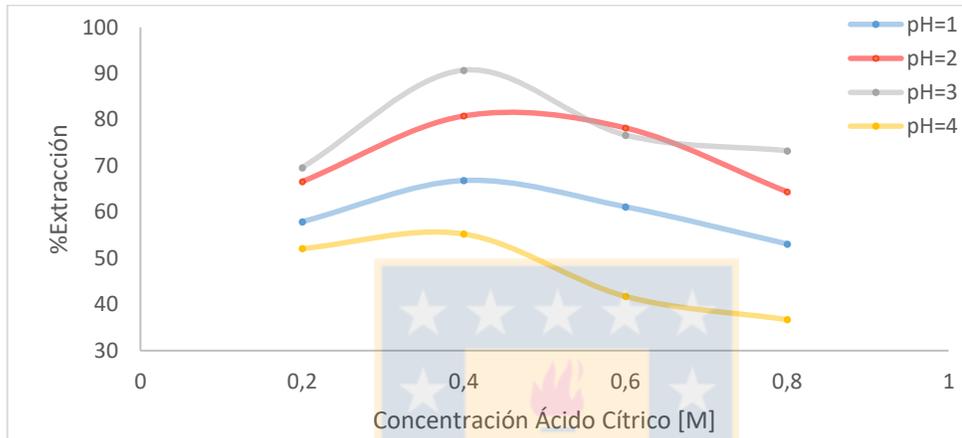
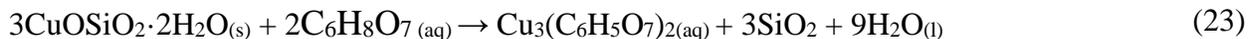


Figura 14 Efecto de la concentración y el pH en la eficiencia de extracción de cobre desde crisocola. Condiciones de operación: 335 rpm, t = 3 horas , granulometría = 95% - #10 , L/S = 2 . Elaboración propia. Fuente:[33]

La disolución de la crisocola se ve favorecida en ambientes en que el ácido se encuentra disociado en mayor cantidad, esto se relaciona en ciertos rangos de forma inversamente proporcional con la concentración de ácido [34], bajo condiciones adecuadas, es posible proponer la siguiente ecuación de disolución:



Óxidos de plomo: La lixiviación de especies de plomo es posible utilizando ácido cítrico y se pueden lograr altas recuperaciones dependiendo de la especie sometida a lixiviación y las condiciones de pH de operación [8], [17], [24]. Al someter mata de plomo tostada a lixiviación con ácido cítrico se puede estudiar la posibilidad técnica de diluir sulfatos y óxidos de plomo. La tostación de matas de plomo genera diferentes fases a medida que varía la temperatura. La principal fase presente a 300°C es la anglesita, la cual se transforma paulatinamente en óxido divalente de plomo (PbO) que se convierte en la especie predominante a partir de los 1000°C [35].

La **Figura 15** muestra la extracción de plomo desde matas de plomo sometidas a tostación. Como se puede apreciar la mata tostada a mayor temperatura obtiene mejores recuperaciones. Esto se relaciona con la especie de plomo predominante, a menores temperaturas la especie más estable corresponde a la anglesita, esta especie es estable a bajo pH y no se disuelve en rangos amplios de acidez, acotando la operación del sistema (**Anexo 19**).

En el caso de la mata sometida a mayores temperaturas de tostación, la predominancia del óxido plumboso permite que no precipiten fases en medios más ácidos, lo que flexibiliza el rango de operación de pH. Los resultados obtenidos con el ácido acético son similares y es posible obtener altas recuperaciones desde óxidos de plomo a pH superior a 6. La influencia de los distintos parámetros muestran que la temperatura y proporción de sólidos mejoran levemente el grado de extracción y la cinética, aunque solo aumentos en la concentración de ácido reportan mejoras significativas en medio citrato [8], [17] y ácido acético[24] para la disolución de este material a pH 8 aproximadamente según muestra la imagen de la derecha. Por otro lado, la predominancia de anglesita hasta pH 4.5, limita el rango de acidez que permite la lixiviación de los sulfatos de plomo (**Anexo 20**).

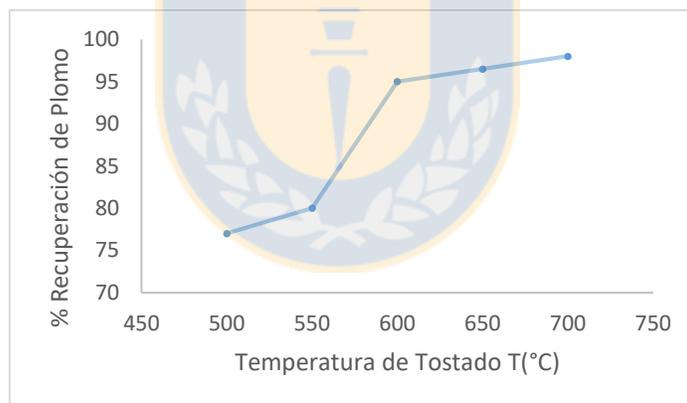


Figura 15 Eficiencia de lixiviación de plomo a partir de mata de plomo sometidas a diferentes temperaturas de tostación. Condiciones de Operación: L/S = 10 ml/g , T = 25°C , t= 60 min , [Na₃C₆H₅O₇] = 1 M.
Fuente: [17]

En la **Tabla 8** se resumen las reacciones entre minerales oxidados y diferentes ácidos reportados en la literatura.

Tabla 8 Resumen de las reacciones químicas producidas entre óxidos y diferentes ácidos orgánicos reportados en la literatura.

Especie	Ácido	Ecuación de disolución	N° Reacción	Fuente
$3\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cítrico	$3\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \rightarrow \text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 3\text{SiO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	(23)	[33]
$\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$	Cítrico	$\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3 + 2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \rightarrow 2\text{CuC}_6\text{H}_6\text{O}_7 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	(18)	[31]
CuO	Cítrico	$3\text{CuO} + 2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \rightarrow \text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	(21)	[14]
CuSO_4	Ácido	$3\text{CuSO}_4 + 2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 = \text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$	(22)	



2.4.2 Lixiviación de concentrados con ácidos orgánicos.

Los concentrados de cobre son productos del proceso de flotación procesados convencionalmente por vía pirometalúrgica. Las especies de valor presentes en los concentrados típicos de cobre corresponden a sulfuros metálicos cuya caracterización mineralógica típica se muestra en la **Tabla 9**, donde se puede apreciar que la calcopirita, molibdenita y bornita son los principales sulfuros de interés económico en el concentrado, por otro lado, la pirita constituye la principal ganga presentes en ambas muestras.

Tabla 9 Porcentaje de las fases minerales presentes en muestras del concentrado colectivo obtenidas en la compañía Minera Doña Inés de Collahuasi. Fuente: [36]

Fase	% _m Concentrado colectivo
Muscovita	1.59
Illita	1.32
Bornita	5.90
Molibdenita	1.70
Pirita	6.98
Calcopirita	79.97
Pirofilita	2.54

Debido a la transformación geológica de la mineralización primaria de los pórfidos de cobre, existen otras especies sulfuradas como la digenita y covelina que suelen encontrarse en concentrados tal como expone la **Tabla 10**:

Tabla 10 Composición Mineralógica de los concentrados de cobre relativo a las fases sulfuradas presentes expresados en porcentaje volumétrico.

Fase	% _v Concentrado colectivo	Fase	% _v Concentrado colectivo
Digenita	26	Bornita	3
Pirita	35	Esfalerita	4
Calcopirita	21	Enargita	2
Covelina	9		

La lixiviación de concentrados de cobre se realiza en condiciones ácidas o básicas y los principales procesos propuestos para el tratamiento de concentrados vía hidrometalúrgica incluyen la utilización de altas temperaturas, atmosfera oxidante y presiones elevadas [37]. La calcopirita es especialmente refractaria, y tiene una velocidad de disolución razonable sobre los 150°C [38].

La cinética de lixiviación de los sulfuros es lenta, ya que el anión de azufre (S^{-2}) requiere ocho electrones para alcanzar el estado sulfato (S^{+6}), sumado a los electrones que requiere la remoción de la especie metálica que se desee lixiviar. La calcopirita es especialmente refractaria y requiere oxidar el ion cuproso a cúprico, el sulfuro a sulfato, con un total de 17 electrones transferidos, además requiere de un agente oxidante, siendo aún en estas condiciones incompleta su disolución [4]. La **Tabla 11** muestra las principales condiciones de lixiviación de especies sulfuradas, las que en general requieren de condiciones bastante agresivas para su completa disolución, lo que podría constituir un inconveniente para la utilización de ácidos orgánicos, ya que la utilización de presión en sistemas de lixiviación, favorecen la cinética de reacciones de descarboxilación de los ácidos orgánicos. Estas transformaciones han sido reportadas en el rango de 0.5 – 5.0 [kbar], además podrían inducir la formación de dímeros [39]. En cualquiera de los dos casos significa la pérdida del poder lixivante del ácido carboxílico. Las principales características de la cinética y disolución de sulfuros se presentan en **Tabla 11**.

Tabla 11 Resumen de condiciones de lixiviación necesarias para sulfuros comunes. Fuente: [4]

Especies Minerales	Cinética	Disolución
NiS, CoS, ZnS, FeS	Moderada	Especies solubles en condiciones ácidas. Se logran altas recuperaciones a temperaturas usuales de 100°C y de 4-10 atm para lixiviación.
FeS ₂	Lenta	Levemente soluble .
PbS, CuS, As ₂ S ₃ , Sb ₂ S ₃ , CdS, Cu ₂ S	Moderada	Insolubles , requieren agentes quelantes , altas temperaturas y presiones , para lograr recuperaciones considerables.

Dentro de las especies mencionadas en la tabla anterior, es de interés evaluar la posibilidad técnica de disolver sulfuros de cobre como covelina, bornita y enargita. La lixiviación de sulfuros con

ácidos orgánicos ha sido escasamente estudiada, sin embargo, existen referencias acerca del comportamiento de disolución de sulfuros metálicos en soluciones con ácidos orgánicos.

La **Figura 16**, muestra la eficiencia de lixiviación de cobre, cobalto, níquel y hierro desde escorias de cobre. Análisis de difracción de rayos X (**Anexo 23**) atribuyen la recuperación de estas especies a sulfuros de cobre, sulfuros de cobalto y sulfuros de níquel respectivamente. Los resultados expuestos en la gráfica de la **Figura 16** concuerdan con lo indicado en la **Tabla 11**.

La tasa de disolución de algunas especies sulfuradas es relativamente alta, esto se puede relacionar con el mecanismo de reacción entre los sulfuros solubles y medio ácido cítrico, ya que la formación de complejos organometálicas cataliza la disolución de los minerales, por otro lado la existencia de óxidos amorfos en el material a lixiviar es una posibilidad que no puede ser descartada, esto distorsionaría un análisis adecuado de la disolución de sulfuros.

La extracción de cobre desde sulfuros de cobre es insignificante en medio ácido cítrico, lo que se debe a la ausencia de agentes que intercambien electrones cuando el ácido cítrico es el único reactivo presente en la solución.

Adicionalmente se reporta que el ácido oxálico obtiene recuperaciones aún más bajas en la disolución de sulfuros de cobre, sulfuros cobre – hierro y sulfuros simples de cobalto y níquel, lo que se debe a que es un agente reductor y al comportamiento mucho más complejo que presenta, como por ejemplo la posible dependencia de luz visible para sus reacciones electroquímicas [15].

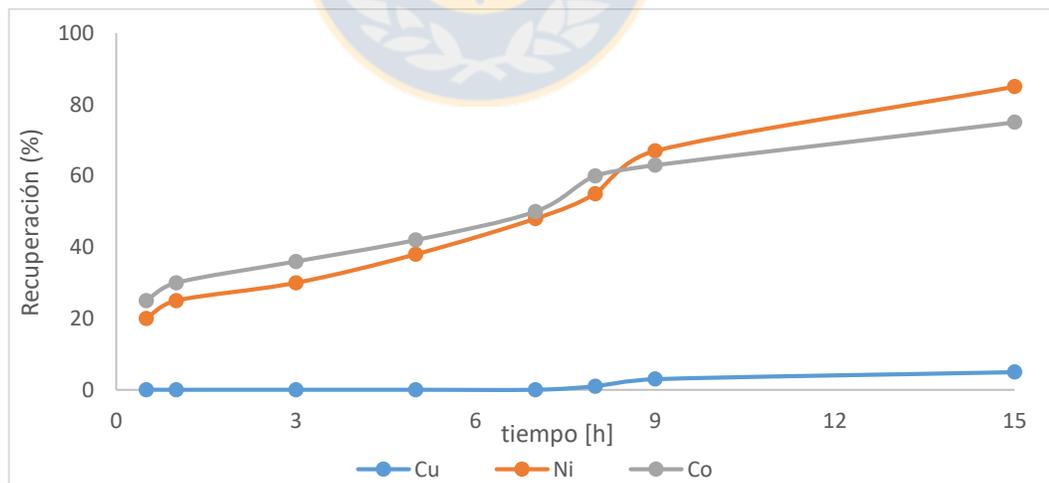


Figura 16 Efecto del tiempo de lixiviación en la recuperación de Cu, Ni , Co y Fe , desde escoria de cobre. **Condiciones operacionales:** 10 wt % , $[C_6H_8O_7] = 2 N$, $T= 308 K$, $t = 15 h$, $100\% < 45 \mu m$. **Fuente:** [40]

El aumento de concentración tiene efectos positivos hasta alcanzar el óptimo de reactivo, luego los efectos negativos de la menor presencia de agua en el sistema se hacen presentes (*Anexo 24*), la acelerada aparición de producto en las cercanías de la partícula sólida genera una capa sólida de difícil remoción en las inmediaciones de la partícula. La solubilización de sulfuros simples se ve favorecida con menores densidades de sólidos, aunque la combinación entre una fina granulometría y elevadas proporciones de líquidos, pueden tener efectos contrarios en la extracción [13], [40]. Los efectos de la variación de temperatura en la lixiviación de sulfuros se exponen en la *Figura 17*, los efectos negativos en la recuperación de metales desde sulfuros simples de níquel y cobalto, se atribuye a la disminución del potencial de la pulpa generando por la oxidación de los iones ferrosos expulsados de la red, esto genera ambientes más reductores [40], estas condiciones no permiten la disolución de la calcosina, además, el mayor consumo de protones en reacciones que no involucran la disolución de los sulfuros, producen una disminución más lenta del pH retardando la cinética de lixiviación. De este modo las recuperaciones de Fe, Ni y Co, son menores, a temperaturas mayores luego de 15 horas de lixiviación..

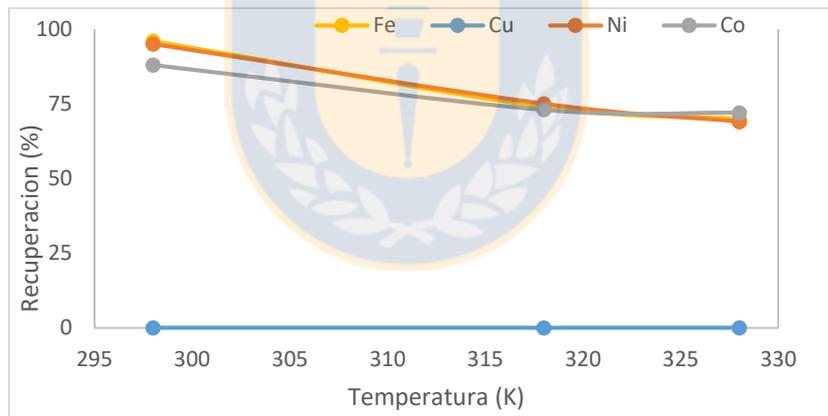


Figura 17 Efecto de la temperatura en la recuperación de Cu, Ni, Co y Fe, desde escoria de cobre. Condiciones operacionales: 10% wt, $[C_6H_8O_7] = 2\text{ N}$, 120 rpm, $t = 15\text{h}$.

2.4.3 Lixiviación de escorias de fundición con ácidos orgánicos

Las Escorias de cobre son residuos industriales generadas durante el proceso de producción de ánodos, usualmente se comercializan en sectores de la minería y construcción [30]. La composición química de las escorias de fundición varía con el horno utilizado durante el proceso metalúrgico y la composición de concentrado alimentado [30],[37]. La recuperación de especies de valor desde escorias de fundición ha adquirido especial interés debido a la interesante ley de cobre que poseen, especialmente los materiales de desecho producidos durante el siglo pasado. En general la composición mineralógica de las escorias de fundición de cobre es similar, las especies que se pueden encontrar dependen de las características del proceso. La proporción de las diferentes especies presentes en escorias de fundición se exponen en la Tabla 12:

Tabla 12 Composición química de escorias de fundición de cobre procedentes de vertederos abandonados en la Región de Atacama - Chile utilizando técnicas DRX y FRX. Fuente:[41]

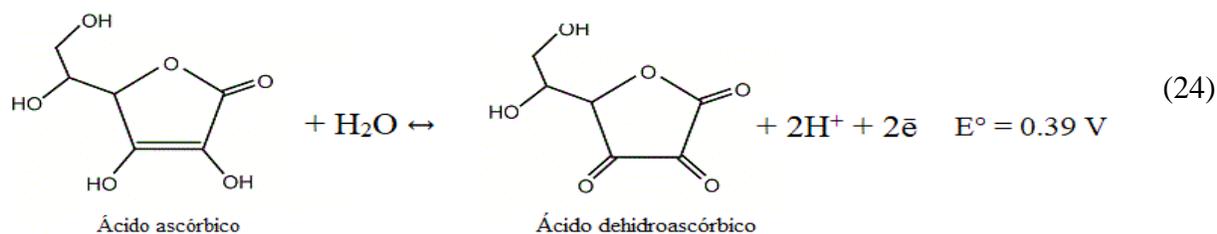
Composición química	% _m
SiO ₂	38.33 – 49.25
Fe ₂ O ₃	18.14 – 30.48
CaO	7.72 – 26.10
Al ₂ O ₃	5.21 – 8.39
MgO	1.05 – 2.14
K ₂ O	0.54 – 2.21
P ₂ O ₅	0.16 – 1.20
Na ₂ O	0.00 – 1.05
CuO	0.57 – 1.24
ZnO	0.03 – 1.79
MnO	0.10 – 1.05
Sb ₂ O ₃	0.00 – 0.14
Co ₃ O ₄	0.00 – 0.17

Las escorias de fundición de cobre modernas varían tanto en cristalinidad como granulometría y las concentraciones de metales presentes alcanzan valores de 0.92% para As , 1.4% Cd , 6.4% Cu , 11% Pb, 28% Zn dependiendo del material alimentado , además las principales fases presentes son fayalita, óxidos férricos hidratados, chalcantita y malaquita, las últimas dos especies están relacionadas con la exposición de la escoria a la intemperie [42].

Lixiviación de óxidos de hierro con valencia superior: Debido a la valencia que presenta el hierro en estos óxidos, es necesaria la presencia de agentes reductores que permitan la liberación del hierro como ion ferroso a la solución, de este modo la disolución de estas especies es principalmente electroquímica. Dentro de los estudios de lixiviación de especies minerales con ácidos orgánicos, el óxido férrico es el más estudiado debido a que se presenta como impurezas en múltiples situaciones, además existe de cierto interés económico en la recuperación de subproductos asociados a este material.

Lixiviación de hematita: Los agentes lixiviantes orgánicos que presentan mecanismos predominantemente complejantes como el ácido cítrico, acético y láctico, no son efectivos en el tratamiento de hematita, ya que los iones disociados no experimentan reacciones redox. A diferencia de los anteriores, ácido ascórbico y oxálico pueden presentar reacciones de intercambio electrónico con componentes del medio y producir la disolución de especies que requieran cambios en la valencia del metal para su incorporación como catión en medio acuoso [21], [25], [43], [44].

La disolución de óxido de hierro (III) utilizando ácido ascórbico como agente lixivante, ha sido estudiada en mezclas de ácido cítrico, EDTA y ácido ascórbico [43]. Como se puede observar en la **Tabla 13**, no es posible lixiviar hematita utilizando soluciones con ácido cítrico y EDTA, sin embargo, la adición de pequeñas cantidades de ácido ascórbico logra la completa disolución de este material, el mismo resultado se puede obtener en ausencia de ácido ascórbico y añadiendo iones ferrosos en solución, esto permite atribuir el efecto lixivante a la presencia de ácido ascórbico, el cual actúa como agente reductor de la hematita, la reacción de oxidación del ácido ascórbico está representada por la siguiente reacción [19]:

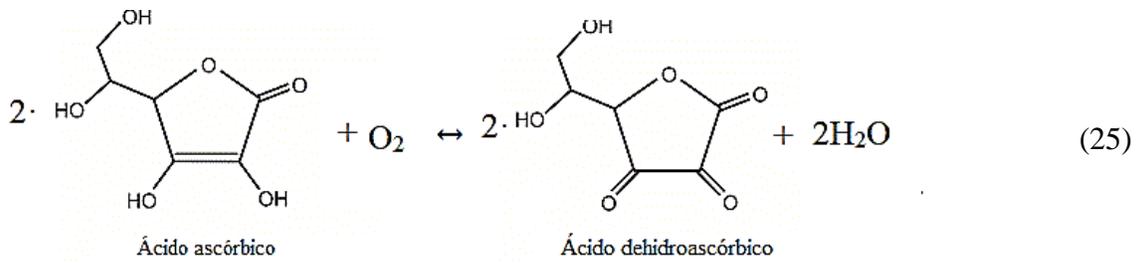


Cabe mencionar que la solución N°3 (ausencia de ácido ascórbico y presencia de iones ferrosos) es capaz de disolver completamente la hematita al igual que la solución N°2 (presencia de ácido ascórbico y ausencia de iones ferrosos), lo que es indicativo de que la presencia de EDTA en el medio es la responsable de la disolución. Efectivamente la formación de complejos del tipo Fe(II)–EDTA lixivian la hematita a través de un mecanismo auto-catalítico [43] (*Anexo 8*).

Tabla 13 Disolución de hematita sintética utilizando soluciones de ácido cítrico, EDTA y ácido ascórbico en diferentes proporciones. Condiciones de Lixiviación: 353 ± 2 K , pH = 2.8, t = 6 h , ambiente inerte (N₂). (SD= Sin Disolución ,DC = Disolución Completa). Fuente: [43]

Composición del óxido	N° de Solución	Solución de lixiviación	% Disolución de Fe	
α -Fe ₂ O ₃	1	[C ₆ H ₈ O ₇]	11 mM	SD
		[EDTA]	44 mM	
		[C ₆ H ₈ O ₆]	00 mM	
		[Fe ⁺²]	00 mM	
	2	[C ₆ H ₈ O ₇]	11 mM	DC
		[EDTA]	44 mM	
		[C ₆ H ₈ O ₆]	04 mM	
		[Fe ⁺²]	00 mM	
	3	[C ₆ H ₈ O ₇]	11 mM	DC
[EDTA]		44 mM		
[C ₆ H ₈ O ₆]		00 mM		
[Fe ⁺²]		04 mM		

Sin embargo, la disolución de hematita utilizando ácido ascórbico como único agente lixiviante no es eficiente. La *Figura 18* muestra la progresiva disminución de la concentración de ácido ascórbico en medios aireados, debido a que reacciona químicamente con O_{2(g)} disuelto transformándose a su forma oxidada ácido dehidroascórbico (DHA) según la siguiente reacción que [45]:



Si bien la reacción anterior posee cierto carácter reversible, en la práctica no lo es, ya que la reacción entre el ácido dehidroascórbico y el agua para formar ácido 2,3-dicetogulónico [45], es mucho más rápida en comparación con la reacción inversa (*Anexo 7*), de esta forma el ácido ascórbico pierde con facilidad su poder lixiviante:

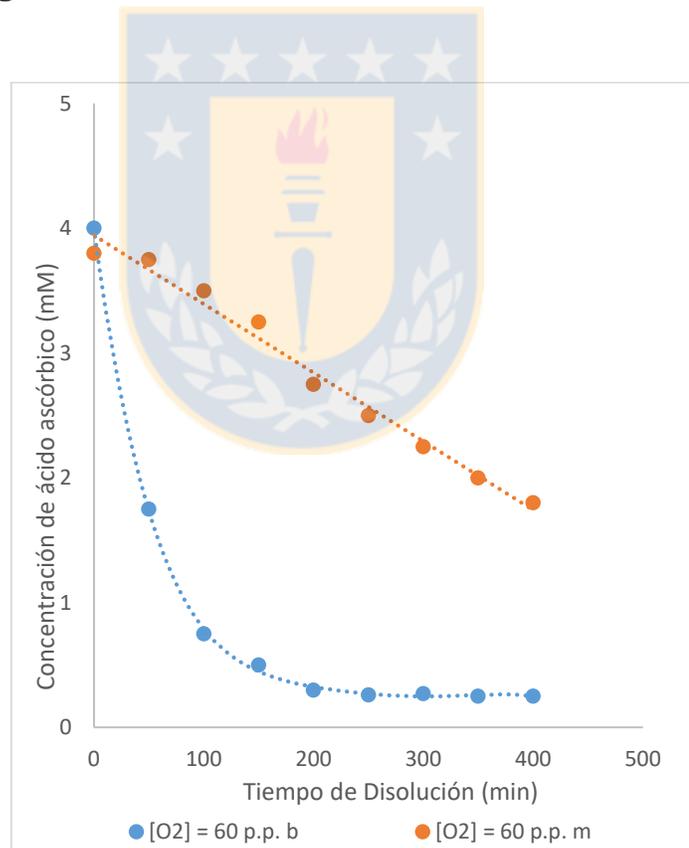


Figura 18 Decrecimiento de la concentración de ácido ascórbico en presencia de oxígeno durante la disolución de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en presencia de ácido cítrico 11mM y EDTA 44mM a 318K. Fuente : [43]

Desde otra perspectiva, el ácido oxálico ha mostrado la mejor eficiencia en la disolución de hematita debido a sus características reductoras. El mecanismo de disolución de hematita en medio oxalato se detalla a continuación [46]:

- i. Reacción de disociación de oxalato : La especiación del oxalato depende muy sensiblemente del pH (*Figura 31*). A pH moderado, la especie iónica predominante es del tipo aniónica:



- ii. Oxidación de oxalato y ácido oxálico en medio ácido: Tanto el ácido oxálico como el oxalato disociado pueden oxidarse irreversiblemente en medio acuoso produciendo anhídrido carbónico [10], [47], a pH moderado las reacciones de oxidación posibles son las siguientes:



- iii. Reducción de hematita en medio ácido: La hematita en medio ácido , presenta la siguiente reacción de reducción [48] :



- iv. Formación de oxalatos de hierro: Los iones disociados de ácido oxálico, debido a interacciones electrostáticas se acercan a los sitios activos de la hematita formando oxalatos metálicos con los iones ferrosos expulsados de la red. Finalmente, la ecuación global de disolución de hematita con ácido oxálico es [25], [44], [46]:



Si bien la disolución de hematita con ácido oxálico obtiene en términos de recuperación los mejores resultados, la **Figura 19** muestra que la extracción de hierro solo es considerable sobre los 90°C, además es incompleta y se aproxima en condiciones favorables al 60%, esto se relaciona principalmente con limitaciones cinéticas debido a la formación de una capa de producto sólida de oxalatos de hierro [46].

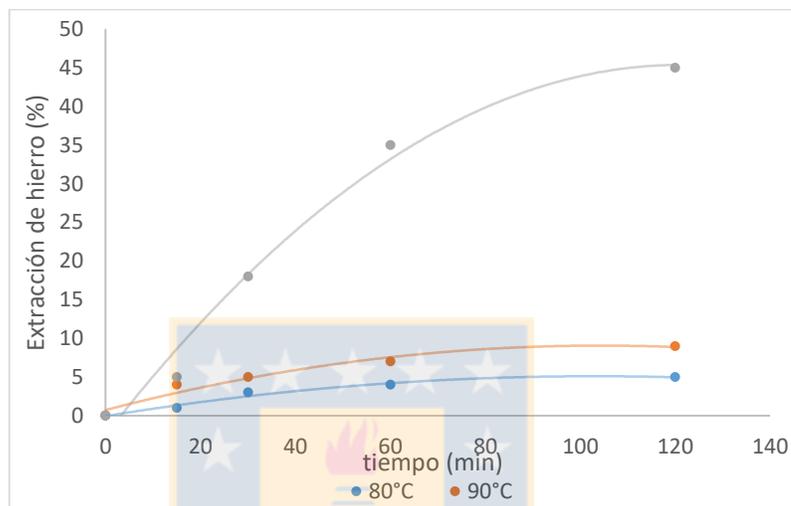


Figura 19 Efecto de la temperatura en la disolución de hematita. Condiciones: $[\text{Fe}_2\text{O}_3] = 0.0187 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0.19 \text{ M}$, $\text{pH} = 2.5$. Fuente : [46]

Como referencia, cualquier ácido que logre la disolución de hematita sintética en un grado considerable, presenta mecanismos electroquímicos de disolución. La **Tabla 14** muestra la extracción de hierro a partir de cenizas de alto horno, la principal fase contenedora de hierro son mayormente hematita, wustita y magnetita.

Como se puede observar, la mayor eficiencia de lixiviación es alcanzada por los ácidos oxálicos y cítrico. La disolución de hematita no es posible con ácidos orgánicos como el cítrico y acético, lo que se debe a la ausencia de reacciones que permitan la reducción de este óxido férrico. La extracción de hierro relativamente alta de la muestra por parte del ácido cítrico está atribuida a la disolución de wustita y magnetita las cuales no requieren cambio en el estado de oxidación del hierro y que posee algunos sitios activos divalentes respectivamente [17], [21], [25], [43].

Tabla 14 Extracción de hierro a partir de cenizas de alto horno usando distintos ácidos carboxílicos concentración 1 M. Fuente:[21]

Ácido	pH	Extracción de hierro(%)
Malónico	1.4	16.9
Acrílico	3.3	8.5
Cítrico	1.0	32.2
Acético	2.9	2.7
Oxálico	0.8	31.2
Benzoico	3.9	0.1

Lixiviación de óxidos de cobre de valencia inferior: La cuprita es un óxido cuya valencia hace que requiera de un ambiente oxidante para su disolución [26], esto involucra mecanismos electroquímicos que no están presentes en muchos ácidos carboxílicos. La disolución de cuprita con ácidos orgánicos no ha sido estudiada de forma directa, sin embargo se ha reportado la posibilidad de su disolución con soluciones de ácido acético a través de mecanismos oxidantes y formación de acetatos cúpricos solubles [24] (*Anexo 11*).

El acetato se puede reducir a otras especies en medio ácido, como por ejemplo a acetaldehído según muestra la reacción (31). Sin embargo, estas reacciones están condicionadas por el pH de operación del sistema ya que la distribución de los acetatos en el medio depende fuertemente de la acidez, de este modo es necesario aclarar que la reacción presentada a continuación es una de las reacciones posibles de reducción en medio acético:



Con respecto a las condiciones de operación, la *Tabla 15* muestra que la recuperación de cobre desde cuprita aumenta con la aplicación de temperatura y que la máxima extracción ocurre a 70°C, la cual es además incompleta, lo cual se atribuye a los siguientes motivos [24],[8], [31], [33]:

7. Las múltiples reacciones en que participan los acetatos libres en solución, generan una alta demanda de iones (*Anexo 9*), estos son utilizados en formación de acetatos de cobre,

formación de acetatos de plomo y oxidación de acetato en medio ácido, dificultando así la evaluación del comportamiento de disolución de la cuprita.

8. La alta concentración de ácido acético en el medio es superior a la considerada como óptima en la mayoría de los estudios de extracción de cobre.
9. La acidez del sistema utilizado favorece la extracción de otros metales y en menor medida de cobre.
10. La disolución de cuprita es incompleta y se debe solo a mecanismos químicos de disolución.

Con respecto a la aplicación de temperatura, la **Tabla 15** expone que la eficiencia de extracción de cobre es pobre pese a la factibilidad termodinámica de disolución de cuprita con ácido acético, lo que no es determinante, ya que en el estudio realizado [24], las condiciones operacionales del sistema, no tienen como objetivo recuperar cobre, sino plomo .

Con respecto a la temperatura, una vez alcanzado los 90°C, existe una drástica disminución en la extracción, que se debe a la descomposición térmica de los complejos metálicos de cobre, los cuales precipitan en especies amorfas con contenidos de carbono en su estructura [14].

Tabla 15 Contenido de cobre en PLS , luego de la lixiviación de escoria de plomo rica en cobre, Condiciones: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5 \text{ M}$, $t = 30 \text{ min}$, $L/S = 10$, Fuente: [24]

Temperatura (°C)	Eficiencia de lixiviación de Cu (%)
50	29.47
70	37.03
90	20.67

Si bien los estudios sobre el mecanismo de disolución de cuprita en ácido acético son escasos, hay disponible en la literatura información acerca de las etapas involucradas en la lixiviación, la cual ocurriría según el siguiente mecanismo [49] :

- i. Disociación del ácido acético en medio acuoso:



- ii. Reacciones de reducción del ácido acético: Las reacciones electroquímicas que pueden existir en el medio acuoso en presencia de ácido acético son múltiples, complejas y dependen sensiblemente del pH y probablemente de la concentración, incluso es probable la existencia de reacciones de reducción que involucren complejos organometálicos. La reducción directa de ácido acético es posible en medio ácido y probablemente influya en la oxidación de cuprita, sin embargo, en estudios más recientes se sugiere que el ácido acético no es una especie electroactiva significativa [50], aunque los estudios realizados con respecto a lo último se remiten a concentraciones muy inferiores a las óptimas para lixiviación de especies minerales de cobre. En el *Anexo 10* se presentan reacciones que involucran intercambio electrónico en donde está involucrada el ácido acético, la mayoría no tienen mayor relevancia en el proceso. La reacción reducción directa de ácido acético se muestra a continuación [29]:



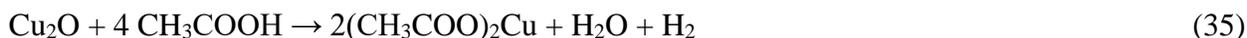
- iii. Oxidación de cuprita en medio ácido: La disolución de esta especie requiere la presencia de un agente oxidante debido a la valencia que presenta el cobre, la reacción es la siguiente [26]:



iii. Formación de acetatos de cobre: La formación de acetatos cúpricos actúa como catalizadora de la disolución de cuprita, y depende del pH del sistema, puede representarse mediante la siguiente ecuación:



La reacción global de disolución es por lo tanto [24]:



A modo de resumen, a pesar de la posibilidad termodinámica de disolución de cuprita con ácido acético, la eficiencia de lixiviación reportada en los estudios es baja [24], [51], lo cual se atribuyó a la acidez del sistema orientada a la recuperación de plomo y no de cobre (pH más altos). Lo anterior

es verificado según muestran las **Figura 20** y **Figura 21**, para estas condiciones, sobre pH 5 comienza la precipitación de óxidos de cobre.

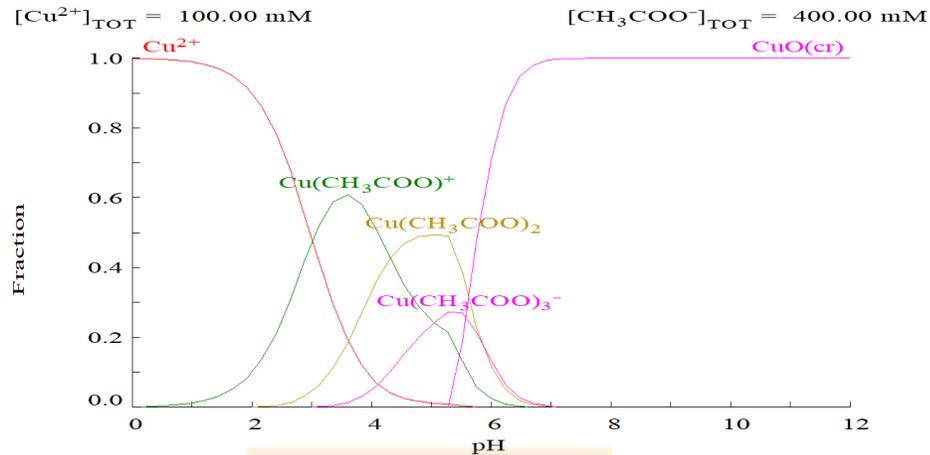


Figura 20 Distribución de acetatos y cationes de cobre en función del pH a 25°C (Determinado con Software Medusa)

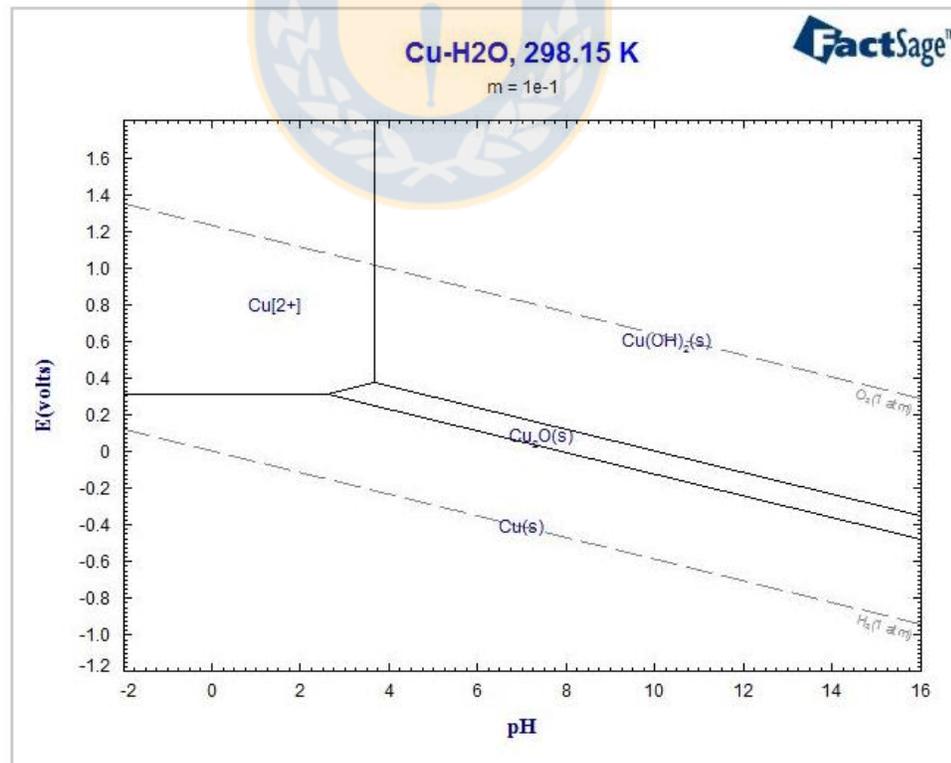


Figura 21 Diagrama E-pH del sistema Cu - H₂O a 25°C. $[\text{Cu}^{+2}] = 10^{-1} \text{ M}$ (Determinado con FactSage)

Lixiviación de magnetita: La magnetita posee en su estructura iones férricos y ferrosos, lo que indica que la completa disolución de la especie depende de la presencia de un ambiente reductor. La **Tabla 16** muestra la posibilidad de lixiviar magnetita con ácido cítrico, ácido ascórbico y EDTA en diferentes proporciones. El ácido cítrico puede disolver cierta fracción de la magnetita ya que presenta sitios activos que no requieren reacciones de óxido-reducción para expulsar cationes metálicos hacia la solución. De forma análoga el EDTA no requiere de otro agente lixivante para disolver la magnetita y luego de un periodo de inducción, el sistema procede con la lixiviación de forma auto-catalítica y a gran velocidad. En el caso del ácido ascórbico no es posible visualizar los efectos que tiene su utilización como único agente lixivante, sin embargo se puede inferir con base en lo expuesto de forma preliminar (**Tabla 13**), que solo es capaz de inducir la disolución y no tiene, por sí solo, potencial como agente lixivante[43].

Tabla 16 Eficiencia de disolución de hierro a partir de magnetita sintética en mezclas de ácido cítrico , EDTA y ácido ascórbico en diferentes proporciones Condiciones de Lixiviación: 353 ± 2 K , pH = 2.8, ambiente inerte (N₂). (SD= Sin Disolución , DC = Disolución Completa < 15 min). Fuente. [43]

Composición del óxido	N° de Solución	Solución de Lixiviación	% Disolución de Fe
α -Fe ₃ O ₄	1	[C ₆ H ₈ O ₇]	22 mM
		[EDTA]	00 mM
		[C ₆ H ₈ O ₆]	00 mM
	2	[C ₆ H ₈ O ₇]	00 mM
		[EDTA]	44 mM
		[C ₆ H ₈ O ₆]	00 mM
	3	[C ₆ H ₈ O ₇]	11 mM
		[EDTA]	44 mM
[C ₆ H ₈ O ₆]		00 mM	DC
4	[C ₆ H ₈ O ₇]	11 mM	
	[EDTA]	44 mM	
	[C ₆ H ₈ O ₆]	22 mM	DC

Lixiviación de óxidos divalentes no cúpricos: Dentro de estas especies encontramos a los óxidos ZnO, MgO, CaO y PbO. Debido a que el metal se presenta de forma divalente en la estructura, su disolución es fácil y solo requieren de un medio ácido [13], [26]. En la literatura se informa que la eficiencia de lixiviación para de este tipo de especies utilizando ácidos orgánicos es alta y supera el 60%.

Extracción de Zinc: Cuando se encuentra en su estado divalente como óxido simple, es posible alcanzar altas extracciones utilizando ácidos orgánicos [13], [21]. La **Figura 22** muestra la extracción de zinc desde cenizas de alto horno con gran variedad de ácidos carboxílicos. El zinc en la muestra se encuentra mayoritariamente presente en estados de oxidación +2 como óxido [21], por lo tanto los ácidos cuyo mecanismo de disolución se basa en la formación de complejos estables con los cationes expulsados de la matriz, como el ácido acrílico, cítrico y malónico, obtienen mejores recuperaciones que aquellos que basan la disolución en mecanismos electroquímicos, como es el ácido oxálico .

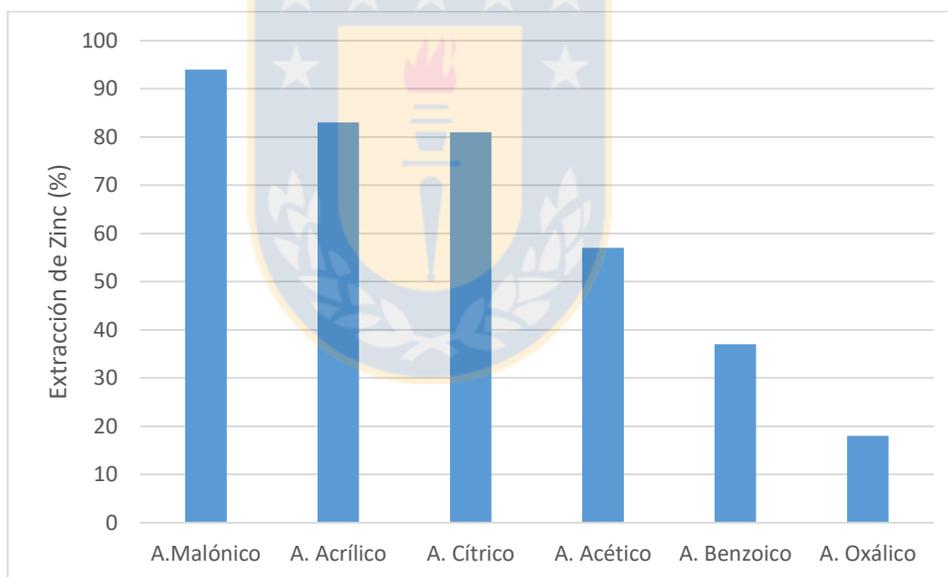


Figura 22 Extracción de zinc desde cenizas de alto horno utilizando varios ácidos carboxílicos 1M .

El ácido oxálico es uno de los ácidos carboxílicos que produce mayores condiciones de acidez en soluciones acuosas, lo cual se denota en que su constante de disociación, lo cual a priori, favorece la disolución de especies en su estado divalente, sin embargo, la **Figura 23** indica que el producto final de la disolución son precipitados de oxalato de zinc predominantes en todo rango de pH, los cuales son de difícil remoción y explican la baja eficiencia obtenida.

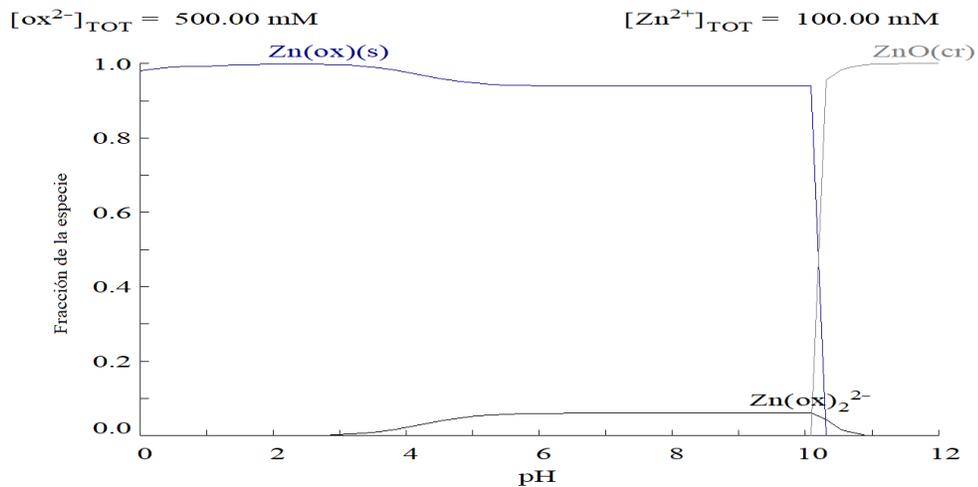
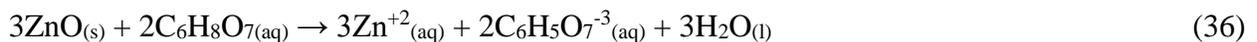


Figura 23 Distribución de oxalatos de zinc en función del pH (en función del pH a 25°C (Determinado con Software Medusa)

A modo de resumen, la disolución de ZnO con especies formadoras de complejos como principal mecanismo obtiene mejor resultado, esto explica las altas disoluciones con ácido cítrico, malónico y acrílico, ya que los complejos solubles mejoran la cinética extracción a través del desplazamiento del equilibrio de la reacción de disociación de ácido. La utilización de ácido cítrico es la más interesante desde el punto de su disponibilidad, arrojando una alta eficiencia por la formación de citratos solubles de zinc altamente estables [7], [8], [13], [21].

La **Figura 24** muestra la distribución citratos de zinc, la mayoría de las especies formadas son solubles y la extracción se ve favorecida a pH superior a 2. Cabe mencionar que para la disolución de esta especie se requiere necesariamente la presencia de protones, posteriormente la formación de iones complejos sirve como catalizador del sistema. En ausencia de ácido cítrico la disolución de óxido de zinc es insignificante **Figura 25**, lo que afirma la eficacia del ácido cítrico como agente lixivante de esta especie. La ecuación de disolución de ZnO con ácido cítrico se puede representar mediante la reacción global siguiente [13], [21]:



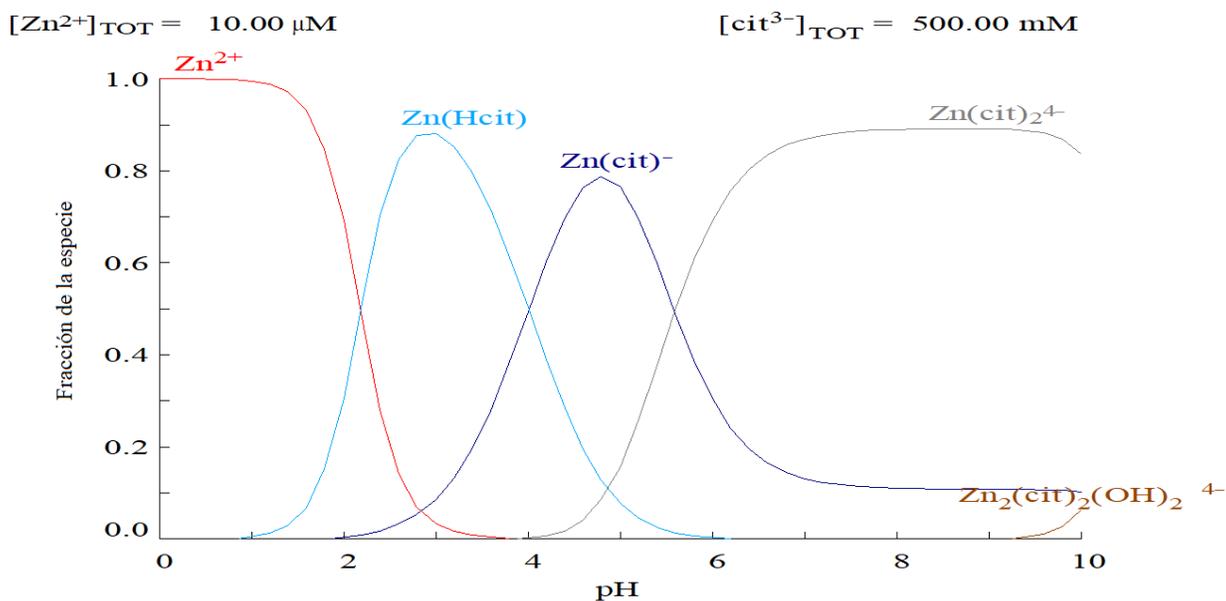


Figura 24 Distribución de citratos de zinc en función del pH a 25°C (Determinado con Software Medusa)

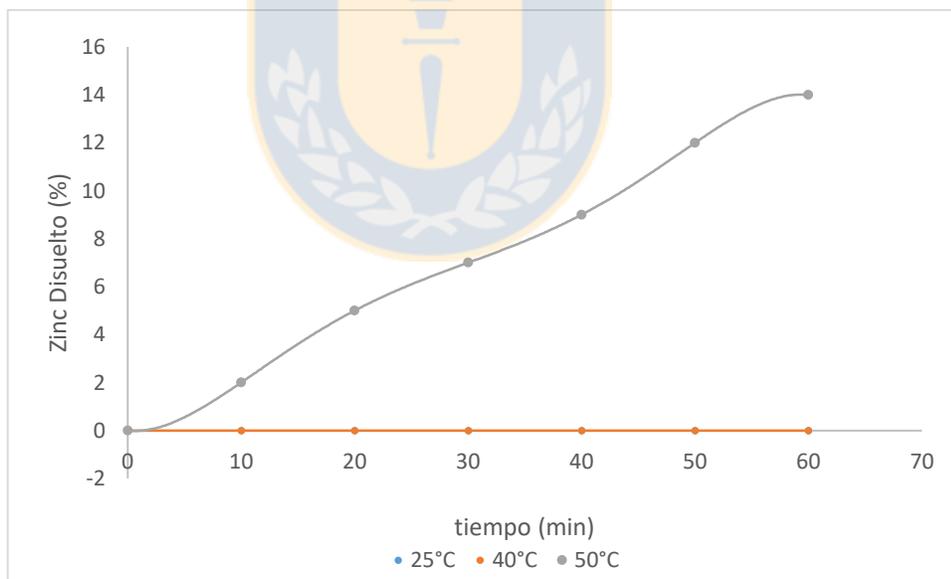


Figura 25 Disolución de ZnO en ausencia de ácido cítrico. Condiciones de operación: L/S = 50 ml/g , 350 rpm. Fuente: [13].

Estudios acerca de la influencia de los distintos parámetros operacionales en la disolución de esta fase indican que mayores grados de extracción y mejoras en la cinética, se relacionan con

aumentos en la concentración de ácido cítrico y la temperatura del sistema, aunque con respecto a lo último, es importante señalar que la extracción a temperatura ambiente es alta (*Anexo 13*).

La velocidad de agitación creciente presenta la misma tendencia, sin embargo aumentos significativos afectan negativamente la eficiencia según muestra la *Figura 26*, esto puede explicarse con la disminución del efecto mecanoquímico. La menor recuperación producida a bajas velocidades de agitación, está relacionada con sólidos inmóviles en el fondo del recipiente [13], lo que constituye un antecedente probablemente útil en experimentación a nivel de laboratorio.

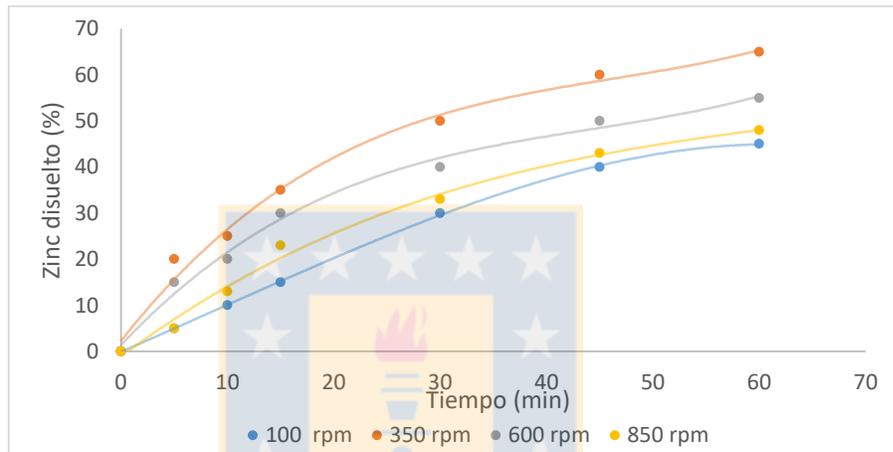


Figura 26 Efecto de la velocidad de agitación en la eficiencia de lixiviación de zinc. Condiciones: $[C_6H_8O_7] = 0.05M$, $T = 25^\circ C$, $L/S = 50 \text{ ml/g}$.

Extracción de magnesio: Los estudios de lixiviación de magnesita calcinada indican que se puede alcanzar altas recuperaciones de este metal utilizando ácidos orgánicos [18], [52]. La disolución se ve facilitada por la valencia que presenta el magnesio en esta especie y se puede representar mediante las siguientes ecuaciones:

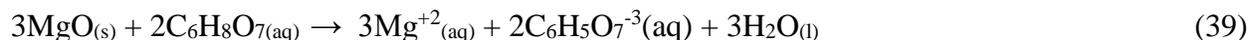
- i. Disolución de magnesita en medio ácido [53]:



- ii. Disociación de ácido cítrico:



iii. Ecuación Global de disolución de magnesita [18], [52] :



La **Figura 27** muestra que la disolución de magnesita se ve favorecida con la temperatura como sucede con muchos materiales ya que la mayor cantidad de energía disponible en el medio permite superar la energía de activación y así producir la reacción química. Por otra parte, el tamaño de partícula decreciente tiene el mismo efecto, dado que la mayor liberación deja expuesta una mayor cantidad de área a la acción de los agentes lixiviantes.

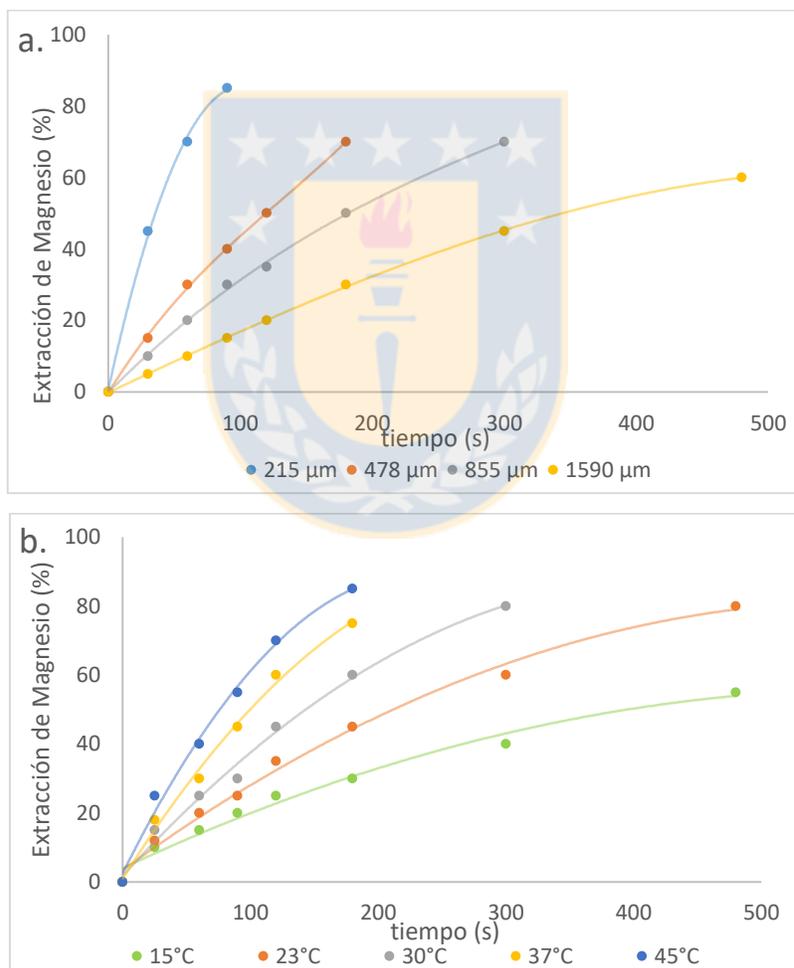


Figura 27 a) Efecto de la granulometría en la lixiviación de MgO. Condiciones $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7] = 1 \text{ M}$, 600 rpm, 23°C μm b) Efecto de la temperatura en la lixiviación de magnesita. Condiciones: $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7] = 1 \text{ M}$, 600 rpm, 855 μm .

Con respecto al efecto de la concentración de ácido cítrico, la **Figura 28** indica que tanto la cinética como el grado de extracción aumentan a medida que la concentración de varía entre 0 y 1 M. Posteriores incrementos de la concentración afectan negativamente el grado de extracción. Esta disminución tiene explicación en tres posibles fenómenos, que pueden ocurrir simultáneamente en la solución acuosa:

- i. Posibilidad de formación de dímeros de ácidos carboxílicos que producen la pérdida del poder lixivante del agente [6].
- ii. La intensidad del valor negativo del contenido de agua decreciente predomina sobre el efecto positivo de la concentración de agente lixivante [34], [52].
- iii. La velocidad de aparición de los productos genera que se alcance el valor de saturación cerca de las partículas sólidas, generando una película de producto poco soluble en las inmediaciones de la partícula [52].

Es importante señalar que el fenómeno descrito anteriormente, ha sido observado con otros óxidos divalentes, por lo que debe ser considerado como una posible causa de pérdidas en la recuperación.

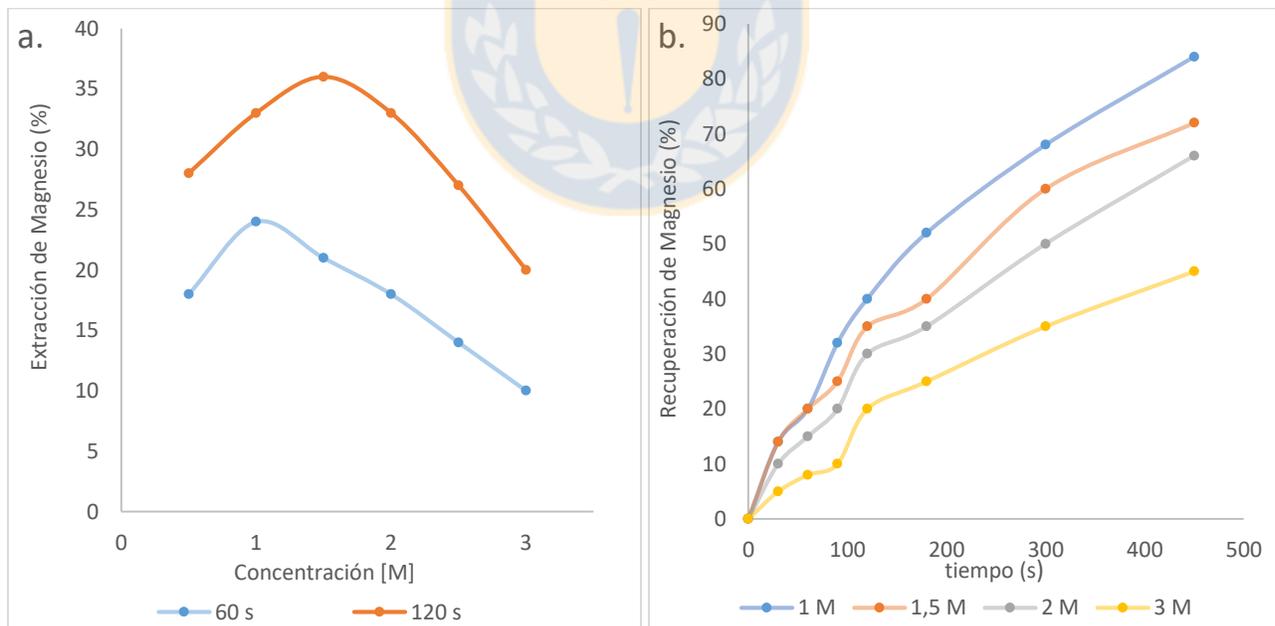


Figura 28 Efecto de la concentración de ácido cítrico en la lixiviación de magnesita , T = 23°C , 600 rpm , 855µm. Fuente:[18]

La *Tabla 17* y *Tabla 18* resumen las principales reacciones y aspectos cinéticos de las especies más relevantes desde el punto de vista de la lixiviación con ácidos orgánicos.

Tabla 17 Resumen de las principales reacciones químicas de especies minerales con ácidos orgánicos

Especie	Ácido	Ecuación de disolución	N° Reacción	Fuente
Fe ₂ O ₃	Oxálico	$H^+ + Fe_2O_3 + 5HC_2O_4^- \leftrightarrow 2Fe(C_2O_4)_2^{-2} + 3H_2O + 2CO_2$	(30)	[25], [44], [46]
	Cítrico			
	Ascórbico			[17], [21], [25],
	Acético	Sin Disolución		[43]
Fe ₃ O ₄	Cítrico	$3Fe_3O_4 + 2C_6H_8O_7 \rightarrow Fe_3(C_6H_5O_7)_2 + 3Fe_2O_3 + 3H_2O$	(40)	[54], [55]
Cu ₂ O	Acético	$Cu_2O + 4 CH_3COOH \rightarrow 2(CH_3COO)_2Cu + H_2O + H_2$	(35)	[24]
ZnO	Cítrico	$3ZnO_{(s)} + 2C_6H_8O_{7(aq)} \rightarrow 3Zn^{+2}_{(aq)} + 2C_6H_5O_7^{-3}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$	(36)	[13], [21]
MgO	Cítrico	$3MgO_{(s)} + 2C_6H_8O_{7(aq)} \rightarrow 3Mg^{+2}_{(aq)} + 2C_6H_5O_7^{-3}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)}$	(39)	[18], [52]
FeOOH	Oxálico	$2FeOOH + (COOH)_2 + 4H^+ \rightarrow 2Fe^{+2} + 2CO_2 + 4H_2O$	(41)	[56]
MnO ₂	Oxálico	$2MnO_2 + (COOH)_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{+2} + 2CO_2 + 2H_2O$	(42)	[56]

Tabla 18 Resumen de los aspectos cinéticos presentes en la lixiviación de especies minerales con ácidos orgánicos.

Material	Medio	E _A [kJ·mol ⁻¹]	T [°C]	Etapas controlantes	Referencia
Cu(OH) ₂ CuCO ₃	Ácido cítrico	-	20 – 80	Reacción química	[31]
CuO	Ácido cítrico	69.9	40 – 80	Reacción química	[14]
Fe ₂ O ₃	Ácido oxálico	46.32	70 – 100	Difusión	[46][44]
Fe ₃ O ₄	Ácido oxálico	33	35	Reacción química	[57][44]
MgO	Ácido cítrico	61.35	30 – 80	Reacción química	[52] [18]
ZnO	Ácido cítrico	·45.7 (0 – 5 min)	25 – 50	·Reacción química	[13][21]
		·12.3 (10 – 60 min)		·Difusión	
NiS	Ácido cítrico	31.27	35 – 55	Difusión	[40]
CoS	Ácido cítrico	29.4	35 – 55	Difusión	[40]

2.5 Influencia de los parámetros en la lixiviación de materiales con ácidos orgánicos.

2.5.1 Material lixiviado

La recuperación de metales desde los materiales sometidos a lixiviación, depende en gran medida de la mineralogía de la matriz, considerando tanto especies de valor como la ganga asociada. Los ácidos orgánicos pueden alcanzar gran selectividad en comparación con los ácidos minerales en el tratamiento de las menas complejas, debido a que son menos ácidos que los reactivos lixiviantes inorgánicos.

2.5.2 Ácido orgánico utilizado

Las diferencias que existen entre los radicales de los ácidos carboxílicos hace que presenten diferencias en la recuperación obtenida, aunque compartan iguales mecanismos de disolución. La características de la cadena orgánica y los enlaces existentes tienen efectos considerables en la extracción de las especies [21]. La funcionalidad de un ácido carboxílico otorgada por los grupos sustituyentes puede no solo afectar el pKa, sino también la estabilización de los productos y los reactivos.

La **Tabla 19** muestra la extracción de hierro y zinc atribuidas a la disolución de ZnO y óxidos de hierro con diferentes valencias. Las altas eficiencias de extracción de zinc indican que el mecanismo de lixiviación se debe a la capacidad de los carboxilatos de formar complejos. La extracción de hierro no aporta mayor información ya que las especies asociadas a este metal corresponde a óxidos cuya disolución se puede realizar con múltiples ácidos a través de varios mecanismos, aunque cabe destacar que el ácido oxálico obtiene mejores recuperaciones de hierro que de zinc, lo que se debe a su capacidad de intercambiar electrones con la hematita presente.

La comparación de las estructuras entre los diferentes ácidos explica las diferencias en la extracción. El ácido acrílico y acético presentan pKa y pH similares bajo las mismas condiciones, sin embargo, el ácido acrílico posee un enlace π en los carbonos insaturados que producen una hibridación del tipo sp^2 , esto mantiene la densidad electrónica más cerca del carbono, a diferencia de lo que ocurre con el ácido acético que presenta un grupo alquilo unido al carbono saturado mediante un enlace σ .

Esto significa que los átomos de carbono del ácido acrílico son menos donantes de electrones en comparación con el grupo alquilo del ácido acético, lo que resulta en la menor estabilización del ion carboxilato cuando el ácido acético se disocia produciendo una extracción menor en comparación con el ácido acrílico. De este modo las diferencias en la extracción entre ácidos que presentan los mismos mecanismos de disolución se debe a las diferencias en los radicales unidos al grupo carboxilo en la estructura del ácido orgánico.

Tabla 19 Extracción de zinc e hierro utilizando una variedad de ácidos carboxílicos a 1M. Referencia [21]

Ácido	Formula	pKa	pH	Extracción Zn (%)	Extracción Fe (%)
Malónico	HOOC-CH ₂ -COOH	2.8	1.4	93	16.9
		5.7			
Acrílico	H ₂ C=CH-COOH	4.3	3.3	83	8.5
Cítrico	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HOOC-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array} $	3.1	1.0	82	32.2
		4.8			
		5.4			
Acético	H ₃ C-COOH	4.8	2.9	58	2.7
Oxálico	HOOC-COOH	1.2	0.8	18	31.2
		4.1			
Benzoico	C ₆ H ₅ -COOH	4.2	3.9	37	0.1

2.7.2 pH de Operación

El pH de operación es uno de los parámetros más importantes en la lixiviación de materiales, ya que determina la distribución de especies en medio acuoso y mediante su manipulación se obtiene selectividad en números procesos hidrometalúrgico. La *Figura 29*, *Figura 30* y *Figura 31*, muestran la distribución de carboxilatos en solución a medida que varía el pH de la solución, esto permite establecer rangos de acidez para la extracción de metales. Como criterio general un medio que

promueva la existencia de la base conjugada en altas proporciones permite una mejor extracción de las especies metálicas desde los minerales, independiente del mecanismo involucrado en la reacción. De este modo se tiene que la extracción de metales con ácido acético es insignificante a pH inferior a 3 (**Figura 29**). Aunque el pH no es el único factor que determina la disociación de los ácidos orgánicos, ya que esta depende estrechamente de la concentración [6], [34]. El pH de operación, determina a su vez la distribución de los carboxilatos metálicos en solución tal como indica la **Figura 33**, lo cual es relevante en procesos de concentración posteriores.

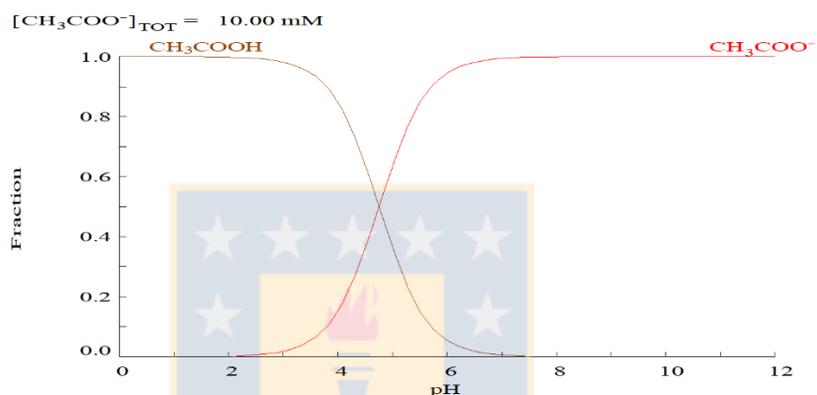


Figura 29 Distribución de especies de acetato en función del pH a 25°C (Determinados con Software Medusa)

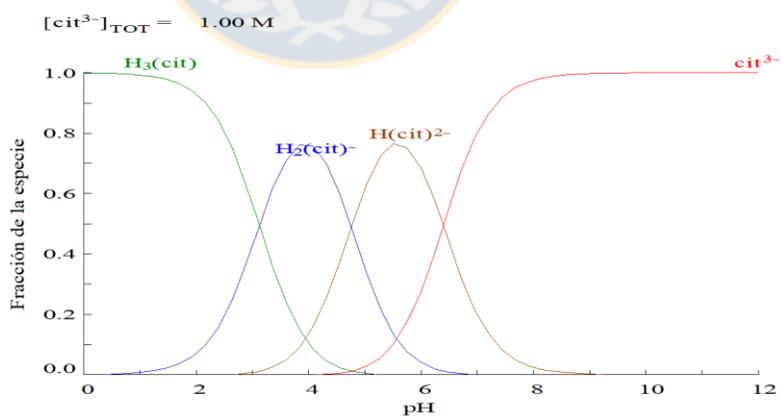


Figura 30 Distribución de especies de citrato en función del pH a 25°C (Determinado con software Medusa)

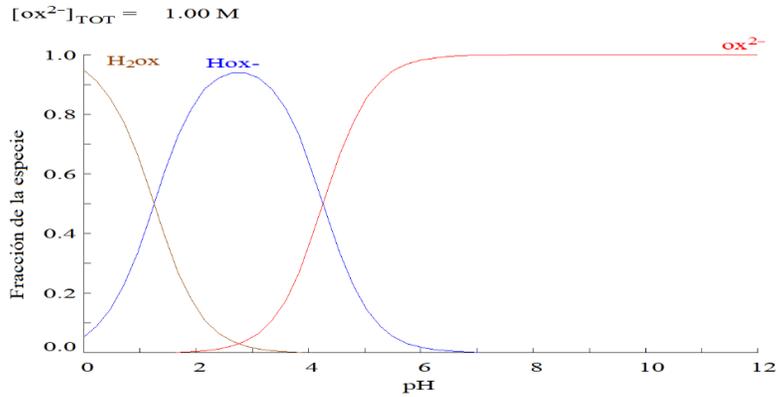


Figura 31 Distribución de especies oxalato en función del pH a 25°C (Determinado con Software Medusa)

2.5.3 Concentración de ácido

Como expone la **Figura 32**, los ácidos orgánicos al ser débiles experimentan limitaciones en su disociación a concentraciones relativamente bajas de ácido. Esto puede disminuir considerablemente su poder lixivante, puesto que la disolución de las especies minerales con ácidos orgánicos es atribuida a la presencia de iones carboxílicos en solución. Lo anterior influye directamente en la cinética del proceso y grado de extracción de especies metálicas que es posible alcanzar desde los materiales lixiviados. Este fenómeno, ejemplificado con el ácido acético en la gráfica de la **Figura 22**, ha sido reportado en otras investigaciones con el ácido cítrico y oxálico [58].

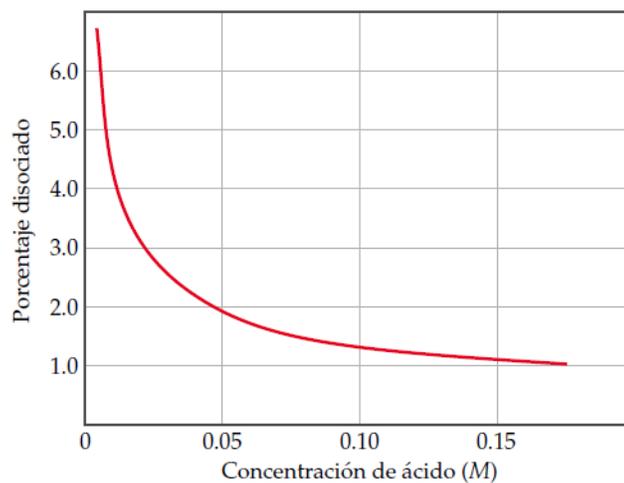


Figura 32 Influencia de la concentración de ácido acético en el porcentaje de disociación. Fuente:[34]

Por otro lado, una concentración elevada de reactivos orgánicos, puede producir elevadas tasas iniciales de reacción produciendo una saturación en la capa límite de las partículas, inhibiendo así la disolución de la especie debido a la formación de productos poco solubles, de difícil remoción o cuya difusión al seno de la solución es difícil. Además la elevada concentración puede ser antieconómica o causar reacciones secundarias, por esto que es necesario conocer la mínima cantidad de agente lixivante requerida que no reaccione con los residuos o material de ganga [59]. Finalmente y según indica la **Figura 33**, la concentración de carboxilato modifica los rangos de acidez en que se encuentran los diferentes complejos organometálicos en solución, lo cual es fundamental al momento de evaluar las condiciones de pH adecuadas para la realización de operaciones unitarias posteriores.

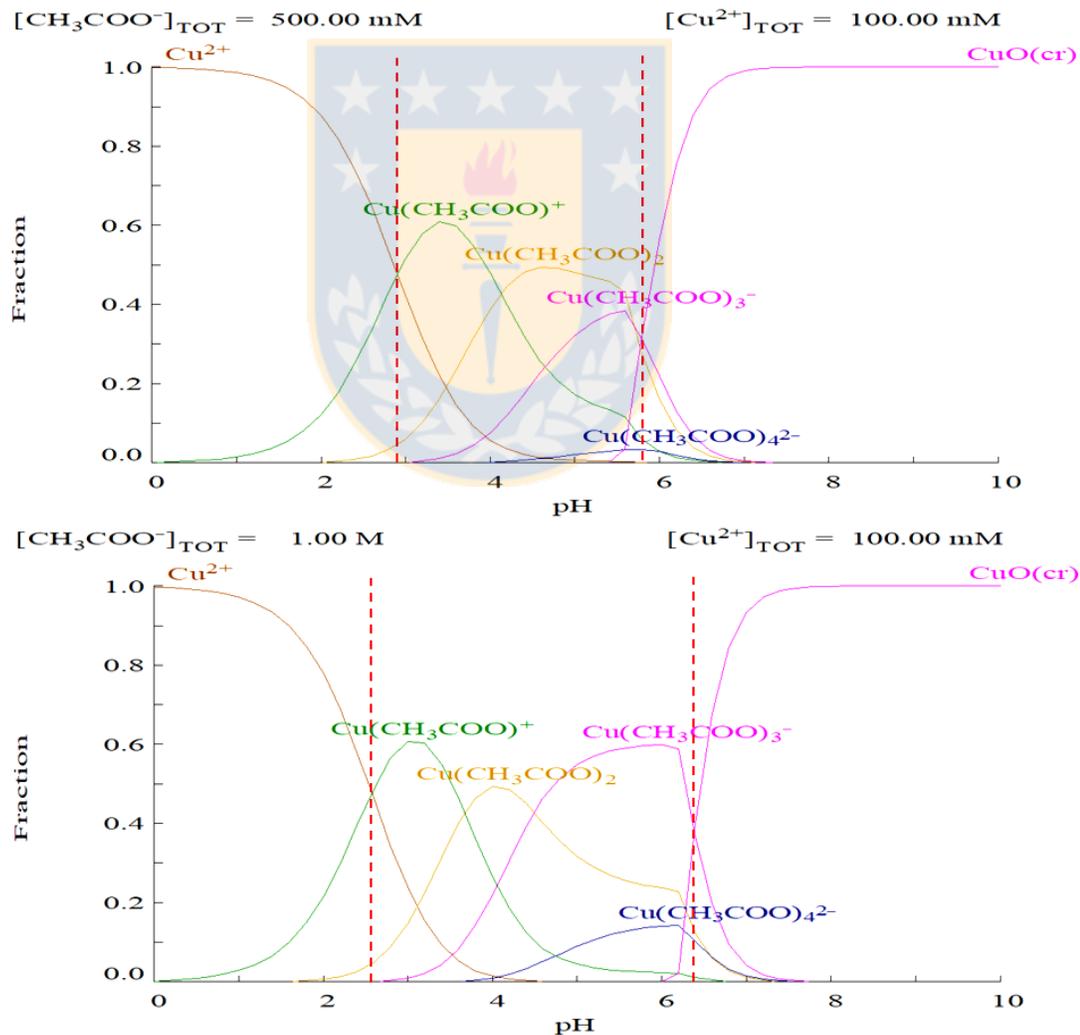


Figura 33 Comparación de la distribución de complejos de cobre entre sistemas con diferente concentración de acetato en medio acuoso. (Determinado con Software MEDUSA)

2.5.4 Temperatura.

Para que una reacción química proceda, se debe vencer la barrera energética que representa la transformación de reactivos en productos. A medida que las partículas se acercan experimentan fenómenos de repulsión entre sus capas electrónicas. El aumento de temperatura aporta la energía que se requiere para vencer estos fenómenos de repulsión, aumentando la probabilidad de colisión entre las moléculas, transformando así reactivos en productos, de este modo la aplicación de mayores temperaturas aumenta la velocidad con que ocurren los procesos de lixiviación [59]. Sin embargo la utilización de ácidos orgánicos presenta otros fenómenos relacionados con la aplicación de temperatura, como reacciones de precipitación de fases organometálicas que dificultan la disolución de los minerales, especialmente de especies contenedoras de cobre [14], [17], [24].

La **Figura 34** muestra que aumentos en la temperatura producen mayor disociación de los ácidos carboxílicos, lo cual favorece la disolución debido a la mayor disponibilidad de aniones en solución, la misma relación entre la temperatura y disociación ha sido reportada para el ácido acético y oxálico [58], [60]. Sin embargo, el aumento en el grado de disociación no es considerable como para justificar los costos asociados a operaciones en condiciones de temperaturas superiores a la ambiental.

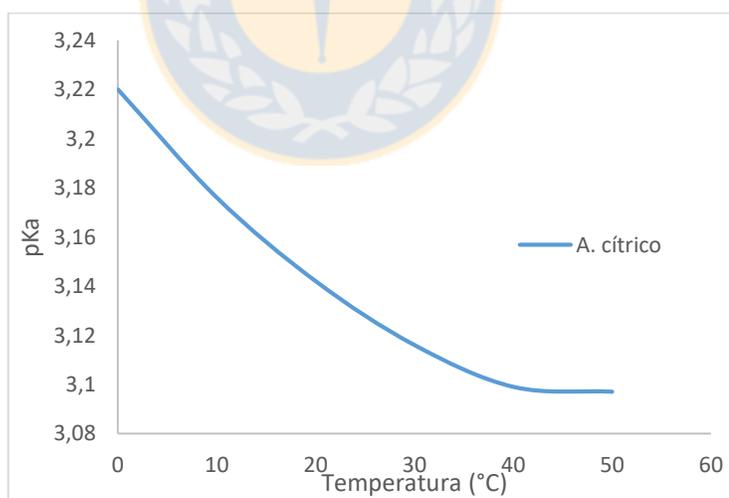


Figura 34 Constante de disociación en términos del pKa del ácido cítrico en función de la temperatura.
Fuente:[32]

Por otro lado, ha sido reportada la precipitación de fases orgánicas carbonosas al realizar la lixiviación de especies de cobre sobre los 80°C tal como indica **Figura 35**, esto debido a la saturación que produce la cinética acelerada de la reacción producto de la temperatura. Estos precipitados son de apariencia verde y consistencia viscosa, cuya difícil remoción inhibe la disolución de los óxidos de

cobre y disminuyen el contenido del catión cúprico en solución [14], [61]. La existencia de otros precipitados producto de la aplicación de mayor temperatura no ha sido observada y es probable que se deba a las características propias de los compuestos carbonosos de cobre formados. Se tienen antecedentes de otras fases orgánicas con contenido metálico que limitan la disolución de óxidos de hierro en medios con ácido oxálico, sin embargo, para este caso la aplicación de mayores temperaturas promueve la remoción de la capa formada [44]. La formación de precipitados es un aspecto relevante al momento de diseñar un proceso, por lo que el control de la temperatura es crítico en la operación.



Figura 35 Lixiviación de óxido cúprico de cobre en medio ácido cítrico a 80°C, [Ac] = 0.5 M , L/S = 40 ml/g , 400 rpm. Fuente:[14]

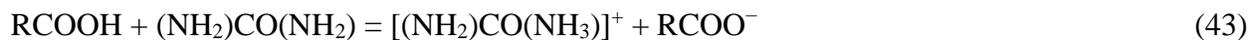
La **Tabla 20** compara la extracción posible a temperatura ambiente con la máxima extracción registrada a temperaturas superiores, en lo posible, la lixiviación debe evitar la aplicación de temperatura mediante fuentes externas, para así mantener los mínimos costos de producción posibles, por lo tanto la evaluación de la posibilidad de realizar esta operación a temperatura ambiente es fundamental para la economía del proceso.

Tabla 20 Variación de la extracción de metales desde especies minerales con la temperatura.

Especie	Ácido	Extracción (%) T = 25°C	Máxima Extracción (T °C)	Máxima Extracción (%)	Fuente
ZnO	Cítrico	60	50	90	[13]
MgO	Cítrico	80	45	90	[18]
Fe ₂ O ₃	Oxálico	10	100	100	[44]
Fe ₂ O ₃	Cítrico	SD	80	SD	[32]
CuSO ₄	Cítrico	80	70	85	[17]
Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	Cítrico	90	40	95	[31]
CuOSiO ₂ ·2H ₂ O	Cítrico	90	-	-	[33]
Fe ₃ O ₄	Cítrico	SD	80	30	[32]
CuO	Cítrico	-	60	90	[14]
Cu ₂ O	Acético	-	70	65	[24]

2.5.5 Aditivos utilizados

Debido a que la disociación de los ácidos orgánicos es menor que con los ácidos minerales convencionales, la utilización de aditivos que establezcan las bases conjugadas pueden mejorar considerablemente el proceso, ya que las formaciones de especies iónicas con los protones disociados en la solución producen el desplazamiento de las reacciones químicas hacia la disociación de los ácidos carboxílicos facilitando la formación de complejos organometálicos estables. La incorporación de urea como aditivo en soluciones con agentes lixiviantes orgánicos ha demostrado aumentos en la disociación de los ácidos carboxílicos, estabilizando la base conjugada a través de la siguiente reacción [24]:



2.5.6 Razón L/S

Mayores proporciones de líquidos producen mejoras en la eficiencia de extracción, sin embargo, el transporte y manejos de grandes volúmenes de líquidos debe ser considerado para el diseño de equipos del circuito y en la economía global del proceso. La presencia de mayor solución acuosa contenedora de reactivo lixivante aumentan la cantidad de reactivo disponible en las inmediaciones de cada partícula lo que mejora la cinética de la reacción [20]. Como se puede observar en la **Figura 36 b)** la proporción de sólidos tiene una incidencia importante en la extracción de metales, sin embargo la aplicación de mayores cantidades de líquidos está limitada por la máxima recuperación posible tal como muestra la estabilización de la curva en la parte **a)**.

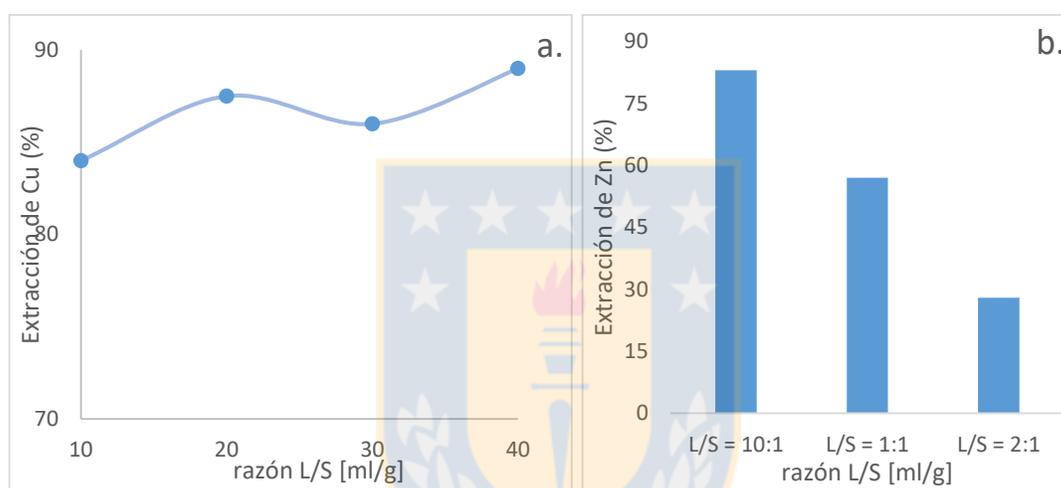


Figura 36 Efecto de la razón S/L en la extracción de metales desde materiales sometidos a lixiviación. **a)** CuSO_4 , Condiciones de operación: $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 60$ min, $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 1\text{M}$; **b)** ZnO , Condiciones de operación: $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 24$ h , $[\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2] = 1\text{M}$

2.5.7 Granulometría

El mineral requiere un tamaño óptimo para ser sometido al proceso de lixiviación, Usualmente la molienda es fina cuando la disolución se llevará a cabo dentro de estanques agitados, con tamaños de partículas más pequeños, los minerales están mayormente liberados exponiendo así una mayor área a los reactivos lixiviantes, lo que influye notablemente en la velocidad de disolución.

La liberación de las especies minerales es el proceso unitario más relevante en todo el circuito de procesamiento de minerales ya que demanda la mayor cantidad de capital e incide de forma directa en los costos unitarios del procesos metalúrgico, determinando la capacidad máxima de tratamiento e influyendo en la rentabilidad de la operación [3]. En la práctica, la existencia de una distribución de tamaños desempeña un importante rol en los valores de la cinética de los procesos de lixiviación, de

este modo es probable que el comportamiento general de la lixiviación difiera entre estudios realizados con mono tamaños y sistemas articulados.

En la utilización de ácidos orgánicos, se observó que la utilización de menores granulometrías tienen siempre efectos positivos en la tasa de disolución de las especies, salvo en los casos en que el tamaño de la partícula es tan pequeño que no experimenta el aporte energético del efecto mecano-químico de la agitación, sin embargo se debe mencionar que esta situación se produce con granulometrías extremadamente finas y en razones sólido-líquidos elevadas cuando la lixiviación se realiza en recipientes agitados [13].

2.5.8 Tiempo de lixiviación

La duración de los procesos metalúrgicos es fundamental ya que está relacionado directamente con la economía global del proceso. La lixiviación de los diversos materiales alcanza un grado máximo de extracción. Por otro lado, el tiempo de lixiviación determina el método de lixiviación y el dimensionamiento de los equipos entre otros[3]. La economía del proceso de lixiviación es función de la extracción de metal valioso alcanzada, sin embargo el porcentaje de disolución adquiere importancia económica cuando se conoce el tiempo necesario para una recuperación aceptable, la **Figura 37** muestra una curva típica obtenida en la lixiviación de materiales con ácidos orgánicos. En la fase inicial la disolución es relativamente rápida, sin embargo alcanzada las 4 horas la tasa de disolución decrece sosteniblemente, estabilizándose la curva cinética, de este modo existe un límite económico del proceso que puede ser determinado con pruebas de lixiviación en columnas en laboratorio [62].

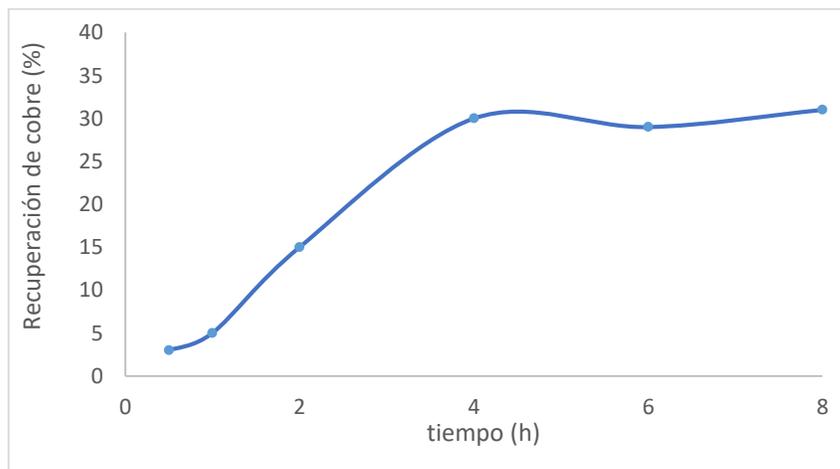


Figura 37 Lixiviación de tenorita utilizando ácido cítrico. Condiciones de operación: $[C_6H_8O_7] = 0.5 \text{ M}$, $L/S = 40 \text{ ml/g}$, 400 rpm , $T = 40^\circ\text{C}$. Fuente:[14]

2.7.10 Agitación

La agitación minimiza el espesor de la capa de difusión y si existe una fase gaseosa en el medio maximiza el área de las interfase involucradas[59]. Usualmente se utiliza cuando el material sometido a lixiviación tiene un importante valor económico, debido a que es el método de lixiviación más costoso desde el punto de vista de gasto de capital y costos de producción [63].

Las tasas de disolución con ácidos orgánicos mejoran notablemente con la agitación, sin embargo, y tal se ha mencionado con anterioridad, aumentos desmedidos en este parámetro bajo condiciones de molienda fina, tienen efectos perjudiciales en la recuperación [13], [31], [59], luego la determinación de la velocidad apropiada es relevante para minimizar los costos de producción, aunque por los mismos motivos, no se justifica la aplicación de este método a la utilización de ácidos orgánicos.



2.6 Impacto de la utilización de ácidos orgánicos en el proceso industrial.

Existen numerosos métodos para llevar a cabo el proceso de lixiviación, el método apropiado debe maximizar los beneficios económicos con los más bajos de costos de inversión y operación posibles. La lixiviación en primera instancia se basa en el ataque químico producido por los agentes lixiviantes y solo si se requieren mejores resultados desde el punto de vista cinético se considera el uso de otros reactivos, agitación, temperatura y presión, siempre y cuando el beneficio económico asociado justifique la aplicación. Otro factor relevante es el tiempo ya que determina el método de lixiviación más rentable. La extracción de metales depende del reactivo orgánico utilizado, la concentración del ácido, el tiempo de reacción, la razón sólido líquido, la temperatura, granulometría y la agitación. Estos parámetros tienen limitantes propias de la utilización de reactivos orgánicos. Las características y mecanismos de acción presentes en la lixiviación con reactivos orgánicos influyen en la ingeniería del proceso y en la aplicación de la técnica adecuada de lixiviación. El proceso de lixiviación no puede ser visto de forma aislada, ya que está inmerso en el circuito lixiviación – extracción por solvente – electroobtención, por lo que la recuperación de las especies de valor a partir de los complejos organometálicos es fundamental para el diseño del proceso. Una extracción, cinética y economía adecuadas para el proceso de lixiviación, no tiene mayor significado si no se puede integrar al circuito hidrometalúrgico.

2.6.1 Ácidos orgánicos y lixiviación

El procesamiento convencional que involucra el circuito Thin Layer de lixiviación puede ser aplicado sin inconvenientes sustituyendo los ácidos minerales por orgánicos.

El proceso de aglomeración podría eventualmente ser realizado con el reactivo orgánico como insumo, ya que adhesión de finos a las partículas gruesas depende del contenido crítico de humedad presente en el mineral, tal que una tensión superficial sea la suficiente para permitir la cohesión de las partículas, es decir, está en mayor medida atribuida a las características polares del agua que a la acción del ácido.

El curado consiste en un pre-tratamiento realizado con ácido concentrado que tiene como objetivo la distribución uniforme de agente lixivante y una dosificación adecuada creando condiciones favorables para la transformación de especies de cobre. En el caso del ácido sulfúrico el

curado resulta en la formación de sulfatos de cobre [64]. Una vez armada la pila, las soluciones lixiviantes aplicadas percolan a través del lecho ya acidulado y se limitan a disolver el sulfato.

El curado con ácidos orgánicos puede tener la misma relevancia en la disolución de minerales, aunque con ciertas diferencias. Para este caso, el pre-tratamiento a diferencia del realizado con ácido sulfúrico, tendría como objetivo crear un periodo de inducción que facilite la formación de complejos en el proceso de lixiviación en pilas. Dado el conocido efecto negativos que tiene el aumento de concentración de agente orgánico, debe evitarse el curado utilizando elevadas concentraciones de reactivo.

En términos de la lixiviación propiamente tal, es usual que las partículas contenedoras de cobre no reaccionen completamente con el ácido debido a la disminución del pH en el interior de la partícula. Tal como indica la **Figura 38**, la presencia de ganga reactiva cuando la dosificación de ácido no es óptima produce esta situación. Como indica la figura, el pH en el frente de reacción es 3.0 – 4.0, que corresponde al pH óptimo de operación del ácido cítrico, lo que genera expectativas sobre mayores grados de extracción en el proceso.

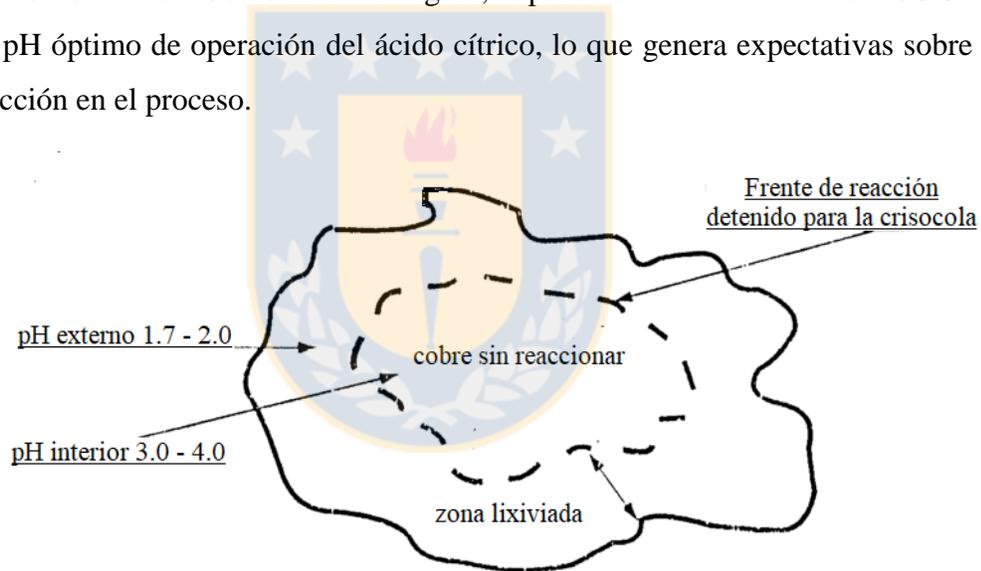


Figura 38 influencia de la ganga en la disolución de especies contenedoras de cobre. Fuente: [64]

2.6.2 Ácidos orgánicos y extracción por solventes.

En metalurgia extractiva el proceso de intercambio iónico, consiste en el tratamiento de soluciones de lixiviación para extraer uno o más compuestos, mediante la utilización de resinas. La utilización de resinas líquidas, más conocidas como extracción por solventes, utiliza reactivos líquidos de origen orgánico disueltos en un diluyente polar [3]. El objetivo de la integración de la extracción por solventes al circuito metalúrgico tiene al menos uno de los siguientes objetivos:

11. Separar y purificar uno o más metales de interés desde soluciones impuras, extrayendo selectivamente el metal de interés o bien la impureza.
12. Concentrar metales disueltos para disminuir los volúmenes a procesar.
13. Transferir metales disueltos desde solución acuosa compleja a otra que facilite procesos posteriores.

La extracción de complejos organometálicos debe considerar la especiación presente en el medio. El pH óptimo de operación para la extracción de cobre en la lixiviación es 3, en estas condiciones los citratos presentes corresponden a especies aniónicas y en menor medida neutras. De este modo la utilización de extractantes del tipo solvantante o las aminas pueden ser apropiadas para la extracción de los complejos organometálicos.

La **Figura 39**, muestra que la extracción de cobre utilizando D2EHPA en medio citrato es relativamente baja ya que el extractante utilizado es inapropiado debido a su carácter ácido. Como se aprecia en la **Figura 43** (página 76), la mayoría de las especies de cobre se encuentran en estado neutro o con carga global negativa. El cobre extraído con D2EHPA corresponde a la fracción de cobre presente iones cúpricos en solución cuando el pH es 2.5 (**Figura 43**). Una forma probable de mejorar la extracción de cobre es aumentar el pH sobre 3 y utilizar aminas para la extracción, ya que los citratos aniónicos de cobre son los predominantes.

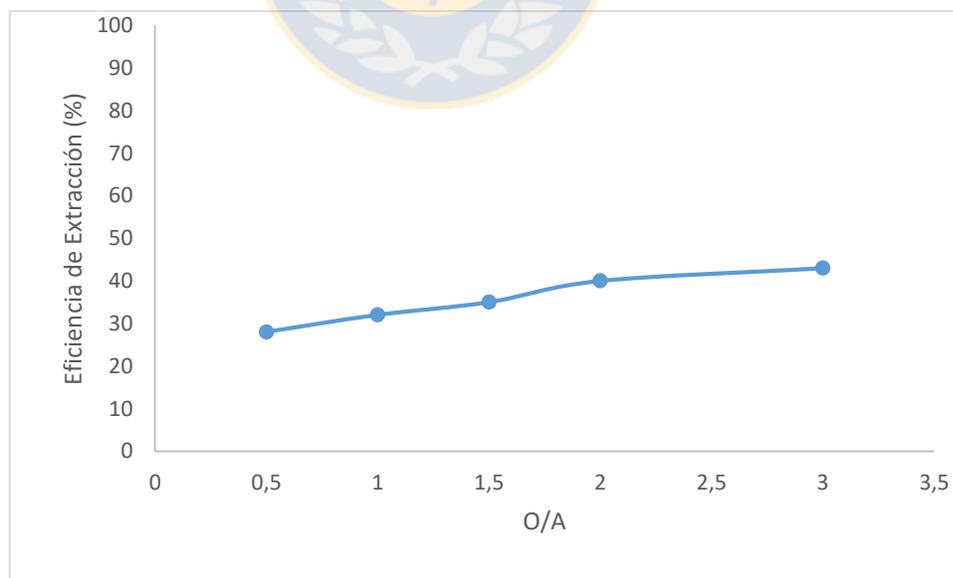
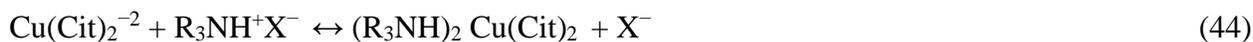


Figura 39 Efecto de la razón O/A en la extracción de metales en medio cítrico, Extractante D2EHPA , pH = 2.5. Fuente:[65]

La descarga de los extractantes aniónicos se puede realizar en contacto con solución acuosa con bajo contenido de ligando, si bien se puede utilizar agua, se utilizan soluciones ligeramente ácidas para evitar la hidrólisis del ion metálico en solución. La ecuación de extracción propuesta se puede representar de la forma:



2.6.3 Ácidos orgánicos y electro-obtención

La presencia de iones citrato en las celdas electrolíticas afecta negativamente el proceso de electro-obtención, ya que adsorbe superficialmente a esta especie suprimiendo su electro reducción debido a la formación de complejos, de esta forma inhibe que los iones cúpricos en solución puedan depositarse en el electrodo produciendo preferencialmente la formación de complejos organometálicos. Sin embargo, se ha reportado la siguiente reacción de reducción de citratos de cobre [66]:



Lo que indica que existe la posibilidad de depositar cobre directamente desde los citratos metálicos, aunque se sugiere que el citrato libre producto de la electro-reducción de los citratos cúpricos puede adsorberse en el electrodo formando una capa de bloqueo que actúa como supresora de la electrodeposición de cobre [66].

2.6.4 Ácidos orgánicos y corrosión de equipos

La mayoría de los circuitos de lixiviación incluyen diferentes equipos susceptibles a la corrosión como consecuencia de los agentes lixiviantes; cañerías, bombas y contenedores, experimentan constantemente el ataque electroquímico del medio, ya que se cumplen todas las condiciones para la disolución de los metales. Por un lado, la disolución de hierro puede aportar los electrones, mientras que los protones y el oxígeno disuelto pueden aceptarlos, produciendo un par galvánico de corrosión.

En general los compuestos orgánicos pueden considerarse como inhibidores de la corrosión, especialmente cuando presentan heteroátomos [67], los ácidos carboxílicos, no presentan estas características en su estructura molecular, aun así, tienen efectos positivos en el control de la corrosión en medio acuoso [29], [66]–[68].

La oxidación de los elementos metálicos en soluciones agresivas induce la acumulación de cargas positivas en la superficie, lo que produce la atracción electrostática por parte de contra iones negativos como el cloruro y sulfatos, capaces de catalizar la corrosión. La presencia de ácidos orgánicos, si bien no es capaz de detener la acción corrosiva del medio, disminuye la velocidad de disolución [67]. La eficacia del efecto inhibitor de los ácidos carboxílicos generalmente con la concentración y decrece con aumentos de la temperatura [67], [69].

El principal mecanismo que inhibe la corrosión metálica en medio carboxílico, es la adsorción de estas sustancias, que protegen al metal del medio induciendo la formación una capa pasivante, aunque esto depende entre otros factores de la carga del metal, el tipo de electrolítico y la estructura química del inhibidor.

Adicionalmente las características de la pasivación otorgada por los inhibidores orgánicos presenta ventajas sobre la causada por inhibidores inorgánicos, ya que son menos porosas y cubren uniformemente la superficie del metal. Es importante señalar que la corrosión con ácidos orgánicos es inevitable, sin embargo, es considerablemente menor que con ácido sulfúrico.

La **Figura 40** muestra que aumentos en la concentración de ácido benzoico provocan una disminución en la corriente catódica y anódica, cuando es utilizado como aditivo en soluciones con ácido sulfúrico, lo que implica que este ácido orgánico es capaz de inhibir la corrosión de acero en medio ácido sulfúrico [68].

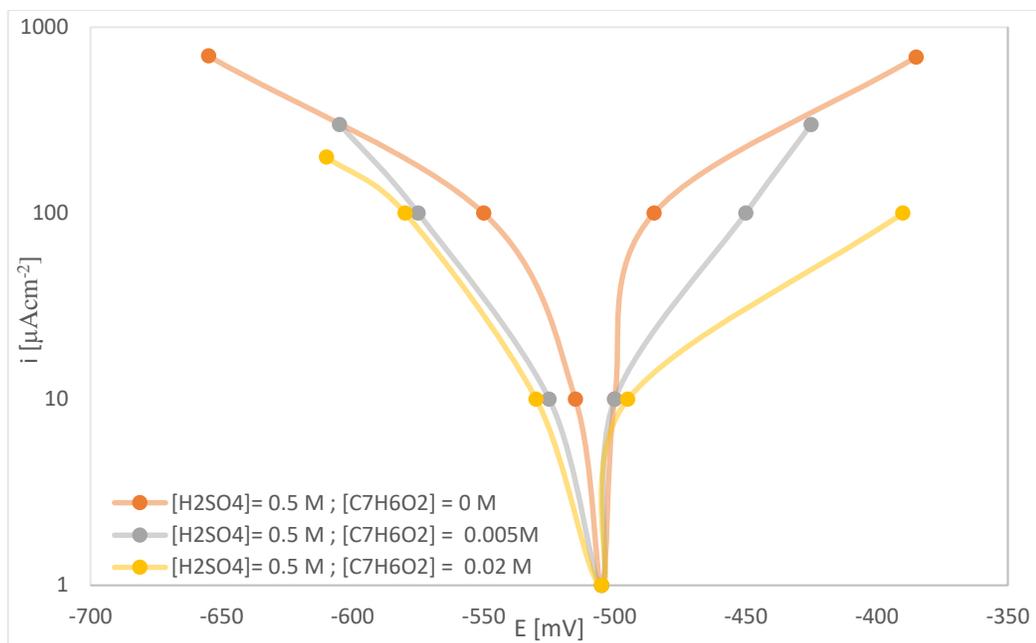


Figura 40 Curva de Polarización de acero en presencia de ácido sulfúrico 0.5 M y cantidades variables de ácido benzoico. Fuente: [68].

2.6.5 Ácidos orgánicos: disponibilidad y precio

Para evaluar la posibilidad técnica de utilizar ácidos carboxílicos a nivel industrial, se debe considerar la disponibilidad a nivel internacional de los reactivos y compararla con la del ácido sulfúrico como principal agente lixiviante en la recuperación de cobre desde minerales.

La **Figura 41** expone datos sobre la producción mundial de ácidos orgánicos y el precio que tienen estos en el mercado internacional, adicionalmente muestra el consumo de ácido sulfúrico en minería producto de la minería del cobre estimado en un 5% de la producción total anual [70]. Como expone la gráfica, existe un déficit actual de ácidos carboxílicos no permiten satisfacer la demanda actual de la industria del cobre, ya que de la producción expuesta está destinada en su mayoría a otras actividades industriales. Sin embargo, una mayor demanda por estos insumos puede promover la mayor producción de estos ácidos, ya que las materias primas para su producción son del tipo biológica y se encuentran en grandes cantidades en la naturaleza. Por otro lado, el costo de los ácidos carboxílicos es superior al del ácido sulfúrico, situación que puede estar influida por la calidad y procesos de purificación que incluye la producción de estas sustancias, ya que su utilización actual esta aplicada al área farmacéutica y alimentaria, que requieren mayor grado de pureza de los insumos.

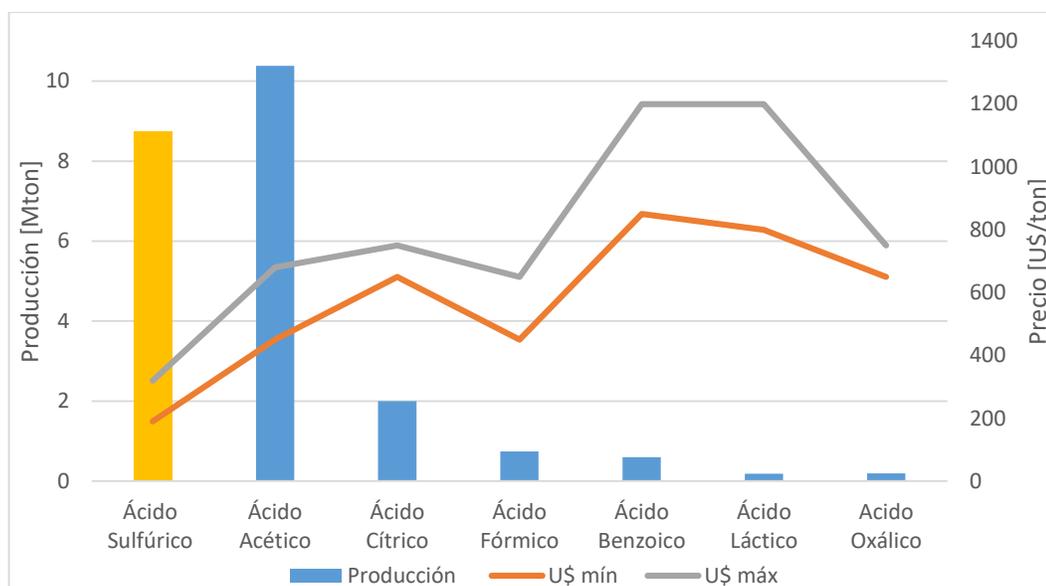


Figura 41 Producción mundial de ácidos carboxílicos y comparación con la demanda de ácido sulfúrico utilizada en los procesos de obtención de cobre a nivel mundial. Fuente: [70], [71]

2.7 Ácidos orgánicos y medioambiente

Los ácidos minerales como el HCl, H₂SO₄ y HNO₃ son utilizados comúnmente como reactivos de lixiviación, de los anteriores el ácido sulfúrico es el preferido [1], sin embargo causan contaminación ambiental y disuelven impurezas no deseadas. Los ácidos orgánicos a concentraciones adecuadas representan riesgos ecológicos menores [7], además su capacidad de biodegradación y mayor selectividad de los ácidos orgánicos los hacen atractivos agentes lixiviantes pese a la comparativa baja eficiencia de disolución [13]. El riesgo que presenta la lixiviación en general, en términos de los agentes lixiviantes es la posibilidad de que las soluciones contaminen las aguas superficiales y/o subterráneas. Las aguas ácidas atacan otros minerales pudiendo acarrear elementos tóxicos al medio ambiente. Los ácidos orgánicos al ser débiles representan menores riesgos en este aspecto. Los ácidos carboxílicos están presentes en la naturaleza y son insumos de medicamentos e industria alimentaria, por lo que representan un riesgo mucho menor que los ácidos convencionales.

2.8 Comparación con procesos de lixiviación convencional

Los ácidos orgánicos pueden ser comparados con los agentes lixiviantes convencionales en términos operacionales y económicos. Estos parámetros permiten definir cuáles son las ventajas que tienen que permiten una aplicación alternativa a los métodos hidrometalúrgicos de extracción de metales existentes. Debido a que el principal agente lixiviante en la industria hidrometalúrgica del cobre es el ácido sulfúrico [2], las comparaciones se harán con este ácido mineral y se exponen en la tabla siguiente:

Tabla 21 Comparación general entre el ácido sulfúrico y los ácidos orgánicos en aspectos relevantes para el proceso de lixiviación.

Parámetro	Ácidos orgánicos	Ácido sulfúrico
Acidez de la solución	<ul style="list-style-type: none"> -Generan soluciones moderadamente ácidas -Control del pH más simple que con ácidos minerales. -Aparente menor eficiencia de disolución. -Mayor selectividad que con la utilización de ácido sulfúrico. [18] -Realizan extracción de metales en condiciones ligeramente ácidas (pH 3-5) 	<ul style="list-style-type: none"> -Generan soluciones fuertemente ácidas. -Control del pH más complejo. -Alta eficiencia de disolución. -Condiciones ácidas de extracción de metales.
Efecto sobre los equipos	<ul style="list-style-type: none"> -Menor efecto corrosivo en equipos durante operaciones industriales [72]. -El efecto corrosivo de los ácidos orgánicos puede ser controlado con aditivos [68]. 	<ul style="list-style-type: none"> -Alto efecto corrosivo en equipos. -Control de la corrosión basado en recubrimientos costosos.
Efectos ambientales	<ul style="list-style-type: none"> -Fácilmente Biodegradables [73] -Las técnicas de extracción con ácidos orgánicos tiene a ser no toxica para la salud humana y el medio ambiente [18]. -Los ácidos orgánicos pueden ser regenerados[27][11]. 	<ul style="list-style-type: none"> -Ambientalmente muy nocivo. -Requiere integrar el insumo constantemente al circuito.
Económicos	<ul style="list-style-type: none"> -Pueden ser sintetizados a partir del metabolismo de microorganismos (A.Niger en el caso de ácido cítrico)[7]. -Son usualmente más caros que los ácidos minerales [27], [70], [71]. -Plantas de ácido con aparentes bajos costos de capital[27]. 	<ul style="list-style-type: none"> -Pueden ser producidos a partir de gases del tipo SO_x producto de las operaciones de fundición. -Más económico que los ácidos orgánicos . -Mayor disponibilidad actual en comparación a los ácidos orgánicos [70].

- Inexistencia de estudios de los alcances económicos de la utilización de ácidos orgánicos en minería.

Insumos	<ul style="list-style-type: none"> -Consumo similar de agua [27]. -Posible utilización de urea para mejorar la extracción de metales [24]. -Utilización de aditivos para disminuir los efectos corrosivos en equipos es opcional ya que de por sí producen menor corrosión [68] 	<ul style="list-style-type: none"> -Reactivos usuales utilizados en procesos hidrometalúrgicos (Sulfato de cobalto , floculante , Goma Guar , etc...)
Operacional	<ul style="list-style-type: none"> -Los ácidos orgánicos pueden ser reciclados [67] [27]. -Las sales de ácidos orgánicos son solubles en agua y pueden filtrarse con facilidad desde productos sólidos [27]. -Control de pH menos crítico en operaciones de extracción. -Temperatura limitada por la descomposición y rango lixivante de los ácidos orgánicos [18]. -Temperatura limitada por la precipitación de fases carbonosas de difícil remoción [14], [31]. 	<ul style="list-style-type: none"> - Control de pH crítico para lograr selectividad. -Su utilización está probada en circuitos hidrometalúrgicos de obtención de cobre. -Permite temperaturas más altas de operación.
Lixiviación de Óxidos y Extracción	<ul style="list-style-type: none"> -Altos niveles de extracción de cobre desde carbonatos(92%)[31], silicatos (91%) [33], sulfatos(80%) [17]y oxido divalente(95%)[14] de cobre. - Cinética de extracción gira en torno a los 30 minutos para carbonatos de cobre , 3 horas para silicatos de cobre y 2-6 horas para óxidos divalentes. 	<ul style="list-style-type: none"> - Altos grados de extracción para las especies de fácil disolución, para la tenorita bordea el 100% de disolución en pocos minutos [14]. -Disolución incompleta de cuprita [26]. -Disolución completa de crisocola en horas [4].
Lixiviación de Sulfuros y extracción	<ul style="list-style-type: none"> -Muy poco probable, aunque el ácido acético podría tener cierta aplicación [17]. 	<ul style="list-style-type: none"> -Disolución de sulfuros requiere utilizador de agentes oxidantes, presión y temperatura. O bien, a temperatura ambiente catalizada por bacterias[4].
Selectividad	<ul style="list-style-type: none"> -Muy selectivo debido al pH de lixiviación, además permite controlar la distribución de complejos formada. 	<ul style="list-style-type: none"> Menos selectivo, ya que la alta acidez producida disuelve múltiples impurezas.

3. Análisis del estado del arte y propuesta exploratoria

La revisión bibliográfica realizada tiene como objetivo fundamental estudiar y analizar los aspectos más relevantes de la lixiviación con ácidos orgánicos, esto hace necesario conocer la mineralogía de las especies que entraran en contacto con las soluciones lixiviantes. En general las especies de valor que son lixiviables están contenidas en óxidos, sin embargo, el comportamiento del consumo de ácido y de la disolución de la ganga es fundamental para la economía del proceso.

3.1 Análisis del desempeño de ácidos orgánicos en la extracción de elementos de valor

Para considerar la utilización de ácidos carboxílicos como agentes lixiviantes en remplazo del ácido sulfúrico, se debe distinguir las especies mineralógicas presentes en solución. Para los minerales oxidados existen tres situaciones que deben ser tratadas independientemente para analizar los resultados de forma óptima.

Sulfatos, carbonatos y silicatos de cobre: Son fácilmente solubles en ácido sulfúrico y también en soluciones que contienen ácidos carboxílicos. Cuando los ácidos orgánicos reemplazan al ácido sulfúrico, se pierde el efecto positivo que aportan los protones debido al gran grado de disociación. Sin embargo, este efecto compensado en gran medida por el poder complejante que tienen los carboxilatos disociados. La formación de complejos estables es el principal mecanismo catalizador de la disolución de estas especies.

Con respecto a los parámetros de lixiviación, la aplicación de temperatura no tiene mayores efectos en la disolución de estos minerales, y la extracción es bastante alta a temperatura ambiente. Los complejos organometálicos de cobre son bastante solubles y no precipitan a temperatura ambiente, salvo situaciones en que la temperatura del sistema es superior a 70°C, bajo esa condición el cobre precipita como fase contenedora de carbono e impide la disolución. Si bien la granulometría pequeña mejora la eficiencia de extracción, no existe justificación económica que permita la disminución del tamaño de las partículas a rangos inferiores a los usualmente utilizados en lixiviación, además este tipo de operaciones pueden afectar negativamente el proceso causando apozamientos y dificultad en la percolación de los agentes lixiviantes.

Lixiviación de óxidos cúpricos de cobre: La máxima extracción reportada para esta especie es casi completa a temperaturas superiores a 50°C, lo cual es negativo, ya que la aplicación de

temperatura hace inviable el tratamiento de la especie. Sin embargo, los tiempos en que son realizados los estudios de disolución de tenorita ascienden a unas pocas horas, y si bien están realizados en condiciones que favorecen la cinética de la reacción, resulta insuficiente para calificar, como ineficiente la disolución de esta especie con ácidos orgánicos. Si se consideran los antecedentes de lixiviación, esta especie requiere de medios con mayor acidez para ser disuelta, condición no cumplida por los ácidos orgánicos. Sin embargo, existen fundamentos termodinámicos que permiten concluir que la disolución a temperatura ambiente puede lograr altas extracciones, aunque bajo periodos de acondicionamiento más prolongados. El tiempo de inducción para esta especie no está determinado y puede incluso alcanzar la duración misma de las pruebas de lixiviación expuestas en la revisión bibliográfica. Las mejoras cinéticas y de extracción alcanzadas a mayor temperatura para la tenorita se basa en la mayor energía disponible que permite vencer la activación de la reacción y en segundo lugar a los aumentos en la disociación de ácido, produciendo mayor cantidad de protones en el medio que inician la disolución de la tenorita. Si bien esta disociación adicional es pequeña, sugiere que la temperatura disminuye los tiempos de inducción para la disolución de la especie, es decir, a temperatura ambiente el grado de extracción podría ser el mismo, solo que con periodos de lixiviación más prolongados. Considerando la duración normal de un ciclo de lixiviación, no puede descartarse la temperatura ambiente como parámetro de operación del sistema.

Con respecto a la disolución de cuprita utilizando ácidos orgánicos, no existen estudios que tengan como protagonista la disolución de esta especie y en los estudios en los cuales está presente, no tienen como objetivo la recuperación de cobre, e incluso se considera a la cuprita como una impureza. Cabe destacar que la recuperación de cobre desde cuprita con ácidos orgánicos cuyo principal mecanismo de disolución es complejante, no es efectiva, de este modo la utilización de ácido cítrico como único agente lixivante tendría efectos mínimos en la recuperación. Con base en la revisión bibliográfica realizada la disolución a temperatura ambiente alcanzaría valores despreciables, aunque se acercan al 70% en presencia de aditivos y alrededor del 40% con aplicación de temperatura superiores a 70°C. Sin embargo, se debe mencionar que las condiciones en que se realizaron las pruebas de lixiviación son totalmente desfavorables para la extracción de cobre ya que se realizaron a pH superior a cuatro y con concentraciones de ácido acético elevadas (5 M). Es conocido el efecto negativo que tienen las altas concentraciones de ácidos orgánicos en la recuperación de especies. Es poco probable que el ácido acético presente propiedades oxidantes, aunque la formación de hidrogeno gas durante la disolución de cuprita, junto con recuperaciones superiores al 50% obtenidas, no permite descartar la reducción directa de este ácido orgánico.

Extracción de elementos metálicos presentes en la ganga: Los ácidos orgánicos son capaces de disolver escasamente los óxidos de hierro que se presentan como la principal impureza en la matriz sometida a lixiviación. Estudios realizados muestran que la disolución de hematita es considerable solo con ácido oxálico y a temperaturas cercanas a la ebullición. De esta forma los ácidos orgánicos se presentan como alternativas mucho más selectivas que los ácidos minerales, lo que puede tener efectos positivos en la economía del proceso o bien compensar los probables tratamientos adicionales involucrados en la elaboración del producto final. Por otro lado, la existencia de especies más solubles de hierro como la magnetita, que pueden ser lixiviadas por ácidos orgánicos pueden contaminar las soluciones, sin embargo, la distribución de especies carboxilato–metal aporta selectividad al sistema en los procesos posteriores de extracción.

Parámetros de lixiviación: El manejo del pH en el proceso de lixiviación con ácidos orgánicos es crítico, ya que la velocidad de reacción, la distribución de especies y el grado de extracción, dependen en gran medida de la acidez del sistema, aún más importante es la distribución de especies obtenida.

Con los datos recopilados es posible establecer que la concentración óptima para la recuperación de cobre desde los óxidos es de 0.4 M y un pH cercano a 3. La elección de estos parámetros favorece la especiación de aniones organometálicos de cobre.

Los ácidos orgánicos solo pueden disolver sulfuros simples divalentes, pero en ningún caso especies sulfuradas de cobre, en especial la calcopirita que es conocida por su carácter refractario, lo anterior es atribuido a que SE requieren condiciones oxidantes para su disolución. En este sentido, el único ácido que podría tener cierta aplicación es el acético, aunque su aplicación no se ha estudiado y probablemente la cinética involucrada sea excesivamente lenta.

En cuanto a los métodos de lixiviación, los métodos de percolación son probablemente los más aplicables desde el punto de vista teórico, aunque faltan antecedentes para afirmar que técnicamente obtiene recuperaciones análogas a las logradas con los ácidos minerales, por otro lado sistemas agitados de lixiviación al tener costos elevados de molienda hacen poco atractiva esta opción, más aún si se considera el cobre como especie de valor.

3.2 Flowsheet: Lixiviación de minerales de cobre con ácidos orgánicos

3.2.1 Conminución: Chancado Primario

Corresponde a la primera etapa del circuito y tiene por objetivo liberar especies valiosas contenidas en los minerales, usualmente se realiza en seco y obtiene partículas de tamaños aproximados de 1,27 cm. Los equipos a utilizar están contruidos con aleaciones especiales de acero de alta resistencia. Para los tamaños de partículas usuales utilizados en las pilas de lixiviación se requieren tres etapas de chancado [74].

La imposibilidad de realizar el chancado en una sola etapa se debe a la dureza y compactación del material determinados por el tamaño de la alimentación. Por otro lado, los equipos establecen la capacidad y tamaño del producto final. La elección adecuada de los equipos se hace considerando tanto las características del mineral, como la capacidad [3]. En la **Figura 42** se muestra esquemáticamente la forma de elección de los equipos chancadores. Considerando la mineralización dura presente en nuestro país y la alternativa más económica disponible para conminución se debería en lo posible, escoger un chancador de mandíbula.



Figura 42 Esquema general de equipos utilizados en chancado en función de la capacidad y dureza del material

3.2.2 Clasificación y transporte

Clasificación: Harneros

La utilización del harneado simple por estratificación con movimientos circulares es el más utilizado y su uso se extiende al 80% de las operaciones [3]. El material que llega a la malla crea una capa de material sobre el harnero. Los movimientos vibratorios circulares generan una estratificación del material el que posteriormente se separa. El diseño es flexible y el material de la malla se escoge en función del tamaño de partícula y la humedad (*Anexo 26*). Las dimensiones dependen de la capacidad requerida.

Transporte: Correas transportadoras

El mecanismo más eficiente para el transporte de material son las correas transportadoras. Tienen ventajas sobre otros métodos como camiones o trenes que permiten su aplicabilidad a múltiples requerimientos de la industria. Como medios de transporte entre los diferentes procesos, no tienen competencia en cuanto a la capacidad de transporte, además su reparación o reemplazo es fácil con costos de mantención rutinarias mínimos[3].

Como respuesta a la necesidad de múltiples puntos de descarga, las líneas modulares de correas transportadoras de cintas pueden ser extendidas, acortadas o reubicadas con un mínimo de trabajo y tiempo permitiendo muchos puntos de descarga y alimentación.

Equipos de cargas y descarga de pilas de lixiviación

Dependiendo de la dimensión de las operaciones, para el carguío de pilas se hace habitualmente con camiones o apiladores de correa (stackers) autopropulsados, se evita el uso de cargadores ya que dañan los aglomerados [3]. Para operaciones mayores la utilización de correas modulares articuladas que terminan en un stacker es usual. Si las operaciones son de una capacidad muy alta sistemas apiladores sobre orugas alimentadas con correas estacionarios y móviles son utilizadas. Para la descarga de las pilas se utilizan rotopalas.

3.2.3 Conminución: Chancado secundario – terciario

A partir de la segunda etapa el control del tamaño adquiere importancia, por lo que la utilización del chancador de mandíbula queda descartada. Debido a la eficiencia se utilizan chancadores de cono estándar que son más adecuados para la reducción de tamaño y para lograr tamaños más controlados del producto final. Dentro sus ventajas, la forma de la cámara de chancado y la posibilidad de variar la abertura de la alimentación y descarga otorga más flexibilidad y control en la operación. En cuanto al chancado terciario, requiere mayor certeza en su diseño ya que el éxito de las etapas posteriores depende del tamaño del producto.

Debido a la mineralización dura habitual en la minería chilena los chancadores de cono o de impacto de eje vertical son adecuados.

3.2.4 Aglomeración y curado

La operación de aglomeración se realiza en tambores aglomeradores. Los insumos requeridos son agua, para generar la tensión superficial necesaria que produzca la adhesión de finos a la superficie de gruesos y ácido cítrico, para generar el tiempo de inducción necesario para la operación. La disminución de la tensión superficial debido a la utilización de ácidos orgánicos no es significativa, aunque cabe señalar que disminuye con aumentos de concentración. A modo de ejemplo la tensión superficial del agua disminuye en un 9% cuando la concentración de ácido cítrico es de 3 M [75], de este modo no representa un problema significativo para la operación.

El ácido cítrico utilizado en esta etapa tiene como función inducir la disolución de las especies en el medio, situación similar a la del ácido sulfúrico, ya que se requiere la acción de los protones en primera instancia para liberar algunos cationes hacia la solución, por este motivo y los malos resultados obtenidos a altas concentraciones, la utilización de ácido concentrado no es recomendada. La solución lixiviante utilizada en el riego de la pila, tendría como objetivo el arrastre de los complejos formados, la formación de nuevos complejos y aportar la acidez necesaria que permita una distribución de especies apropiada con mejor extracción y cinética. Si es económicamente viable, la adición de urea es recomendable y si hay presencia de especies como cuprita, se recomienda la utilización de ácido acético.

3.2.5 Lixiviación

La lixiviación de especies ha demostrado mayor eficiencia a concentraciones bajas de ácido cítrico, equivalentes a 0.4 M con un pH aproximado de 3 generado por el mismo ácido agregado (*Anexo 27*). Aparentemente podría ser realizada a temperatura ambiente y si existen óxidos de cobre de valencia inferior la utilización de ácido acético podría ser de utilidad, aunque las distribuciones finales de especies siempre corresponden a citratos metálicos. En la misma línea, la combinación de ambos ácidos no representa inconvenientes para el proceso de lixiviación. La *Figura 43* muestra la distribución de especies en condiciones normales de lixiviación, el pH óptimo de operación es 3, en el sistema los complejos organometálicos se encuentran predominantemente en forma aniónicas.

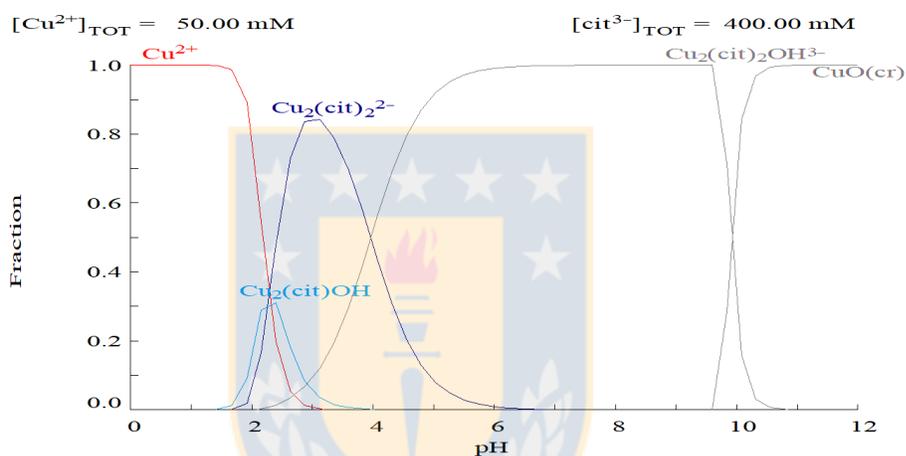


Figura 43 Distribución de citratos de cobre en medio acuoso.(Determinado con Software MEDUSA)

Cuando existe cuprita en el material a lixiviar, es necesario conocer la distribución de especies en medio ácido acético (*Anexo 28*), la cual consiste fundamentalmente en acetatos cúpricos de carga positiva, lo que podría eventualmente generar problemas en el proceso de extracción debido a la presencia de complejos organometálicos positivos (acetatos) y negativos (citratos). Sin embargo, al estudiar los complejos organometálicos presentes en solución cuando ambos ácidos están en el medio, los complejos formados son predominantemente aniónicos y del tipo citrato. La *Figura 44* muestra que el pH de operación adecuado es 3 debido a que favorece la disolución de especies y la extracción de cobre, cabe destacar que existe una fracción insignificante de iones cúpricos en solución que no forma complejos a este pH de operación.

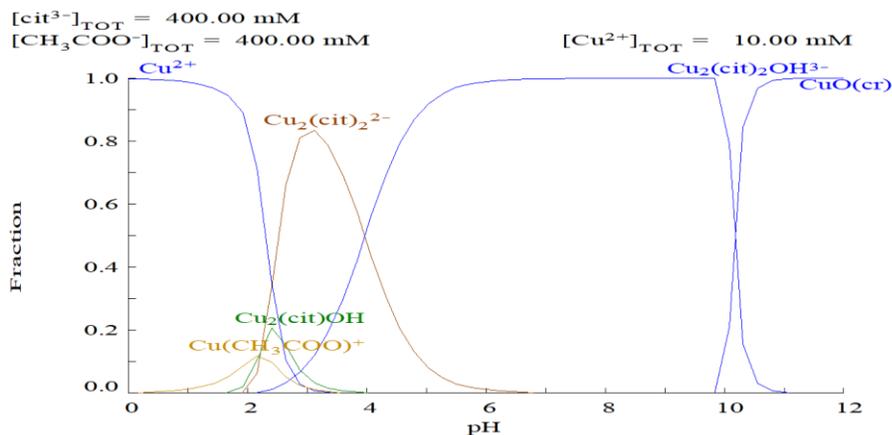
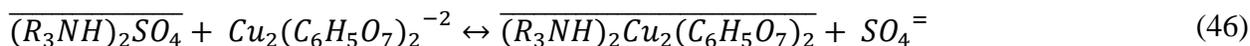


Figura 44 Diagrama de especiación de cobre en medio cítrico y acético.
(Determinado con Software MEDUSA)

El comportamiento de las especies de hierro en solución es de interés debido a su presencia en los materiales sometidos a lixiviación. En general el grado de extracción de los óxidos de hierro con ácidos orgánicos es bajo, sin embargo, la presencia de materiales contenedores de hierro con valencia +2, pueden diluirse de forma total y/o parcial ocasionando la contaminación del PLS producido. La especiación de hierro en medio cítrico y acético, muestra que hasta pH 3,5 las especies de hierro están distribuidas en una serie de cationes organometálicos con carga global neutra o predominantemente catiónica (*Anexo 29*), lo cual aportaría, en primera instancia, selectividad en el proceso de extracción por solventes. Luego del pH mencionado con anterioridad, el complejo citrato de hierro se presenta de forma aniónica, lo cual es perjudicial para la selectividad del proceso. Otros contaminantes posibles como níquel, zinc, magnesio y manganeso, no representan mayores problemas a pH de operación inferior a 4 ya que la extracción posterior con sales de aminas no es selectiva para los complejos orgánicos de estos metales

3.2.6 Primera etapa de extracción por solventes

Debido a que las especies predominantes en solución presentan carga global negativa, la extracción se puede realizar con aminas terciarias. La sal de amina a utilizar debido a la ventajas que aporta en el proceso es del tipo $\overline{(R_3NH)_2SO_4}$, se propone la siguiente ecuación de extracción para citratos aniónicos utilizando sal de amina:



Como se mencionó antes, los demás complejos organometálicos de cobre en solución son positivos, por lo que no son extraídos en esta etapa. Los productos principales de la primera extracción por solventes son un orgánico cargado con el complejo organometálicos de cobre y una solución que contiene cationes organometálicos de metales considerados impurezas en medio sulfato. Esta solución puede ser tratada y purificada

3.2.7 Re-extracción

El orgánico cargado se contacta con una solución acuosa ligeramente ácida, lo que lleva consigo la regeneración de la sal de amina. Si el medio de restricción se acidifica con ácido sulfúrico se puede proponer la siguiente reacción:



Regeneración del extractante sal de amina [76], [77]:



De la primera operación de re-extracción se obtiene el orgánico regenerado y una solución acuosa de aniones cítricos de cobre.

3.2.8 Segunda etapa de extracción por solventes

La segunda etapa de extracción por solventes se realiza en dos partes, la primera considera el reacondicionamiento de la solución para obtener iones cúpricos y ácido cítrico. Luego del reacondicionamiento la extracción con solventes utilizando quelantes permite extraer los iones de cobre dejando una solución acuosa de ácido cítrico permitiendo así su separación.

Reacondicionamiento de la solución

La solución acuosa que proviene de la primera etapa de extracción por solventes contiene iones cítricos de cobre, al disminuir el pH en torno a 2 se produce un cambio en la distribución de especies quedando el ion cúpricos como predominante, tal como muestra la *Figura 45*.

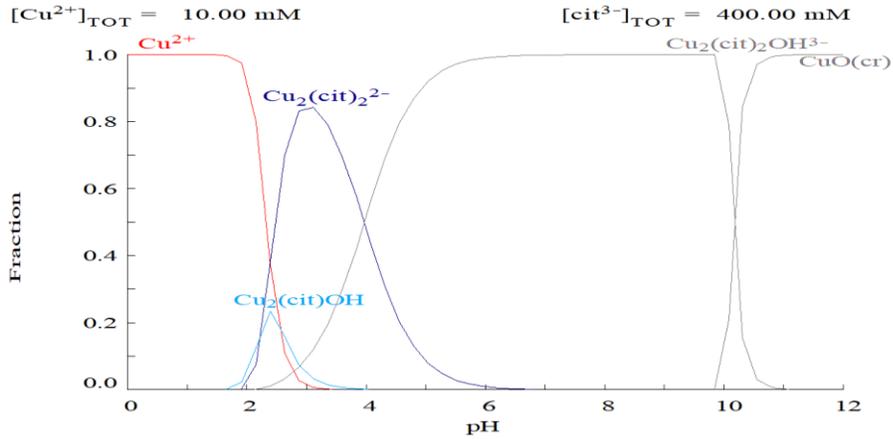


Figura 45 Distribución de especies de cobre en medio citrato en función del pH. (Determinado con MEDUSA)

Además si el reacondicionamiento se hace con ácido sulfúrico diluido se lograrían los siguientes objetivos:

- La regeneración de ácido cítrico [27].
- Alcanzar un pH de optimo que permita la liberación de iones cúpricos y permita su extracción.
- Obtener una solución concentrada en condiciones óptimas para electroobtención convencional.

La **Figura 46** muestra que el pH de reacondicionamiento permite que el ácido cítrico permanezca como principal especie citrato en solución, luego del reacondicionamiento procede la segunda extracción por solventes.

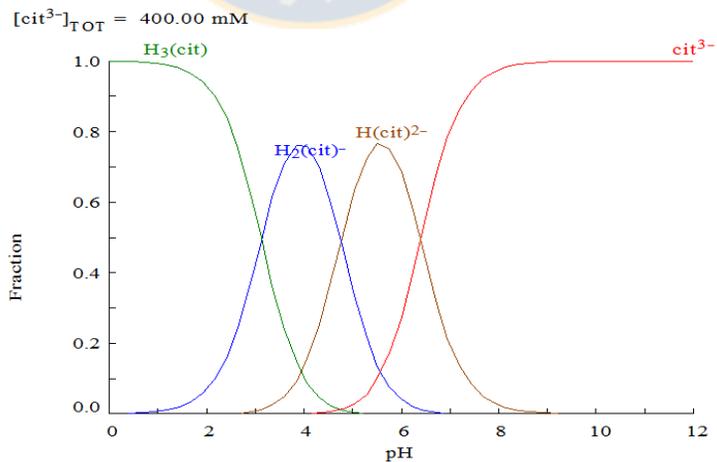


Figura 46 Distribución de especies citrato en función del pH. (Determinado con MEDUSA)

Extracción por solventes convencional y precipitación

Luego del reacondicionamiento, la solución a pH 2 contiene ácido cítrico y iones cúpricos, la segunda extracción con quelantes permite separar los iones cúpricos que quedan en el orgánico cargado del ácido cítrico que es enviado nuevamente a lixiviación. En la precipitación, el acuoso rico en iones cúpricos luego de la segunda extracción puede precipitarse vía electroobtención convencional en la industria hidrometalúrgica del cobre. La **Figura 47** muestra de forma esquemática un posible circuito que permite el tratamiento de óxidos de cobre con ácidos carboxílicos.



3.2.9 Alternativa a la electroobtención

Una alternativa a la electrodeposición de cobre desde soluciones con iones cúpricos, es la refinación de la solución contenedora de citratos cúpricos luego de la primera extracción por solventes. Esta alternativa elimina la segunda etapa de extracción por solventes a través de la realización de dos etapas de refinación: primero evaporación de la solución y posterior calcinación de los sólidos obtenidos. El principal producto de esta operación sería CuO [65]. Este proceso incluye los costos asociados con aplicación de temperatura, la utilización de tanques cerrados o la pérdida de grandes volúmenes de agua si estos no son utilizados, requiere la constante renovación de ácido cítrico ya que se descompone en las etapas de refinación y puede presentar limitaciones en la capacidad de tratamiento. Sin embargo, se presenta como una alternativa al proceso convencional, que podría presentar menores costos operacionales actuales o futuros en comparación con la electroobtención. Dentro de las posibles ventajas que presenta este proceso, es que la solución de citratos metálicos obtenida luego de la extracción, al presentar un mayor nivel de pureza, obtendría productos con menor cantidad de contaminantes.

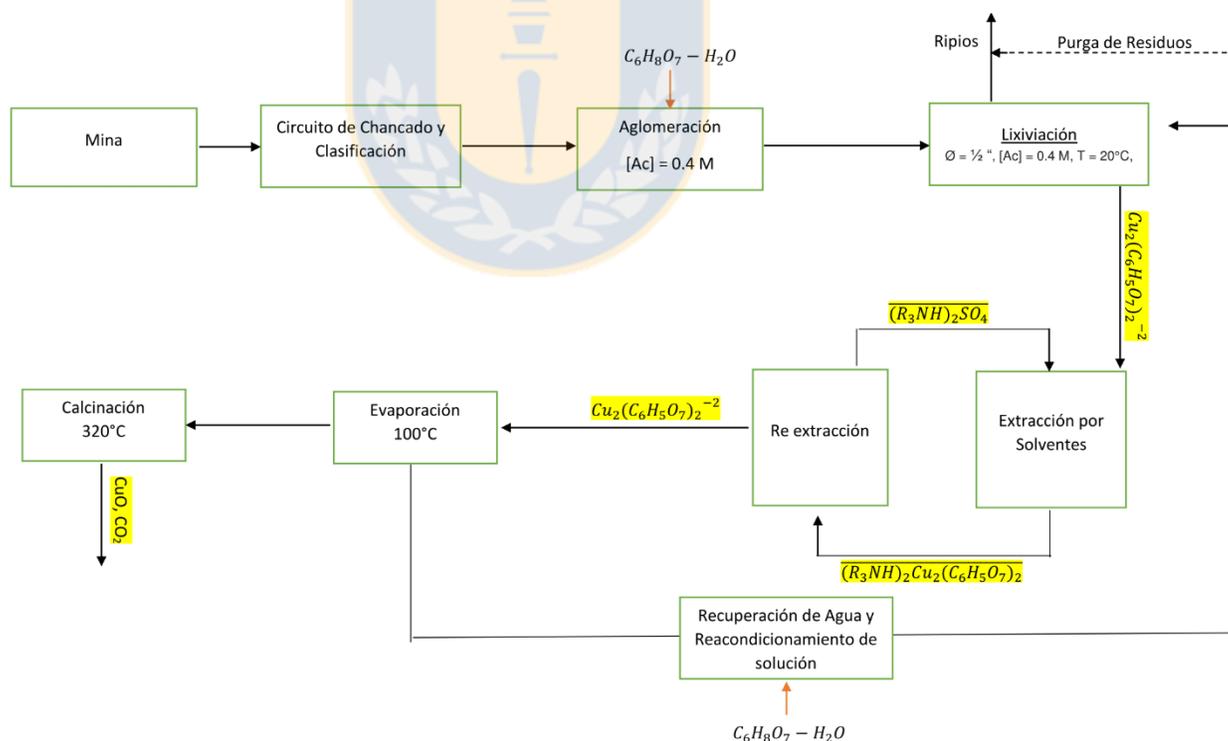


Figura 48 Flowsheet de refinación para obtención de CuO a partir de citratos metálicos, proceso alternativo a la electroobtención. Fuente: Elaboración propia.

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

1. Los ácidos orgánicos son especies con potencial lixivante de especies oxidadas de cobre debido a la gran capacidad que poseen para formar complejos estables con cationes en solución.
2. El ácido acético probablemente actúa como agente oxidante, lo que hace posible la lixiviación de óxidos de cobre de valencia inferior.
3. El ácido oxálico es un agente reductor que permite la disolución de impurezas como la magnetita y hematita, sin embargo, su rango de acción está limitado a altas temperaturas.
4. El ácido cítrico y acético son los ácidos orgánicos más prometedores ya que alcanzan altos niveles de extracción de cobre en condiciones que no han sido optimizadas para su utilización.
5. Los parámetros operacionales de mayor relevancia en los procesos que involucran ácidos orgánicos son el pH y la temperatura, ya que interfieren en la distribución de especies y la cinética. Con respecto a la distribución de especies, esta es crítica para el éxito de la operación, una correcta distribución de especie se encontraría en el rango pH 3-4.
6. La disolución de especies oxidadas de cobre utilizando ácidos orgánicos es potencialmente realizable, obteniéndose elevadas extracciones sin aplicación de temperatura ni agitación en el sistema.
7. La disolución de sulfuros de cobre no es realizable con ácidos orgánico, debido a las limitaciones de temperatura de operación, ya que carboxílicos se descomponen y pierden su poder lixivante por descomposición o formación de dímeros.
8. Los procesos de extracción por solventes serían adecuados para concentrar los complejos organometálicos debido a la diferencia que presenta la carga de los diferentes complejos metálicos, esto permitiría alcanzar mayor selectividad. Para la extracción de cobre a pH óptimo 3-4 la utilización de sales de aminas podría ser la opción as adecuada.
9. No se pude realizar el proceso de electro-obtención directa en medios donde exista la presencia de carboxilatos de cobre, ya que la presencia de estos puede formar una película en los electrodos que impediría la depositación de cobre. Opciones como reacondicionamiento de soluciones – electroobtención convencional o evaporación – calcinación de soluciones, parecen ser más adecuadas.

10. Los precios actuales de los ácidos carboxílicos son más elevados que el ácido sulfúrico, lo que se debe a la alta pureza requerida por su uso en la industria alimentaria y farmacéutica. La disponibilidad y precios pueden modificarse de forma positiva a medida que nuevos sectores industriales requieran mayores cantidades de estos insumos.
11. Los efectos corrosivos de los ácidos orgánicos en los equipos, bombas y cañerías son menores, en cuanto al impacto ambiental de estos reactivos, al ser biodegradables representan menores riesgos.
12. La utilización de ácido sulfúrico en el proceso como un agente que permite la regeneración de los ácidos carboxílicos presenta beneficios desde el punto de vista ambiental y para el proceso.
13. La utilización de agente lixivante producto del metabolismo de la *A. Níger* no representa un problema para su utilización como agente lixivante, pese a la presencia de ácido oxálico. Sin embargo, la realización de biolixiviación fúngica con esta especie, puede arrojar bajos resultados por su capacidad de absorber metales.

4.2 Recomendaciones

1. Realizar pruebas de lixiviación en columnas con materiales específicos de interés para la industria chilena con mineralogías típicas, ya que la información disponible en general no está orientada a recuperar especies de valor presentes en los materiales habituales de nuestro país.
2. Realizar las pruebas de lixiviación a pH intermedio entre 3 – 4, variando la concentración de ácido cítrico y/o acético entre 0.3 – 0.4 M, con horizontes temporales superiores a las 24 horas utilizando granulometrías típicas de lixiviación Thin Layer. Lo anterior permitiría verificar el grado de extracción de cobre de especies como la cuprita y tenorita, además de evaluar la precipitación de fases.
3. Utilizar urea en las pruebas de lixiviación, para corroborar su rol como estabilizador de carboxilatos junto con determinar la dosificación mínima que permita los máximos grados de extracción.
4. Realizar pruebas de lixiviación de cuprita, o especies que requieren de agentes oxidantes para su disolución utilizando ácido acético con el fin de corroborar su acción oxidante.

5. Para la verificación de la existencia de tiempos de inducción relacionados con la presencia de protones, realizar experiencias con citrato de sodio, posteriormente comparar la extracción con ácido cítrico. Es muy probable la existencia de este tiempo de inducción.
6. Verificar si la adición de protones a través de ácidos minerales disminuye los tiempos de inducción, cuidar la dosificación ya que el poder lixivante de los ácidos orgánicos es insignificante a pH bajo.
7. Verificar la factibilidad técnica de recuperación cobre desde la descomposición térmica de citratos cúpricos metálicos, principalmente en lo referido a las condiciones operacionales, ya que constituye una vía alternativa a la electrodeposición.



Referencias

- [1] A. J. B. Dutra, P. R. P. Paiva, and L. M. Tavares, "Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust," vol. 19, pp. 478–485, 2006.
- [2] R. Minería Chilena, "Hidrometalurgia en Chile : Un activo que no se puede perder.," 2017.
- [3] Portal Minero Ediciones, *Manual General de Minería y Metalurgia*. 2006.
- [4] E. Domic, *Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones*. 2001.
- [5] P. Bailey and C. Bailey, *Química Orgánica : Conceptos y Aplicaciones.*, Quinta. .
- [6] J. McMurry, *Química orgánica*, Octava. 2012.
- [7] I. M. Castro, J. L. R. Fietto, R. X. Vieira, and M. J. M. Tropa, "Bioleaching of zinc and nickel from silicates using *Aspergillus niger* cultures," pp. 39–49, 2000.
- [8] Y. Qu, B. Lian, B. Mo, and C. Liu, "Hydrometallurgy Bioleaching of heavy metals from red mud using *Aspergillus niger*," *Hydrometallurgy*, vol. 136, pp. 71–77, 2013.
- [9] J. Yang, Q. Wang, Q. Luo, Q. Wang, and T. Wu, "Biosorption behavior of heavy metals in bioleaching process of MSWI fly ash by *Aspergillus niger*," vol. 46, pp. 294–299, 2009.
- [10] J. Sanz, *Equilibrios Químicos*. 2013.
- [11] Z. I. Zafar and M. Ashraf, "Selective leaching kinetics of calcareous phosphate rock in lactic acid," vol. 131, pp. 41–48, 2007.
- [12] D. R. Lide and G. Baysinger, "Team LRN CRC Handbook of Chemistry and Physics," 2003.
- [13] R. Larba, I. Boukerche, N. Alane, N. Habbache, S. Djerad, and L. Tifouti, "Hydrometallurgy Citric acid as an alternative lixiviant for zinc oxide dissolution," vol. 135, pp. 117–123, 2013.
- [14] N. Habbache, N. Alane, S. Djerad, and L. Tifouti, "Leaching of copper oxide with different acid solutions," vol. 152, no. 3, pp. 503–508, 2009.
- [15] M. Taxiarchou, D. Panias, I. Douni, I. Paspaliaris, and A. Kontopoulos, "Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions," vol. 44, pp. 287–299, 1997.
- [16] C. Shi and J. Qian, "High performance cementing materials from industrial slags — a review," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 29, no. 3, pp. 195–207, 2000.
- [17] E. Kim, L. Horckmans, J. Spooren, K. Broos, K. C. Vrancken, and M. Quaghebeur, "Hydrometallurgy Recycling of a secondary lead smelting matte by selective citrate leaching of valuable metals and simultaneous recovery of hematite as a secondary resource," *Hydrometallurgy*, vol. 169, pp. 290–296, 2017.

- [18] F. Demir and O. Lac, "Leaching Kinetics of Calcined Magnesite in Citric Acid Solutions," pp. 1307–1311, 2006.
- [19] D. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, Tercera. .
- [20] Y. Abali, S. U. Bayca, and E. Mistincik, "Kinetics of oxalic acid leaching of tincal," vol. 123, pp. 25–30, 2006.
- [21] J. M. Steer and A. J. Grif, "Investigation of carboxylic acids and non-aqueous solvents for the selective leaching of zinc from blast furnace dust slurry," vol. 140, pp. 34–41, 2013.
- [22] H. Wang *et al.*, "Comparative leaching of six toxic metals from raw and chemically stabilized MSWI fly ash using citric acid," *J. Environ. Manage.*, vol. 208, pp. 15–23, 2018.
- [23] M. J. Quina, J. C. M. Bordado, and R. M. Quinta-ferreira, "Chemical stabilization of air pollution control residues from municipal solid waste incineration," vol. 179, pp. 382–392, 2010.
- [24] K. Gargul, "ScienceDirect Hydrometallurgical recovery of lead from direct-to-blister copper flash smelting slag," vol. 7, pp. 5–11, 2017.
- [25] P. G. Tzeferis and S. Agatzini-Leonardou, "Leaching of nickel and iron from Greek non-sulphide nickeliferous ores by organic acids," vol. 36, pp. 345–360, 1994.
- [26] M. Ruiz, *Hidrometalurgia*. 2013.
- [27] M. Gharabaghi, M. Irannajad, and M. Noaparast, "A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching," *Hydrometallurgy*, vol. 103, no. 1–4, pp. 96–107, 2010.
- [28] M. Koma, J. Jehlic, P. Coufal, F. Delorme, and D. Hradil, "Leaching of lead metallurgical slag in citric solutions — implications for disposal and weathering in soil environments of Machovic," vol. 57, pp. 567–577, 2004.
- [29] A. Kahyarian, A. Schumaker, B. Brown, and S. Nestic, "Electrochimica Acta Acidic corrosion of mild steel in the presence of acetic acid : Mechanism and prediction," *Electrochim. Acta*, vol. 258, pp. 639–652, 2017.
- [30] S. Helle and U. Kelm, "Experimental leaching of atacamite , chrysocolla and malachite : Relationship between copper retention and cation exchange capacity," vol. 78, pp. 180–186, 2005.
- [31] M. A. Shabani, M. Irannajad, and A. R. Azadmehr, "Investigation on leaching of malachite by citric acid," vol. 19, no. 9, pp. 782–786, 2012.
- [32] R. Bates and G. Pinching, "Resolution of the dissociation constants of citric acid at 0 to 50°C.,"

vol. 71, no. 1, pp. 1274–1283, 1929.

- [33] R. Lingan and R. Lucano, “Influencia del pH y la concentración de ácido cítrico en la lixiviación por agitación de minerales oxidados de cobre tipo crisocola del distrito de Salpo - La Libertad,” Universidad Nacional de Trujillo, 2014.
- [34] T. Brown, H. E. LeMay, and B. Bursten, *Química*, Novena. 2004.
- [35] A. M. Abdel-Rehim, “Thermal XRD analysis of Egyptian galena,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 86, no. 2, pp. 393–401, 2006.
- [36] L. Contreras Torres, “Caracterización del Proceso Metalúrgico y su Impacto en la Producción de Concentrados de Cu y Mo en CMDIC.,” Universidad de Chile, 2015.
- [37] D. J. Lane, N. J. Cook, S. R. Grano, and K. Ehrig, “Selective leaching of penalty elements from copper concentrates : A review,” *Miner. Eng.*, vol. 98, pp. 110–121, 2016.
- [38] M. Achimovičová, P. Baláž, and J. Briančin, “The influence of mechanical activation of chalcopyrite on the selective leaching of copper by sulphuric acid.,” vol. 45, pp. 9–12, 2006.
- [39] C. George, J. Blank, J. Brandes, R. Hazen, and H. Yoder, “High Pressure Hydrothermal Chemistry of Citric Acid and Related Acids.,” pp. 348–353, 2001.
- [40] P. Meshram, L. Bhagat, U. Prakash, and B. D. Pandey, “Organic acid leaching of base metals from copper granulated slag and evaluation of mechanism,” vol. 4433, 2017.
- [41] A. Nazer, J. Payá, M. V. Borrachero, and J. Monzó, “Caracterización de escorias de cobre de fundiciones chilenas del,” vol. 52, no. 4, pp. 1–9, 2016.
- [42] N. M. Piatak, M. B. Parsons, and R. R. Seal, “Characteristics and environmental aspects of slag : A review,” *Appl. Geochemistry*, vol. 57, pp. 236–266, 2015.
- [43] J. Manjanna, G. Venkateswaran, B. S. Sherigara, and P. V. Nayak, “Dissolution studies of chromium substituted iron oxides in reductive-complexing agent mixtures,” *Hydrometallurgy*, vol. 60, no. 2, pp. 155–165, 2001.
- [44] A. Martínez-luévanos, M. G. Rodríguez-delgado, and A. Uribe-salas, “Applied Clay Science Leaching kinetics of iron from low grade kaolin by oxalic acid solutions,” vol. 51, pp. 473–477, 2011.
- [45] N. R. Ponagandla and R. L. Rouseff, “Effects of Dissolved Oxygen in Fruit Juices and Methods of Removal,” vol. 8, pp. 409–423, 2009.
- [46] S. Oh, T. Tran, Y. Yong, S. Jun, and M. Jun, “Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid,” vol. 80, pp. 144–152, 2006.
- [47] V. O. Tio, W. Wu, C. Wang, W. Bao, and H. Li, “Selective reduction leaching of vanadium

- and iron by oxalic acid from spent,” *Hydrometallurgy*, vol. 179, no. December 2017, pp. 52–59, 2018.
- [48] A. S. Wagh, “Chemically Bonded Phosphate Ceramics,” A. S. B. T.-C. B. P. C. Wagh, Ed. Oxford: Elsevier, 2004, pp. 1–13.
- [49] R. Benedix, *Bauchemie: Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015.
- [50] A. Kahyarian, M. Achour, and S. Nesic, “Corrosion of mild steel,” in *Woodhead Publishing Series in Energy*, A. M. B. T.-T. in O. and G. C. R. and T. El-Sherik, Ed. Boston: Woodhead Publishing, 2017, pp. 149–190.
- [51] F. Cardarelli, *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology*. 2008.
- [52] B. D. Fatih Demir, Oral Lacüin, “Leaching Kinetics of Magnesite in Citric Acid Solutions,” vol. 36, no. 6, pp. 683–688, 2003.
- [53] P. Cann and P. Hughes, “Cambridge International AS and A Level Chemistry,” no. March 2016, 2018.
- [54] P. N. Olvera-Venegas, L. E. Hernández Cruz, and G. T. Lapidus, “Leaching of iron oxides from kaolin: Synergistic effect of citrate-thiosulfate and kinetic analysis,” *Hydrometallurgy*, vol. 171, pp. 16–26, 2017.
- [55] S. Devasahayam, K. Dowling, and M. K. M. S. E. -, Eds., *Sustainability in the Mineral and Energy Sectors*. CRC Press, 2016.
- [56] K. D. Mehta, C. Das, and B. D. Pandey, “Hydrometallurgy Leaching of copper , nickel and cobalt from Indian Ocean manganese nodules by *Aspergillus niger*,” *Hydrometallurgy*, vol. 105, no. 1–2, pp. 89–95, 2010.
- [57] R. Salmimies, P. Vehmaanperä, and A. Häkkinen, “Acidic dissolution of magnetite in mixtures of oxalic and sulfuric acid,” *Hydrometallurgy*, vol. 163, pp. 91–98, 2016.
- [58] A. D. Cyrille, K. K. Edith, N. P. Marius, A. Bilé, E. Bernadette, and A. K. Henri, “Experimental and Theoretical Studies of Oxalic Acid Dissociation in Water-Ethanol Solvents,” vol. 4, no. 12, pp. 280–286, 2015.
- [59] T. Havlík, *Hydrometallurgy : Principles and application*. 2008.
- [60] W. Ehlers and H. Harned, “The Dissociation Constant of acetic acid from 0 to 60 ° Centigrade,” vol. 1350, no. 1, pp. 652–656, 1932.
- [61] N. Glinka, *Chimie Générale*, Mir. Moscou: Mir, 1987.
- [62] O. Benavente, *Hidrometalurgia*. 2010.

- [63] M. E. Wadsworth, "Review of Developments in Hydrometallurgy.," pp. 1979–1980, 1979.
- [64] L. M. Escalona, "Aglomerado y curado en el proceso de lixiviación de minerales," 2007.
- [65] L. Ma, Z. Nie, X. Xi, and X. Han, "Cobalt recovery from cobalt-bearing waste in sulphuric and citric acid systems," *Hydrometallurgy*, vol. 136, no. x, pp. 1–7, 2013.
- [66] M. J. Kim, S. Choe, H. C. Kim, S. K. Cho, S. Kim, and J. Jeong, "Electrochemical Behavior of Citric Acid and Its Influence on Cu Electrodeposition for Damascene Metallization," vol. 162, no. 8, pp. 354–359, 2015.
- [67] M. Goyal, S. Kumar, I. Bahadur, C. Verma, and E. E. Ebenso, "Organic corrosion inhibitors for industrial cleaning of ferrous and non-ferrous metals in acidic solutions : A review," *J. Mol. Liq.*, vol. 256, pp. 565–573, 2018.
- [68] S. Bilgiç, "The inhibition effects of benzoic acid and salicylic acid on the corrosion of steel in sulfuric acid medium," vol. 76, pp. 52–58, 2002.
- [69] R. Solmaz, G. Kardaş, B. Yazıcı, and M. Erbil, "Citric acid as natural corrosion inhibitor for aluminium protection," *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 2, pp. 186–191, Jun. 2008.
- [70] J. Peacock, "Sulphuric Acid Market Outlook The," no. December, 2009.
- [71] BCC Research LLC, "Carboxylic Acids : Applications and Global Markets to 2022," 2017.
- [72] Z. I. Zafar, M. M. Anwar, and D. W. Pritchard, "Optimization of thermal beneficiation of a low grade dolomitic phosphate rock," vol. 43, pp. 123–131, 1995.
- [73] A. H. M. Veeken and H. V. M. Hamelers, "Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids," *Water Sci. Technol.*, vol. 40, no. 1, pp. 129–136, 1999.
- [74] R. Minería Chilena, "Plantas hidrometalúrgicas de Cobre en Chile," 2005.
- [75] S. Mahiuddin, B. Minofar, J. M. Borah, and M. R. Das, "Propensities of Oxalic , Citric , Succinic , and Maleic Acids for the Aqueous Solution / Vapour Interface : Surface Tension Measurements and Molecular Dynamics Simulations," pp. 1–25.
- [76] A. E. Rodrigues, *Ion Exchange : Science and Technology NATO ASI Series*, 1 st editi. 1986.
- [77] J. Vachtova, M. Mrnka, and J. Procha, "Extraction of Sulfuric Acid with Trialkylamine in a Mixed Diluent," pp. 2028–2035, 1999.
- [78] R. Chang and C. Williams, *Química General*, Séptima. 2002.
- [79] R. Lundblad and F. MacDonald, *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology*. 2010.
- [80] L. J. Pettersson, S. G. Järs, S. Andersson, and P. Marsh, "Control of unregulated emissions from ethanol-fluelled diesel engines—A study of the effect of catalyst support on the low temperature oxidation of ethanol and acetaldehyde using precious metals," in *Catalysis and*

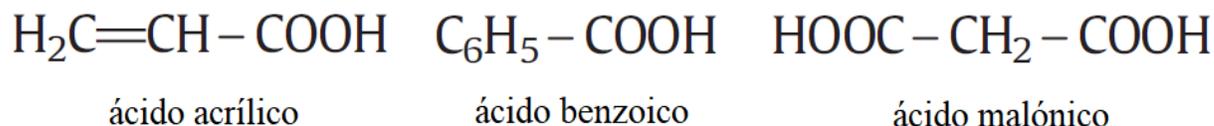
Automotive Pollution Control III, vol. 96, A. Frennet and J.-M. B. T.-S. in S. S. and C. Bastin, Eds. Elsevier, 1995, pp. 855–869.

- [81] A. Keiko, “Secondary Pollutants Formation Variation of Exposure Due to Quantitative Change in Energy Emissions , reaccion radiacion solar acetaldehido.” 2000.
- [82] D. Yu and T. A. Utigard, “TG/DTA study on the oxidation of nickel concentrate,” *Thermochim. Acta*, vol. 533, pp. 56–65, 2012.



Anexos

Anexo 1 Fórmula estructural de ácidos carboxílicos con bajo poder lixivante. Fuente:[13]



Anexo 2 Constantes de disociación expresada en términos del pKa para otros ácidos carboxílicos. Fuente : [5], [6], [10], [12], [51], [78]

Ácido Carboxílico	pK ₁	pK ₂	pK ₃
Glucónico	3.83	-	-
Láctico	3.86	-	-
Málico	3.40	5.20	-
Succínico	4.20	5.60	-

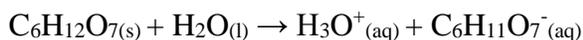
Anexo 3 Tabla de disolución de otras especies utilizando agentes lixiviantes no convencionales

Especie	Ácido	Ecuación de Disolución	Fuente
PbO	Acético	$\text{PbO} + 2 \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow 2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$	[24]
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Oxálico	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(s)} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_{4(aq)} \rightarrow 4\text{H}_3\text{BO}_{3(aq)} + 2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^-(\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	[20]
CaCO_3	Láctico	$\text{CaCO}_3 + 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH} \rightarrow \text{Ca}[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}]_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	[11]
PbSO_4	Cítrico	$3\text{PbSO}_4 + 2\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	[17]

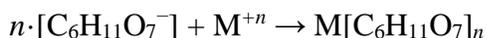
Anexo 4 Mecanismos de disolución de ácidos carboxílicos con bajo poder lixivante. Fuente: [13]

Ácido Carboxílico	Mecanismos de disolución
Ácido Acrílico	-Protonación Ácida - Formación de complejos.
Ácido Malónico	-Protonación Ácida - Formación de complejos.
Ácido Láctico	-Protonación Ácida - Formación de complejos.
Ácido Glucónico	-Protonación Ácida - Formación de complejos.

Anexo 5 Reacción de disociación de ácido Glucónico.



Anexo 6 Reacción de formación de complejos organometálicas con ácidos Glucónico.



Anexo 7 Constante de velocidad de las reacciones de degradación de ácido ascórbico. Fuente: [45]

Reacción Química	Constante de Velocidad (h^{-1})
$2\text{AA} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{DHA} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.218×10^{-3}
$2\text{DHA} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AA} + \text{O}_2$	0.249×10^{-8}
$2\text{DHA} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{DKG}$	0.218×10^{-3}

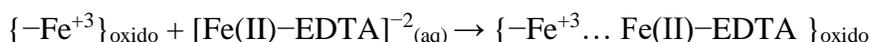
Anexo 8 Mecanismo auto-catalítico de disolución del hierro presente en la hematita con EDTA. Fuente: [43]

El EDTA no es capaz de diluir por si solo a la hematita, ya que requiere la previa existencia de iones ferrosos en solución que permitan la formación complejos con poder reductor, el mecanismo de disolución de Fe_2O_3 con EDTA se detalla a continuación [43]:

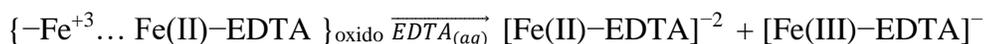
-Los iones ferrosos presentes en solución acuosa forman complejos estables solubles en medio acuoso del tipo $[\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}]^{-2}$



-Adsorción de complejos $[\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}]^{-2}$ en la superficie de la Hematita



-Transferencia de electrones entre el ion férrico presenta en la red cristalina y el ion $[\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}]^{-2}$



- El ion $[\text{Fe}(\text{II})\text{-EDTA}]^{-2}$ participa nuevamente en la reacción electroquímica que permite la disolución de hematita, por otro lado el complejo $[\text{Fe}(\text{III})\text{-EDTA}]^{-}$ se mantiene en solución.

Anexo 9 Contenido de hierro en PLS luego de la lixiviación de escorias metalúrgicas de plomo altas en cobre , $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 5 \text{ M}$, 50°C , $t = 30 \text{ min}$. Fuente:[24]

Temperatura (°C)	Eficiencia de Lixiviación de Pb (%)
50	54.01
70	60.03
90	61.07

La lixiviación de escorias metalúrgicas de plomo con altos contenidos de cobre , arroja recuperaciones relativamente altas de plomo , lo que se según distintos estudios se ve favorecida a PH superiores a los considerados óptimos para la extracción de cobre

Anexo 10 Posibles mecanismos de disolución de la cuprita en medio acuoso en presencia de ácido acético.

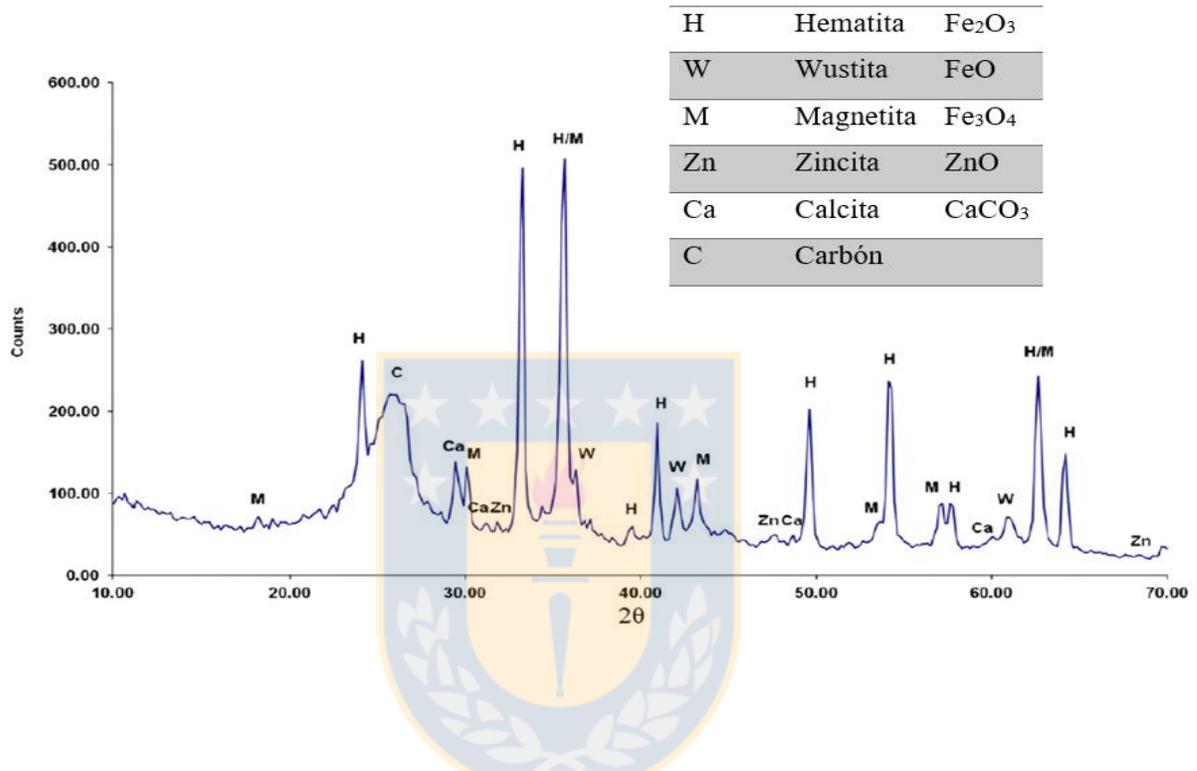
La extracción con cuprita en ácido acético puede termodinámicamente realizarse en todo el rango de pH , según muestran la *Tabla 15* , ya que las reacciones electroquímicas involucradas para completar el par redox se dan en ambiente ácido con la transformación de ácido acético en acetato , o bien con la formación de acetaldehído a partir de acetato disociado según muestra las reacciones :

<u>Reacción Química / Electroquímica</u>		<u>Fuente</u>
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COO}^- + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{Cu}^{+2} + 5\text{OH}^-$	49	[49]
$\text{CH}_3\text{COO}^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	50	[79]
$2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	51	[80]
$\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{CHO}^*$	52	[81]

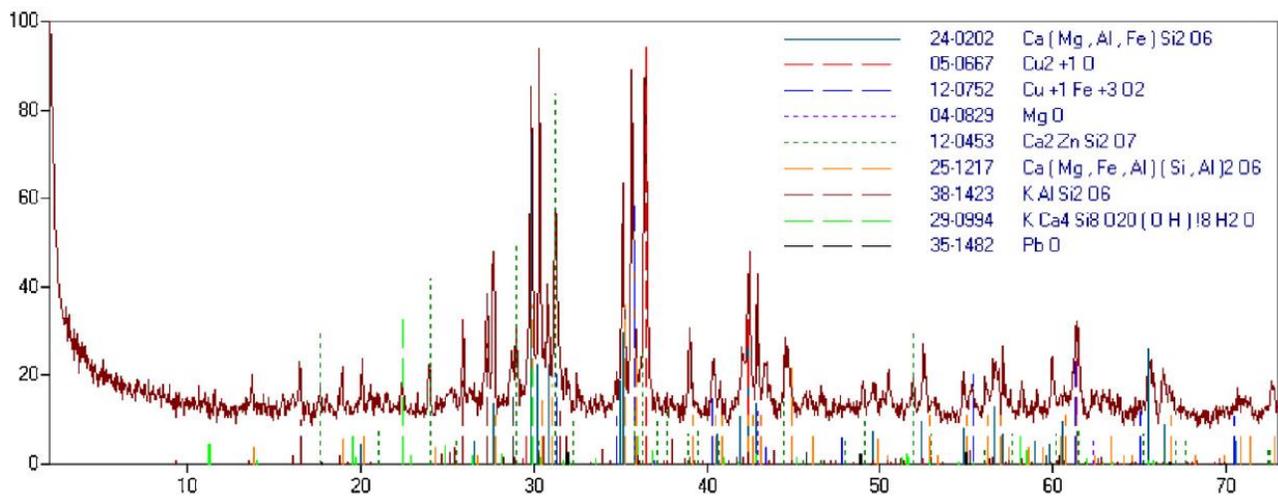
* reacción está condicionada por la existencia de radiación solar.

Anexo 11 Análisis cualitativo de ceniza de alto horno mediante difracción de rayos X. Fuente [21]

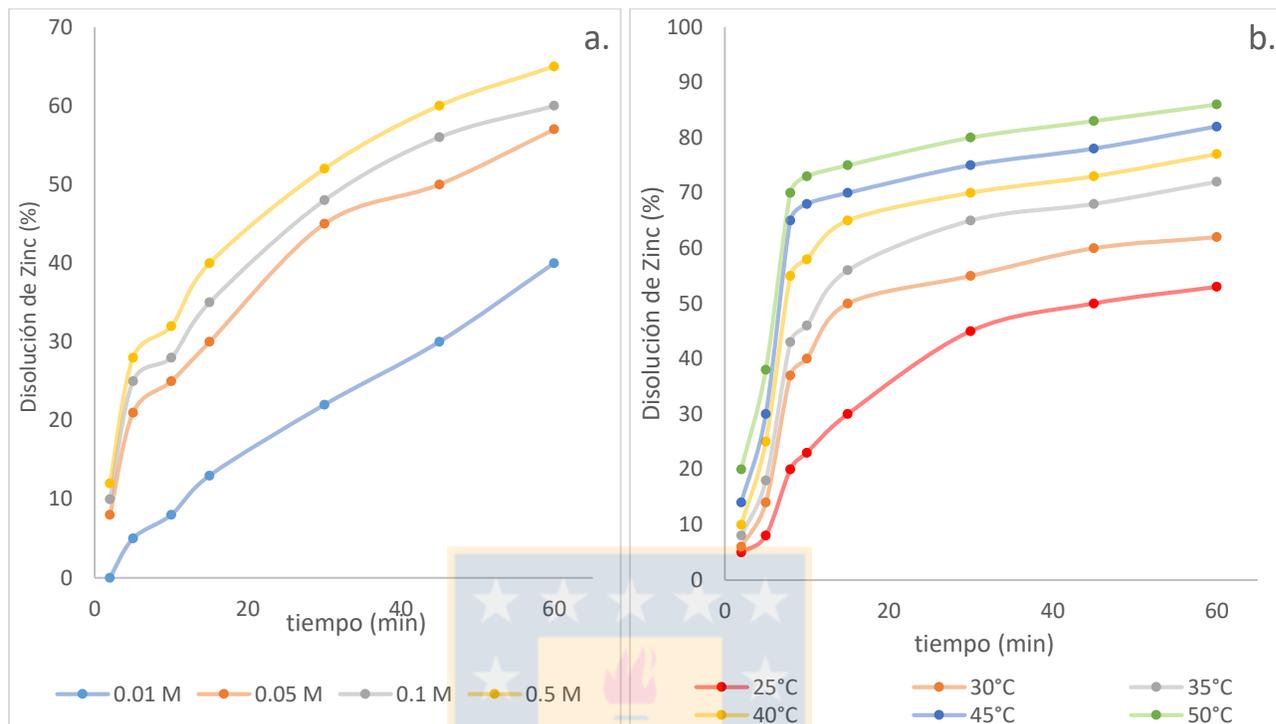
El estudio de lixiviación de dióxido de zinc a partir de materiales que contienen muchas fases, requiere análisis previos de las fases contenedoras de los metales. En el caso de las cenizas de alto horno, se encuentra principalmente como ZnO, luego es posible atribuir la extracción de zinc a la disolución de este mineral.



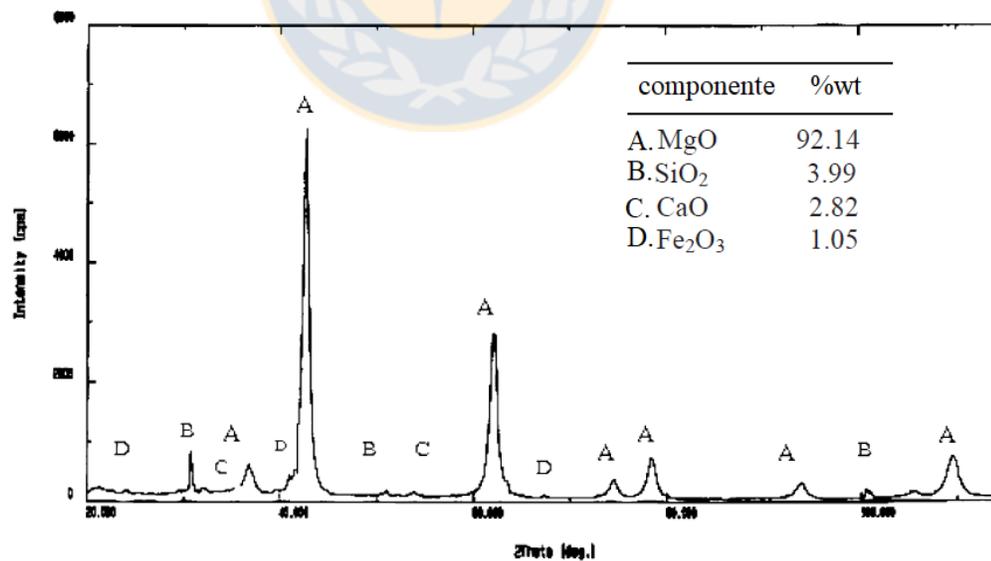
Anexo 12 Análisis de escorias de fundición de cobre mediante dirección de rayos X. Fuente: [24].



Anexo 13 Disolución de óxido de zinc con ácido cítrico. Condiciones: a) 25°C , L/S = 50 ml/g , 350 rpm b) [C₆H₈O₇] = 0.05M, L/S = 50 ml/g , 350 rpm. Fuente: [13]

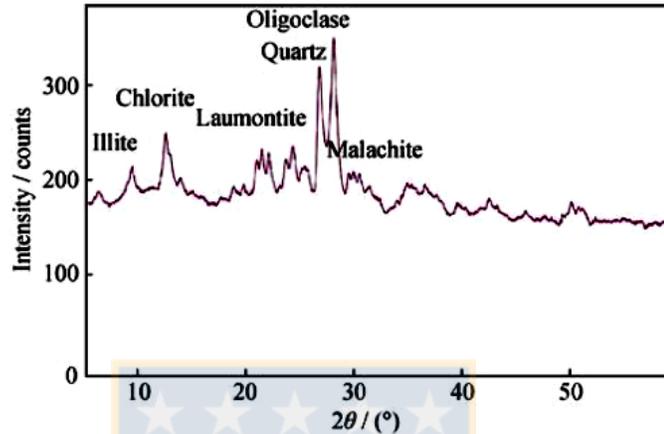


Anexo 14 Análisis de magnesita calcinada mediante difracción de rayos X. Fuente: [18]

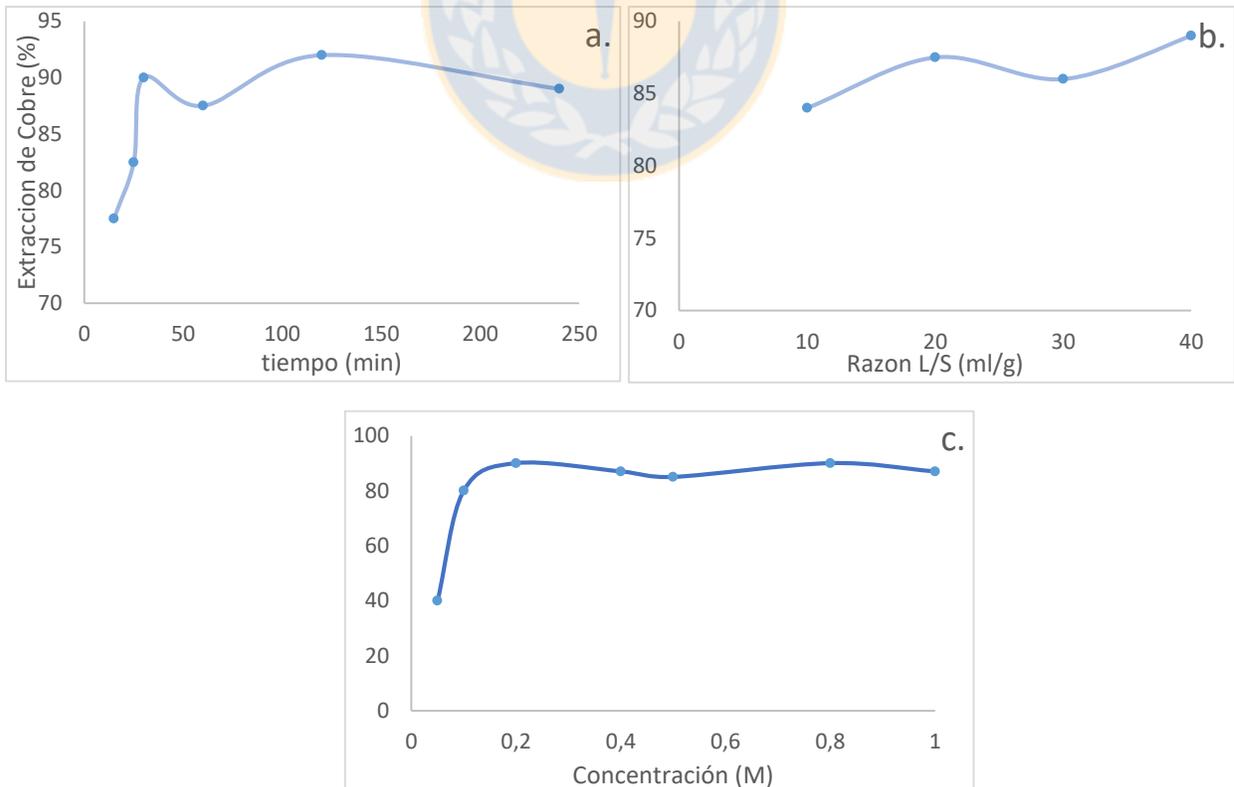


Anexo 15 Patrón de difracción de rayos X de materiales contenedores de cobre en forma de malaquita. Fuente: [31].

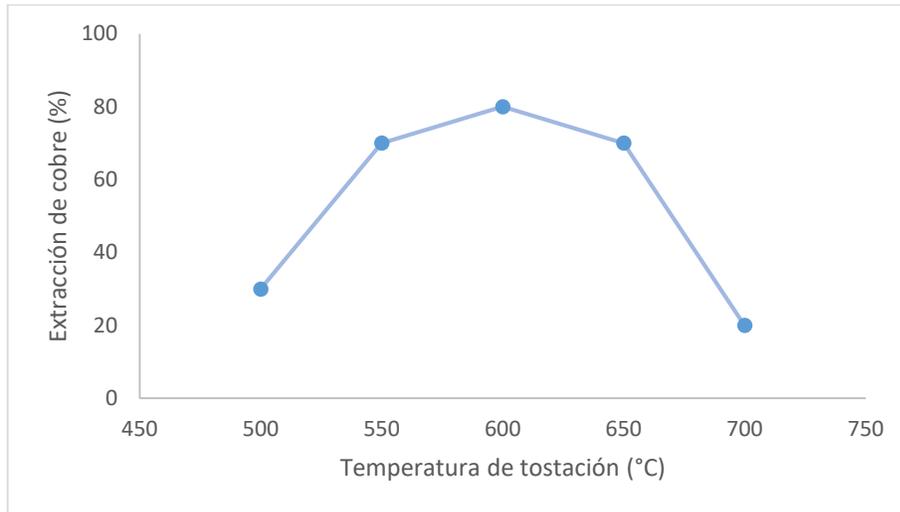
La identificación de fases minerales permite asociar los resultados de la lixiviación a la disolución de la especie predominante, en este caso la eficiencia en la extracción de cobre se relaciona con la disolución de malaquita.



Anexo 16 Efecto del tiempo de lixiviación, razón sólido-líquido y concentración de ácido en la lixiviación de malaquita en soluciones con ácido cítrico. Condiciones; **a)** $[C_6H_8O_7] = 0.5$, $T = 20^\circ C$, $S/L = 1:10$ g/ml, 400 rpm **b)** $[C_6H_8O_7] = 0.5$, $T = 20^\circ C$, $t = 30$ min, 400 rpm. **c)** $S/L = 1:10$ g/ml, $T = 20^\circ C$, $t = 30$ min, 400 rpm. Fuente:[31]

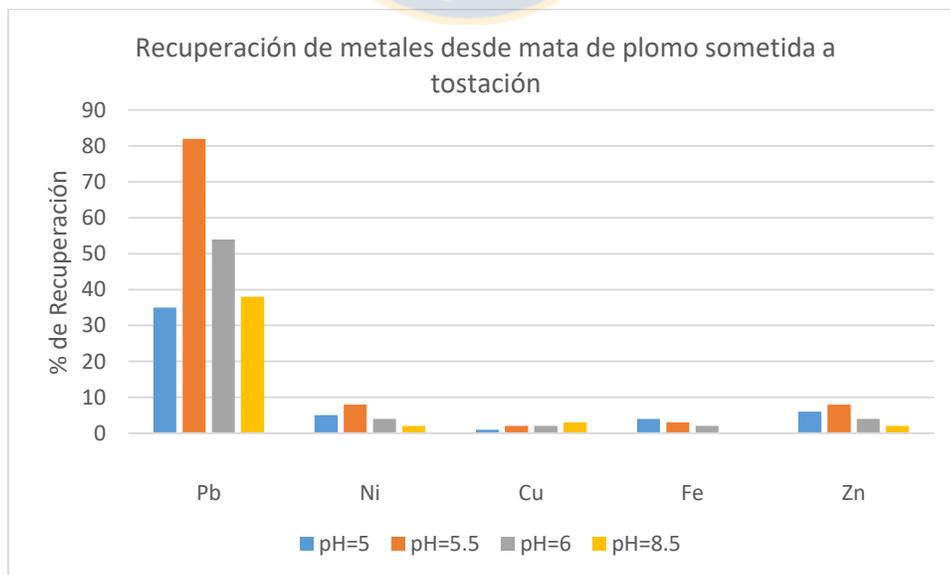


Anexo 17 Efecto de la temperatura de tostación en la eficiencia de recuperación de cobre. Material Tostado: Mata de Plomo. Fuente: [17]

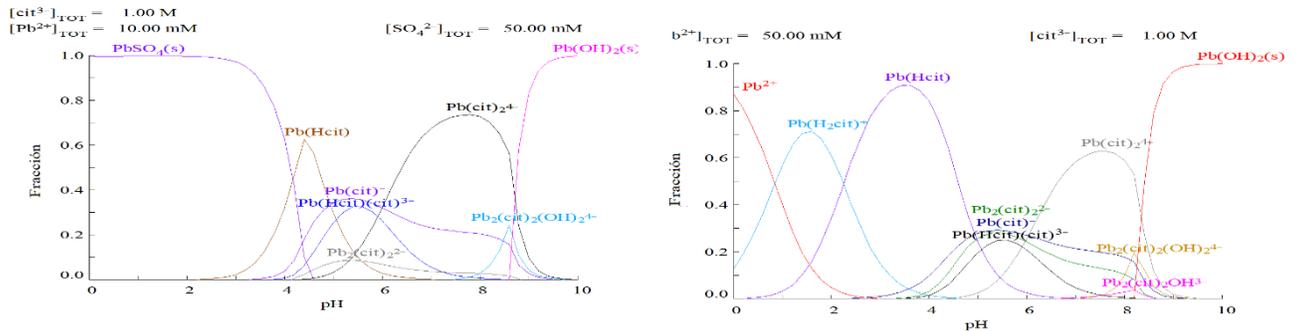


La temperatura de tostación influye en las fases presentes contenedoras de cobre, la imagen presente en este anexo indica que la tostación de matas de plomo tiene como resultado la formación predominante de sulfato de plomo hasta los 600°C, posteriormente la formación de óxidos de plomo es predominante. Lo anterior tiene directa relación con la eficiencia de lixiviación de ácido cítrico ya que la disolución de óxido de cobre a temperatura ambiente es menos eficaz de la lixiviación de sulfato de plomo [17], [82].

Anexo 18 Efecto del pH en la recuperación de diferentes metales desde mata de plomo sometida a tostación. Condiciones de operación: L/S = 10, T = 25°C, t = 60 min, [Na₃C₆H₅O₇] = 1M. Fuente:[17]



Anexo 19 Diagrama de distribución de especies de plomo en medio citrato a 298 K, a la derecha se representa el sistema $Pb^{+2} - C_6H_5O_7^{-3}$, a la izquierda distribución de especies del sistema $Pb^{+2} - C_6H_5O_7^{-3} - SO_4^{-}$. (Determinado con MEDUSA)



La lixiviación de óxidos de plomo se ve favorecida en todo rango de pH donde exista la formación de complejos del tipo Pb(II)-Citrato, esto es, sobre pH =1, hasta la precipitación de hidróxidos de plomo. a pH 8 aproximadamente según muestra la imagen de la derecha. Por otro lado, la predominancia de anglesita hasta pH 4.5, limita el rango de acidez que permite la lixiviación de los sulfatos de plomo

Anexo 20 Efecto de la concentración, temperatura y proporción de sólidos en la lixiviación de óxidos de plomo en diferentes condiciones de operación en medio ácido acético. Fuente: [17]

Efecto de los parámetros en la eficiencia de extracción de plomo desde escorias de plomo utilizando ácido acético.					
<u>Efecto de la concentración</u>		<u>Efecto de la Temperatura</u>		<u>Efecto de la razón L/S</u>	
t = 30 min, L/S = 10, T(°C) = 50		t = 30 min, L/S = 10, [CH ₃ COOH] = 5 M		t = 30 min, T(°C) = 50, [CH ₃ COOH] = 5 M	
[CH ₃ COOH] [M]	Eficiencia de lixiviación(%)	T (°C)	Eficiencia de lixiviación(%)	Razón L/S	Eficiencia de lixiviación(%)
1	44.38	50	60.63	5	54.01
2	52.79	70	59.41	10	60.03
3	54.01	90	58.91	15	61.08
5	60.03				

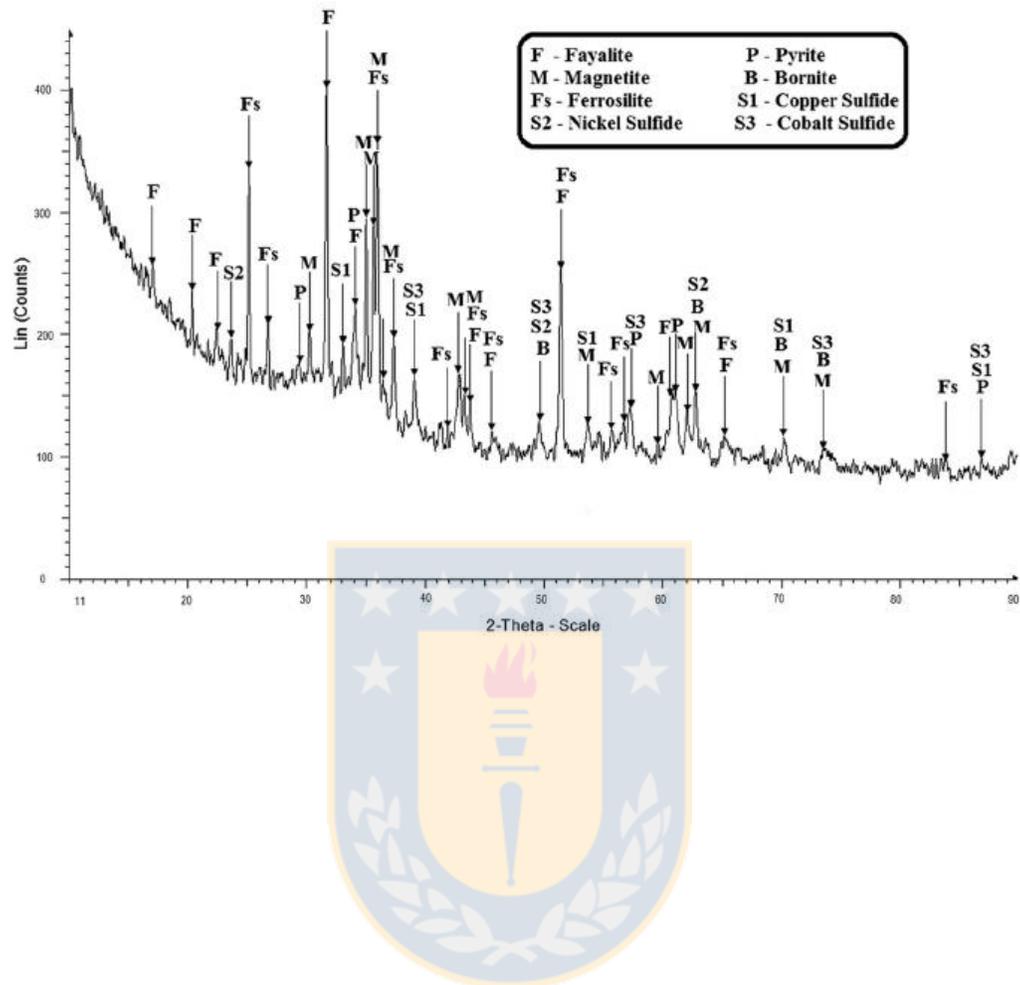
Anexo 21 Constantes de disociación, en términos del pK_{a1} en función de la temperatura para el ácido cítrico, acético y oxálico. Fuente : [32]

T°C	pK _{a1}		
	A. cítrico	A. acético	A. oxálico
0	3,22	4,777	1,2
10	3,176	4,762	1,18
20	3,142	4,756	1,16
30	3,116	4,756	1,14
40	3,099	4,768	1,12
50	3,097	4,779	1,1

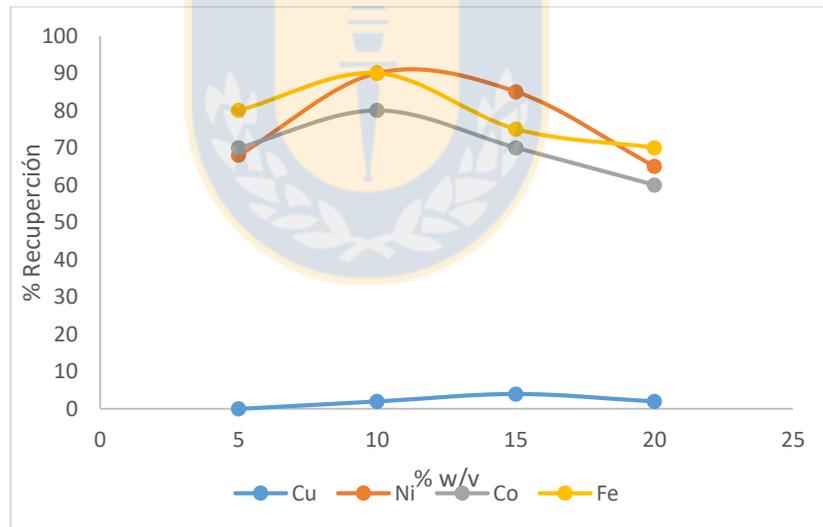
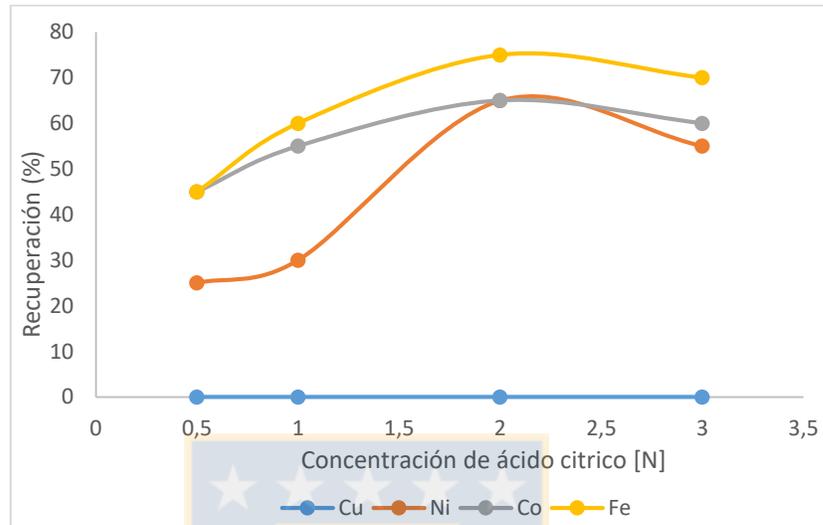
Anexo 22 Parámetros de Operación del proceso Cominco y OMC. Fuente [37]

Parámetro	Proceso Cominco	Proceso OMC
Densidad pulpa [g/L]	670	N.E.
Tamaño partícula	D ₉₀ <44μm	N.E.
Reactivos	[H ₂ SO ₄]= 70 gpl [CuSO ₄]= 80 gpl	[H ₂ SO ₄]= 70 gpl [Cl ⁻] = N.E
Temperatura [°C]	90 – 115	140 – 180
Presión O ₂ [kPa]	689 – 1379	200 – 1000
Tiempo retención [h]	1 – 5	0.25 – 6

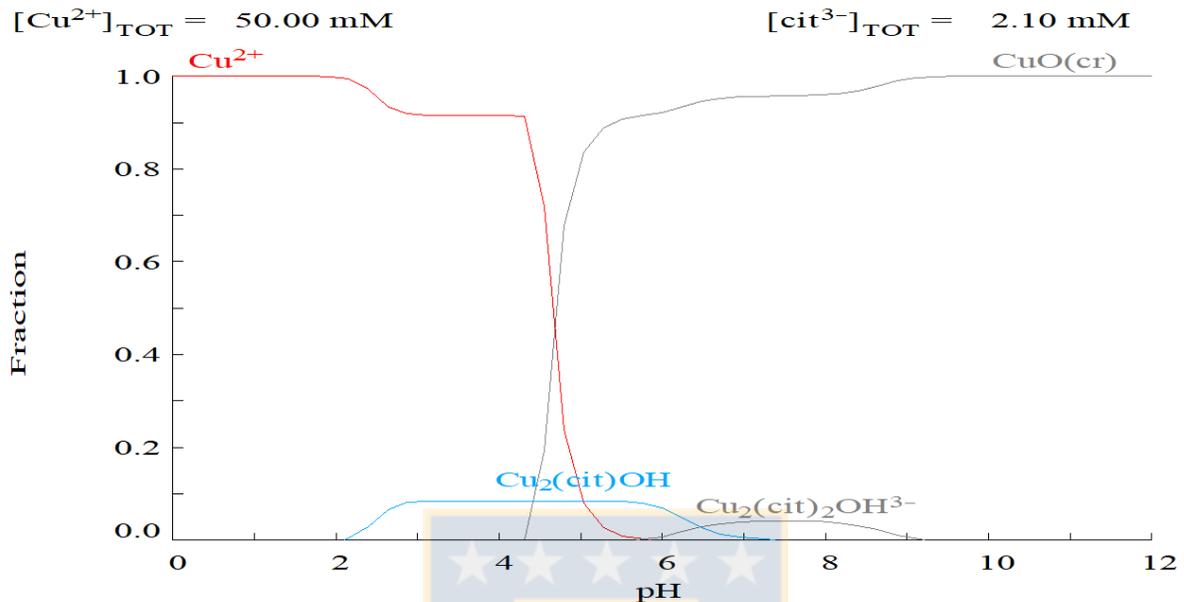
Anexo 23 Patrón de difracción de rayos X de escoria de cobre. Fuente: [40]



Anexo 24 Influencia de los parámetros en la lixiviación de escorias de fundición de cobre. **a)** Efecto de la concentración de ácido cítrico en la recuperación de Cu, Ni, Co y Fe, Condiciones Operacionales: 5% wt, $t = 15$ h, $T = 308$ K, 90% < 45 μm . **b)** Efecto de la temperatura en la recuperación de Cu, Ni, Co y Fe, desde escoria de cobre. Condiciones operacionales: 10% wt, $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7] = 2$ N, $t = 15$ h, 90% < 45 μm . Fuente:[40]



Anexo 25 Distribución de citratos de cobre en pH superiores a 4 , bajo condiciones normales de lixiviación. (Determinado con MEDUSA)



Anexo 26 Elección del material de malla del harnero dependiendo del tamaño y tipo de material a tratar. Fuente: [3]

Tamaño de Partícula	Características Material	Material de la Malla	Observaciones
> 35 mm	Seco	Goma 60 sh	- Absorbe impacto - Resistente a abrasión por deslizamiento
< 0 – 50 mm	Húmedo	Poliuretano	- Muy bueno contra abrasión por deslizamiento
< 40 mm	Seco / Húmedo	Goma 40 sh (suave)	- Flexible , evita estancamiento de finos

Anexo 27 Determinación del pH producido en una solución 0.4 M de ácido cítrico.



$$pK_{a25^\circ\text{C}} = 3,128, K_a = 10^{-3,128}$$

	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	H^+	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$
Inicio	0.4 M	0 M	0 M
Cambio	$-x$ M	x M	x M
Equilibrio	$(0.4 - x)$ M	x M	x M

$$K_{a1} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-][\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7]} = \frac{x \cdot x}{(0.4 - x)} = 10^{-3,128} \rightarrow x = 0.000744 \text{ M}$$

las demás disociaciones son insignificantes, luego:

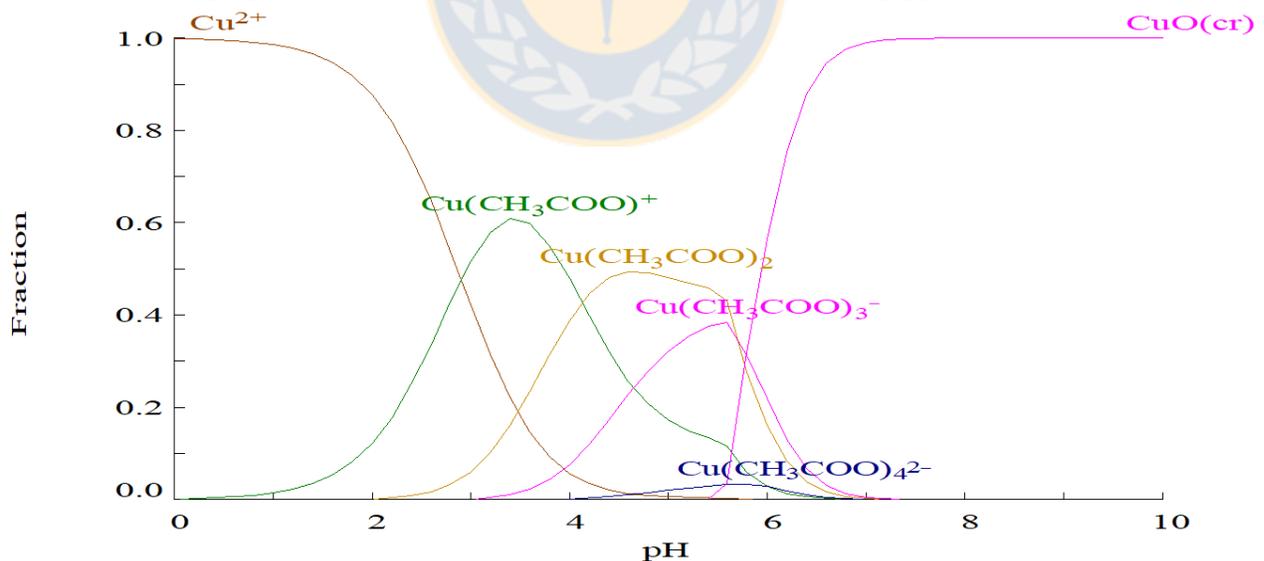
$$pH = -\log[\text{H}^+] = -\log(0.000744) \sim 3.18$$

Como comentario el aporte de protones de la segunda disociación es equivalente a $[\text{H}^+] = 0.000001$ M, luego la disminución de pH debido a la segunda y tercera disociación es despreciable.

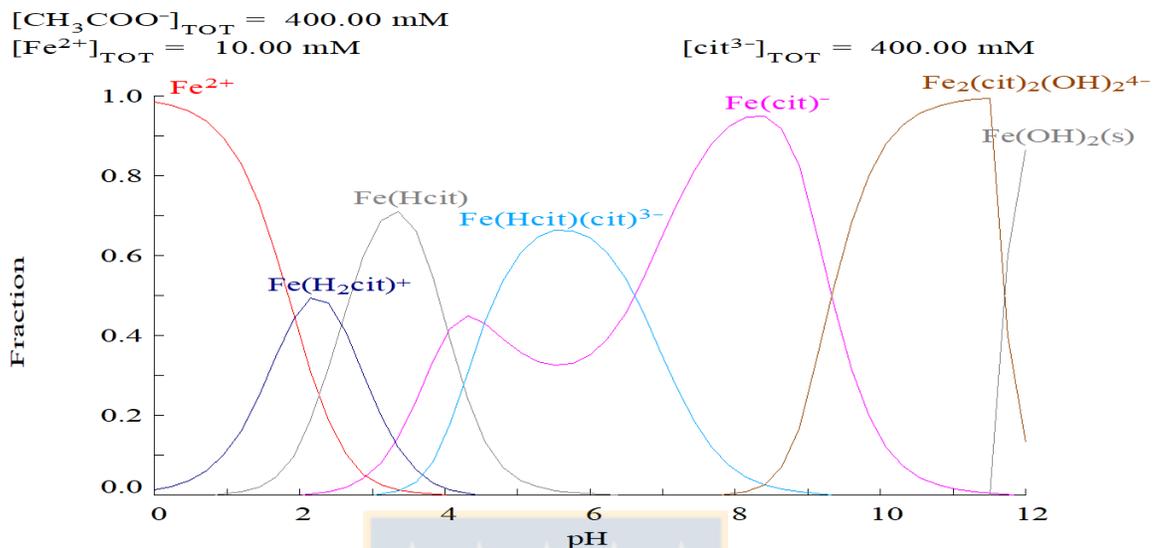
Anexo 28 Distribución de acetatos de cobre en medio acetato. (Determinado con software MEDUSA)

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{TOT}} = 500.00 \text{ mM}$$

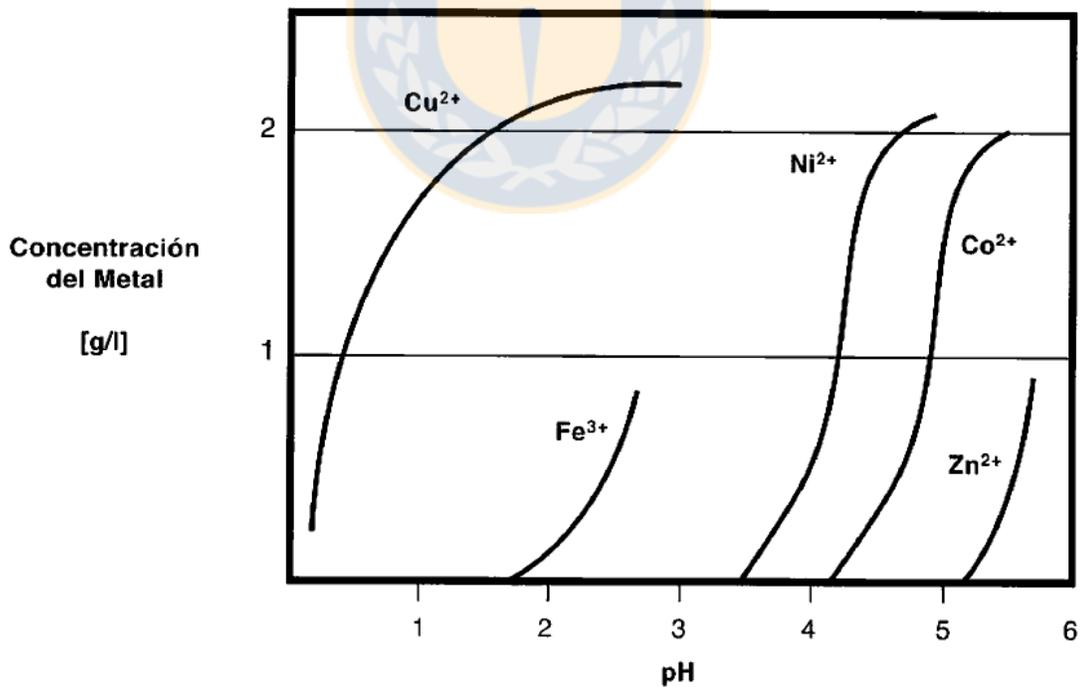
$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 100.00 \text{ mM}$$



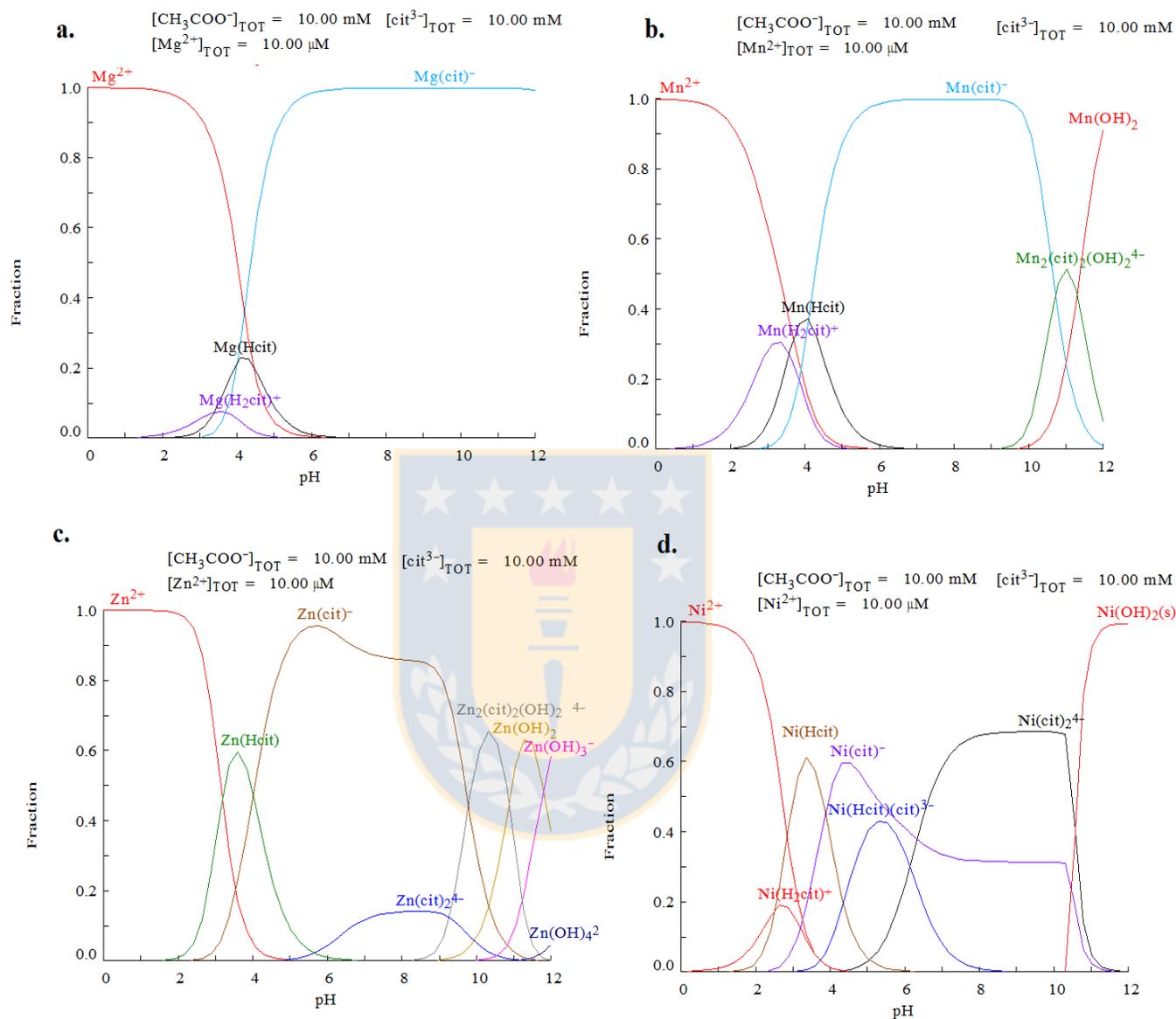
Anexo 29 Distribución de complejos organometálicos ferrosos en medio cítrico y acético. (Determinado con Software MEDUSA)



Anexo 30 Curvas isotermas de extracción para diversos metales, en función del pH, a partir de soluciones de sulfato. con la cetoxima comercial LIX 64. Fuente: [4]



Anexo 31 Distribución de complejos organometálicos a temperatura ambiente para los metales :
a) Magnesio , b) Manganeso , c) Zinc , d) Niquel. (Determinado con MEDUSA)



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN – FACULTAD DE INGENIERÍA
Departamento de Ingeniería Metalúrgica

HOJA RESUMEN MEMORIA DE TÍTULO

Título	Identificación y análisis de agentes lixiviantes no convencionales para la recuperación de elementos de valor desde minerales, concentrados y escorias de fundición
Nombre Memorista	Luis Ignacio Molina Matamala

Modalidad		Profesor Patrocinante
Concepto		
Calificación		
Fecha	Septiembre 07, de 2018	
Prof. Eugenia Araneda H.		Dr. Eduardo Balladares V.

Comisión	
Prof. Fernando Parada Luna	Prof. Óscar Jerez Riveros

RESUMEN
<p>El informe actual expone los tópicos más relevantes para la aplicación de agentes no convencionales en el tratamiento vía hidrometalúrgica de concentrados, escorias y óxidos de cobre. los antecedentes recopilados permiten aseverar que el ácido con mayor potencial para la lixiviación de carbonatos, silicatos y óxidos de cobre es el ácido cítrico, el pH de operación óptimo que permitiría la correcta distribución de especies se encuentra entre 3 – 4, además los niveles de extracción de cobre alcanzados desde estas especies superan el 90%, con cinéticas considerablemente más lentas en comparación con el ácido sulfúrico. Sin embargo, las condiciones de operación y el uso de aditivos que mejorarían la disolución de óxidos no ha sido optimizado. El ácido acético podría disolver especies que requieran ambientes oxidantes para su disolución, para la cuprita la extracción de cobre alcanzó el 60% en condiciones operaciones que no son las óptimas para la utilización de ácidos orgánicos. El ácido oxálico puede disolver impurezas como la hematita y magnetita a alta temperatura. En general los ácidos orgánicos son menos corrosivos, permiten alcanzar mayor selectividad y se pueden obtener fácilmente del procesamiento de materiales que se encuentran en la naturaleza. Finalmente, los ácidos cítricos y acéticos se presentan como interesantes opciones para la lixiviación de especies oxidada y de forma menos probable para la de sulfuros.</p>