



ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

**“Diseño experimental del proceso de lixiviación de un
mineral de malaquita”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO METALURGICO Y MATERIALES

P R E S E N T A

Jorge Alejandro Pérez Franco

ASESOR: Dr. Felipe de Jesús Carrillo Romo

México, D.F.

Mayo 2013





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-097-13

México, D. F., 19 de agosto del 2013.

Al C. Pasante:
JORGE ALEJANDRO PÉREZ FRANCO

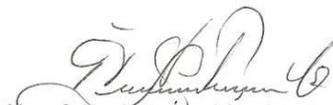
Boleta: Carrera: Generación:
2007320877 IMM 2006-2012

Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que el C. **Dr. Felipe de Jesús Carrillo Romo**, sea orientador en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción Tesis **Individual**, con el título y contenido siguiente:

“Diseño experimental del proceso de lixiviación de un mineral de malaquita”.

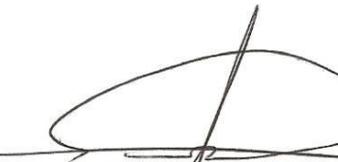
Resumen.
Introducción.
I.- Antecedentes.
II.- Soporte técnico.
III.- Desarrollo experimental.
IV.- Resultados experimentales y discusión de resultados.
Conclusiones.
Bibliografía.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


M. en C. Humberto Ángel Cocha Pérez
Presidente de la Academia de
Metalurgia Extractiva

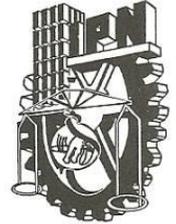

Dr. Felipe de Jesús Carrillo Romo
Director de Tesis
Ced. Prof. 762745


Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico


Dr. Ricardo Gerardo Sánchez Alvarado
Subdirector Académico Interino



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-097-13

México, D. F., 02 de octubre del 2013.

Al C. Pasante:
JORGE ALEJANDRO PÉREZ FRANCO
PRESENTE

Boleta:
2007320877

Carrera:
IMM

Generación:
2006-2012

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente, denominado:

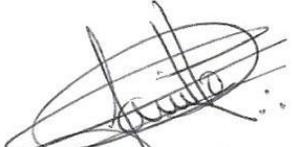
“Diseño experimental del proceso de lixiviación de un mineral de malaquita”.

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

JURADO


M. en C. J. Salvador Meza Espinoza
Presidente


Dr. Felipe de Jesús Carrillo Romo
Vocal


Dr. Elías Rangel Salinas
Secretario

c.c.p.- Expediente
GATA/rcr

Agradecimientos

A mis asesores

Dr. Felipe de Jesús Carrillo Romo

Dr. Ángel de Jesús Morales Ramírez

Por su valiosa ayuda en la realización de esta tesis:

A los miembros del jurado

M. en C. Salvador Meza Espinoza

Dr. Elías Rangel Salinas

Por sus valiosas aportaciones y comentarios

A mis padres

Cuya orientación y ejemplo me han guiado por el camino correcto. Por su cariño, sacrificio y esfuerzo.

A mis amigos y personas que siempre estuvieron a mi lado

Porque siempre he contado con ellos para todo, por el apoyo incondicional, porque estuvieron conmigo en los momentos más difíciles y por todas las palabras de aliento.

¡Gracias!

Definitivamente este trabajo no se habría podido realizar sin la colaboración de muchas personas que me brindaron su ayuda; siempre resultará difícil agradecer a todos aquellos que de una u otra manera me han acompañado para la realización de esta tesis, porque nunca alcanza el tiempo, el papel o la memoria para mencionar o dar con justicia todos los créditos y méritos a quienes se lo merecen. Por tanto, quiero agradecerles a todos ellos cuanto han hecho por mí, para que este trabajo saliera adelante de la mejor forma posible.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 EXTRACCIÓN DE COBRE A PARTIR DE LAS MENAS DE ÓXIDO: HIDROMETALURGIA	1
1.2 OBJETIVO.....	4
1.3 JUSTIFICACIÓN.....	4
1.4 HIPÓTESIS	4
II. ANTECEDENTES	5
2.1 PRINCIPIOS FÍSICO-QUÍMICOS DE PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS.....	5
2.2 PROCESOS UNITARIOS EN HIDROMETALURGIA	6
2.3 MÉTODOS DE LIXIVIACIÓN	7
2.4 EXTRACCIÓN HIDROMETALÚRGICA DEL COBRE	8
2.5 ASPECTOS EN DISOLUCIÓN	10
2.6 ASPECTOS EN SEPARACIÓN	12
2.6.1 <i>Cristalización</i>	12
2.6.2 <i>Precipitación iónica</i>	12
2.6.3 <i>Reducción con gas</i>	13
2.6.4 <i>Absorción de carbono e intercambio iónico</i>	13
2.6.5 <i>Reducción electroquímica</i>	13
2.6.6 <i>Extracción con disolventes</i>	13
2.7 REFINACIÓN ELECTROLÍTICA DEL COBRE.....	15
2.7.1 <i>Principios de la refinación electrolítica del cobre</i>	15
2.8 SONOQUÍMICA.....	17
2.8.1 <i>Principio del ultrasonido</i>	18
2.9 ESTADO DEL ARTE	19
III. SOPORTE TEÓRICO	27
3.1 REACTIVOS LIXIVIANTES	27
3.2 ÓXIDOS DE COBRE.....	29
3.3 PROCESOS QUÍMICOS DE LA LIXIVIACIÓN DE COBRE	31
3.4 IMPORTANCIA DE LA GANGA EN LA LIXIVIACIÓN.....	32
3.5 ULTRASONIDO	33
3.5.1 <i>Dinámica de burbuja</i>	35
3.5.2 <i>Cavitación estable</i>	35
3.5.3 <i>Difusión rectificada</i>	35
3.5.4 <i>Cavitación transitoria</i>	35
3.6 FACTORES QUE AFECTAN LA CAVITACIÓN.....	35
3.6.1 <i>Presencia y naturaleza de gases disueltos</i>	36
3.6.2 <i>Temperatura ambiente</i>	36
3.6.3 <i>Presión ambiental</i>	37
3.6.4 <i>Elección del solvente</i>	37
3.6.5 <i>Frecuencia ultrasónica</i>	37
3.6.6 <i>Poder acústico</i>	38
3.7 SISTEMAS HETEROGÉNEOS.....	38
3.7.1 <i>Sistema líquido-líquido</i>	38

3.7.2 Sistema líquido - sólido.....	39
3.7.3 Polvos metálicos	39
3.7.4 Catalizadores sólidos	40
3.8 ZONAS DE REACCIÓN.....	40
3.9 DISEÑO ESTADÍSTICO EXPERIMENTAL.....	41
3.9.1 Diseños factoriales.....	44
3.9.2 Diseño factorial 2 ³	45
IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL	49
4.1 MATERIALES Y REACTIVOS	49
4.1.2 Mineral de malaquita (CuCO ₃ •Cu(OH) ₂).....	49
4.1.3 Reactivos para lixiviación.....	49
4.1.4 Preparación del mineral.....	50
4.2 SECUENCIA DE LA EXPERIMENTACIÓN	50
4.3 EQUIPO	52
4.4 TABLA DE EXPERIMENTOS	54
V. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	56
5.1 ANÁLISIS QUÍMICO	56
5.1.2 Análisis granulométrico.....	56
5.2 CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN.....	59
5.3 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN	59
5.3.1 Ultrasonido.....	60
5.4 DISEÑO ESTADÍSTICO EXPERIMENTAL.....	60
5.4.1 Punto medio.....	63
5.4.2 Efectos principales.....	64
5.4.3 Efecto de interacción de dos factores.....	66
5.5 LIXIVIACIÓN CON AGITACIÓN.....	68
5.5.1 Efectos de interacción.....	70
5.5.2 Efecto de interacción de tres factores.....	71
5.6 LIXIVIACIÓN CON AGITACIÓN Y ULTRASONIDO.....	72
5.7 COMPARACIÓN DE LOS TRES EXPERIMENTOS	76
VI. CONCLUSIONES	78
VII. REFERENCIAS	80
ANEXOS	83

Índice de tablas

Tabla 1.- Principales minerales oxidados de cobre [18].....	9
Tabla 2.- Reactivos de lixiviación [18].....	28
Tabla 3.- Matriz de diseño de un experimento de 2 factores a dos niveles con sus interacciones [10].....	44
Tabla 4.- Codificación de experimentos para un diseño factorial de 2 factores y 2 niveles [10,11].....	46
Tabla 5.- Reactivos de lixiviación.....	49
Tabla 6.- Experimentos para los diferentes factores que afectan la respuesta, con sus ocho corridas.....	55
Tabla 7.- Análisis granulométrico para el mineral de malaquita, donde se toma 1100 g de mineral a una molienda de 12 minutos.....	57
Tabla 8.- Factores y dominio experimental para todos los experimentos.....	61
Tabla 9.- Matriz de experimentos de un diseño factorial completo 2^3 , plan de experimentación y respuestas medidas (prueba de lixiviación con ultrasonido).....	61
Tabla 10.- Cálculo de efectos. Concentración de ácido (A), relación sólido – líquido (B), temperatura (C) e interacciones entre todos los efectos. El calcular cada efecto a partir de las respuestas de todos los experimentos reduce la incertidumbre del valor estimado. (Prueba de lixiviación con ultrasonido).....	63
Tabla 11.- Matriz de los efectos. Concentración de ácido (A), relación sólido – líquido (B), temperatura (C).....	64
Tabla 12.- Datos de la recuperación de cobre.....	68
Tabla 13.- Calculo de efectos. Concentración de ácido (A), relación sólido – líquido (B), temperatura (C) e interacciones entre los efectos. Prueba de lixiviación con agitación mecánica.....	69
Tabla 14.- Datos en la recuperación de cobre.....	73
Tabla 15.- Calculo de efectos. Concentración de ácido (A), relación sólido – líquido (B), temperatura (C) en interacciones entre los efectos. Prueba de lixiviación con agitación mecánica.....	73
Tabla 16.- Por ciento de errores experimentales. Basados en el punto medio que se obtuvo midiendo una relación sólido – líquido de 5 ml/g, una concentración de ácido sulfúrico de $0.875 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, y a una temperatura de $42.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Para cada experimento.....	77

Índice de figuras

Figura 1.- Procesos principales para la extracción de cobre a partir de menas de óxidos [17]...	10
Figura 2.- Diagrama Eh-pH para el sistema cobre-agua.....	32
Figura 3.- Dibujo de la formación de una nueva superficie activa.....	34
Figura 4.- Tres zonas de reacción en sonoquímica [1].....	40
Figura 5.- Modelo general de un proceso o sistema [15].....	42
Figura 6.- Diseño factorial 2^3 simple.....	45
Figura 7.- Experimento factorial de 2 factores con la respuesta (y) indicada en los vértices. [10,11].....	46
Figura 8.- a) Superficie de respuesta y b) grafica de contorno para el modelo $y=35.5+10.5x_1+5.5x_2$	48
Figura 9.- Mineral de malaquita a -80 #.....	51
Figura 10.- Plano transductor conectado a un recipiente que contiene la mezcla de reacción (sonicación directa) o un fluido de acoplamiento (sonicación indirecta) en que se sumerge el recipiente de reacción [5].....	53
Figura 11.- Curva de repartición granulométrica en acumulativo positivo y acumulativo negativo con el D_{50} a 200 micrones y el D_{80} a 320 micrones	57
Figura 12.- Figura (12). Curva de repartición granulométrica solo tomando en cuenta el acumulativo negativo, con el D_{50} a 200 micrones y el D_{80} a 320 micrones.....	58
Figura 13.- Grado de liberación de la malaquita a -100#.....	58
Figura 14.- Efecto del tiempo de lixiviación sobre la recuperación de cobre del mineral de malaquita (concentración de ácido $2.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; temperatura 25°C ; tamaño de partícula menor a 144 micrones; cantidad de mineral, 20 g; velocidad de agitación 150 rpm).....	59
Figura 15.- Rendimientos obtenidos en los experimentos del diseño factorial completo 2^3 (prueba de lixiviación con ultrasonido).....	62
Figura 16.- Grafica de Pareto de los efectos en base a una respuesta en % en recuperación de cobre en el experimento de lixiviación con ultrasonido. La línea roja representa cuales factores tienen más interacciones en la variable de salida. Los valores que sobresalen de la línea tienen una relación que comprometa a la variable de respuesta.....	65
Figura 17.- Grafica de efectos principales en % de recuperación de cobre. Entre más inclinada es la línea significa que la recuperación será mejor con esa variable.....	65
Figura 18.- Grafica de interacción de efectos principales de % en recuperación de cobre. Se observa que las líneas son paralelas entre sí, por lo que no hay interacción entre las variables.	

Por lo que se analizan principalmente a los efectos principales sobre la lixiviación. El punto rojo representa el punto medio en el experimento.....	66
Figura 19.- Grafica de contorno de la prueba de lixiviación con ultrasonido.....	67
Figura 20.- Grafica de superficie de la prueba de lixiviación con ultrasonido.....	67
Figura 21.- Graficas de Pareto, grafica de efectos principales y grafica de cubos. Lixiviación con agitación.....	69
Figura 22.- Grafica de interacción de efectos principales de % en recuperación de cobre. Se observa cómo no todas las líneas son paralelas entre sí, por lo que en este caso si existe interacción.....	70
Figura 23.- Grafica de contorno de la prueba de lixiviación con agitación.....	71
Figura 24.- Grafica de superficie de la prueba de lixiviación con agitación.....	72
Figura 25.- Grafica de Pareto, grafica de efectos principales, grafica de cubo y grafica de interacción. Lixiviación con agitación y ultrasonido.....	74
Figura 26.- Grafica de contorno de la prueba de lixiviación con agitación y ultrasonido.....	75
Figura 27.- Grafica de superficie de la prueba de lixiviación con agitación y ultrasonido.....	75

Resumen

Se realiza la lixiviación de minerales oxidados de cobre que, para el presente trabajo se trató de un mineral de malaquita cuya fórmula es: $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Para ello se disolvió usando soluciones de ácido sulfúrico como agente lixivante, por agitación mecánica convencional y por tratamiento con ultrasonido utilizando un diseño estadístico experimental de modo que se obtiene la información buscada con el menor número de experimentos.

Las mejoras de tratar el mineral con ultrasonido se pudo observar en el impacto de los micro-chorros y las micro-corrientes, formadas por cavitación ultrasónica, que pueden erosionar la superficie afectada de las partículas del mineral en orden de crear nuevas superficies activas, mejorando la lixiviación que consiste en una constante agitación. Por lo que se vio mejorada la disolución con el uso del mismo.

Se llevó a cabo la optimización de la disolución de malaquita para obtener las mejores condiciones de lixiviación que se hizo por medio de tres experimentos de lixiviación que fueron: *lixiviación con ultrasonido*, *lixiviación con agitación mecánica* y *lixiviación con ultrasonido y agitación*; esto fue, para comparar los diferentes resultados de lixiviación de cobre en distintos medios.

Para lo cual se utilizó un diseño factorial completo 2^3 que estudia simultáneamente los efectos de varios factores que pueda haber en una respuesta. Con estos experimentos se estudiaron los efectos de los tres factores principales que fueron: temperatura, relación sólido-líquido y la concentración de ácido.

Por lo tanto se toma una cantidad de mineral de 20 g y un tiempo constante de 20 minutos de reacción para completar la disolución; dependiendo del tipo de experimento que se lleve a cabo sobre el mineral.

Las variables del diseño experimental midieron como afecta cada factor a la respuesta para su posterior optimización. La variable más importante en los tres experimentos fue la concentración de ácido en su nivel mayor de $1.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ya que, a una menor concentración de ácido sulfúrico es insuficiente para completar la disolución de la malaquita.

Por lo que el mejor resultado de lixiviación se llevó a cabo cuando se combinaron los experimentos de lixiviación con ultrasonido y lixiviación con agitación dando como resultado una media en porcentaje de recuperación del 89% en cobre, por lo que dicho experimento fue considerado como el óptimo.

I. Introducción

1.1 Extracción de cobre a partir de las menas de óxido: hidrometalurgia

Aunque el cobre se encuentra más frecuentemente en la forma de sulfuros, también se presenta en forma oxidada como carbonatos, óxidos, silicatos y sulfatos. Estos minerales oxidados, cuando están presentes en cantidad suficiente en la mena, pueden ser reducidos pirometalúrgicamente a cobre impuro en el alto horno. Entonces las menas de óxido que se explotan en la actualidad tienen una concentración muy baja de cobre para que se utilice la reducción pirometalúrgica directa, en la actualidad se trata por vía pirometalúrgica principalmente a los sulfuros. Además, la mayor parte de los minerales de óxido no pueden ser concentrados eficientemente por flotación y por consiguiente, se tratan con mayor efectividad con técnicas hidrometalúrgicas, es decir, por la lixiviación mediante ácido sulfúrico seguida por la precipitación o electrolisis del cobre de la solución. La mena se prepara para la lixiviación quebrándola (por trituración y molienda si es necesario) para exponer una superficie amplia que permita la extracción eficiente. Después se pone en contacto con un disolvente, casi siempre ácido sulfúrico, ya sea por gravedad en terrenos grandes; por pilas de mena de bajo grado o por agitación mecánica en tinajas o tanques (para menas de alto grado o concentrados).

En la industria minera se presenta la problemática de usar la pirometalurgia como proceso para recuperar el cobre sobre todo si es usado para tratar minerales de baja recuperación que puede llegar a ser muy costoso con los métodos de refinación en la pirometalurgia. Por lo que, es preferible usar la hidrometalurgia si se tiene una poca cantidad de minerales oxidados.

Hay tres principales etapas de los procesos hidrometalúrgicos:

1. Disolución del componente deseado presente en la fase sólida (lixiviación)
2. Concentración y/o purificación de la solución obtenida.
3. Precipitación del metal deseado o sus compuestos.

La lixiviación es la disolución de un metal selectivamente desde una matriz que lo contiene (mineral) de forma que quede presente en la fase líquida. Las soluciones de lixiviación contienen reactivos apropiados, generalmente ácidos y agentes oxidantes, para efectuar la disolución de los minerales metálicos en forma rápida y económica [18].

El cobre fue el primer metal que se trató por un proceso hidrometalúrgico consistente en: lixiviación, extracción por solventes, y electro-obtención. Durante la lixiviación de minerales de cobre, tales como la calcopirita (CuFeS_2), o tenorita (CuO), en general el ácido sulfúrico y el amoníaco son los medios de lixiviación más utilizados. Los minerales de óxido de cobre contienen cobre en estado divalente (por ejemplo la azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), tenorita (CuO), y la crisocola ($(\text{Cu,Al})_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) y estos son totalmente solubles en ácido sulfúrico a temperatura ambiente. En general, la lixiviación es aplicada solo a minerales que no son adaptados a un beneficio igual o mayor por métodos de tiempo establecidos, tal como la concentración gravimétrica, flotación, o fusión. Cabe señalar que los dos parámetros fundamentales que se pueden usar para controlar el comportamiento de metales en soluciones acuosas son el pH y el potencial de oxidación en la solución [17].

Existen varios métodos de estímulo físico para acelerar un proceso y la aplicación del ultrasonido ha demostrado ser una buena técnica para la intensificación rápida de la lixiviación. Los tratamientos con ultrasonido para métodos clásicos de extracción de minerales es el resultado más rápido para la lixiviación. Las ondas ultrasónicas se han utilizado para la extracción de los minerales de cobre, zinc y níquel. Por lo que es una alternativa interesante para la intensificación del proceso. Se ha demostrado que aumenta con éxito las tasas de transferencia de masa, mejora los rendimientos, inicia reacciones, e inclusive cambia los caminos de reacción [5].

Desde sus orígenes, que se remontan al final de los años 60 y principios de los 70, la actividad en el campo del ultrasonido, estuvo orientada a la resolución de problemas que pudieran ser utilizados en aplicaciones prácticas. Normalmente se asocia el sonido con la comunicación y la música pero rara vez se piensa en él como una fuente de energía [1]. Por lo tanto, el sonido puede ser utilizado para esterilizar agua, mejorar la galvanoplastia, producir mejores cremas para la cara, tratar cáncer y mucho más. Estos efectos provienen de la energía liberada por las burbujas de cavitación generadas en un líquido por ondas de sonido. La sonoquímica se basa sobre todo en el aprovechamiento de la energía de tales burbujas para crear cambios en un medio y se asocia generalmente con el uso de frecuencias de sonido (ultrasonido) [1].

El uso del ultrasonido puede permitir condiciones más suaves de operación (bajas temperaturas y presiones). Para este fin el ultrasonido ha probado ser una buena herramienta en mejorar las velocidades de reacción en varios sistemas [1]

El cobre ocupa el lugar 25 en abundancia en la corteza terrestre También se encuentra mezclado con otros metales como oro, plata, bismuto y plomo, y como sulfuros, sulfatos, carbonatos y óxidos minerales [30].

La importancia del cobre radica principalmente en que ya sea considerando la cantidad o el valor del metal empleado, el uso industrial del cobre es muy elevado. Es un material importante en multitud de actividades económicas. De acuerdo a estimaciones, el sector minero y de metales a nivel internacional ha habido un incremento en el consumo de cobre ya que previo a la década de los sesenta, la mitad del consumo mundial estaba radicado en Europa y la entonces URRS, pero hoy en día China es quien concentra más del 50% del consumo cuprífero y se espera que en los próximos años aumente aún más [30].

En México la industria de la exploración ha aumentado, el sector minero mexicano tiene un crecimiento anual del 2% hasta el 2014, el cual dependerá de la producción de cobre, la atracción de la inversión extranjera directa en el sector, así como el comportamiento de los metales. La minería extractiva represento el 2% del PIB, mientras que la minería aplicada (excluyendo petróleo) el 0.5%. Por lo que México se encuentra en el lugar número 11 en la producción mundial de cobre; por lo tanto México desempeña un papel estratégico debido a su ubicación geográfica: tiene acceso a los océanos Atlántico y Pacífico, y es intermediario en los mercados de Norteamérica y Sudamérica, donde el crecimiento se está potencializando [29].

De acuerdo al FIFOMI (fideicomiso de fomento minero) sólo se ha explorado 30% del país, dejando el 70% apto para desarrollar proyectos de exploración y explotación de nuevos yacimientos, con la seguridad de ser México un territorio con diversos minerales de gran importancia.

Aproximadamente habrá un crecimiento en el sector minero en la extracción de cobre de un 40% en 2011 para el 2012 no crecerá al mismo ritmo y compensará el declive del mercado europeo con las exportaciones a India y China. Existen inversiones que están planeadas de forma paulatina para crecer la producción de cobre en Sonora al 30% anual durante los cuatro años siguientes [29].

Para satisfacer la demanda mundial Grupo México invierte en su mina Buenavista del Cobre de Cananea, 3,800 mdd hasta 2014 para llevar su producción al doble de lo que fue en 2010. La mina produjo ese año 179,000 toneladas de metal y llegará a las 450,000 toneladas con un crecimiento de 150% al finalizar las inversiones [29].

1.2 Objetivo

- Identificar los factores claves en la lixiviación de malaquita por medio de un diseño estadístico experimental para llegar a las mejores condiciones del proceso de lixiviación de un mineral de malaquita.

Metas

- Poder evaluar y describir el efecto de la sonoquímica en la disolución de cobre a partir de un mineral de malaquita.
- Presentar información disponible para facilitar e inspirar las futuras investigaciones en el campo de la sonoquímica.
- Determinar el proceso adecuado que refleje un incremento en la recuperación de cobre utilizando un diseño estadístico experimental
- Optimizar el proceso de disolución de malaquita con métodos alternativos de lixiviación.

1.3 Justificación

Los principales aspectos que justifican el presente estudio son los siguientes:

Los precios del cobre, que en el momento se encuentran en una etapa de prosperidad, implica que se siga desarrollando y buscando nuevas tecnologías, que sean técnica, económica y ambientalmente viables.

La lixiviación es un proceso hidrometalúrgico, especialmente destinado para la extracción de metales a partir de minerales oxidados, que requiere de una adecuada selección de los agentes disolventes, que permita una disolución selectiva de las especies valiosas, de tal forma que se puedan optimizar sus variables de proceso.

Existe la necesidad de ir implementando tecnologías que permitan lixiviar un mineral de forma más óptima usando los recursos que puedan implementar una buena recuperación; en este caso usando un diseño de experimentos e implementando el tratamiento con ultrasonido.

1.4 Hipótesis

El ultrasonido facilitará la velocidad de reacción y reducirá el tamaño de partícula; mejorando la lixiviación del cobre.

II. Antecedentes

La extracción de metales de los minerales y concentrados son llevados a cabo ya sea por pirometalurgia o hidrometalurgia. La pirometalurgia abarca el proceso tradicional de alta temperatura que es tostado, fusión, conversión y refinación. Cientos de años atrás, la gente aprendió a construir hornos y usarlos para fundir rocas y extraer metales. Mucho después vino el uso de soluciones acuosas para procesar minerales. La hidrometalurgia moderna, de hecho, puede ser remontada a finales del siglo XIX. La hidrometalurgia se preocupa esencialmente con los métodos mediante el cual los metales, sales metálicas, u otros componentes metálicos son producidos mediante reacciones químicas involucrando soluciones acuosas y orgánicas. [15].

Los procesos hidrometalúrgicos operan normalmente a temperaturas desde los 25 a los 250 °C.

El proceso puede operar con presiones solo de unos pocos kilo pascales (vacío), o a presiones tan altos como puede ser 5000 kPa.

Los puntos fuertes en hidrometalurgia se encuentran en las técnicas amplias y variadas que pueden ser usadas para separar metales en soluciones acuosas. En principio, todas las técnicas de química inorgánica y química analítica están disponibles para que la hidrometalurgia pueda adaptarse a procesos industriales [15].

2.1 Principios físico-químicos de procesos hidrometalúrgicos

La diferencia entre pirometalurgia e hidrometalurgia puede ser generalmente apreciada sobre las bases de la termodinámica y la cinética. La termodinámica es importante como la fundación de todos los procesos. En hidrometalurgia, la termodinámica es usada para comprobar las limitaciones del proceso y puede ser bastante útil en planeación experimental y en la selección de procesos y evaluaciones. Hay un número de áreas que pueden ser tratadas por análisis hidrometalúrgico [18]. Estas áreas son:

1. Cálculos de solubilidad de sales y gases simples y complejos, incluyendo estimaciones de límites de carga en licores de lixiviación.
2. Estimación de presiones de vapor de componentes volátiles.
3. Determinación del grado de reacción bajo varias condiciones de temperatura, presión y concentraciones.
4. Cálculos de los coeficientes de distribución para el proceso de intercambio iónico.

La hidrometalurgia se distingue ella misma de la pirometalurgia en ser un proceso de baja temperatura. Por lo tanto, es mucho más susceptible a la cinética química de las consideraciones termodinámicas, que dominan a la pirometalurgia. Los puntos en común entre hidrometalurgia y pirometalurgia existen, sin embargo, como muchas cosas en química hay que llevarlas a cabo en ambos tipos de procesos, ya que esencialmente envuelven sistemas que son heterogéneos. La transferencia de masa y la separación de fases son, por lo tanto, parámetros críticos bastante comunes con consideraciones en rendimientos en espacio - tiempo dentro del equipo de procesamiento [18].

2.2 Procesos unitarios en hidrometalurgia

Cualquier proceso químico, en cualquier escala, puede ser resuelto dentro de series coordinadas que pueden ser denominadas acciones unitarias, como la pulverización, mezclado, calentado, tostado, absorción, condensación, lixiviación, precipitación, cristalización, filtración, disolución, electrodeposición, etcétera. El número de esas operaciones básicas no es muy grande, y relativamente pocas de ellas están involucradas en cualquier proceso en particular. Las acciones unitarias deben llevarse a cabo en diferentes procesos y las limitaciones como los materiales de construcción y diseño de los aparatos son impuestos por el carácter físico y químico de las reacciones [18].

a) Preparación del mineral

En términos de inversión de capital y costos de operación, la preparación de mineral como operación unitaria es la mayor parte del proceso. La eficiencia de esta operación unitaria es el mayor factor conforme a la recuperación total y conlleva a los problemas de arrastre de sólidos. La preparación del mineral normalmente involucra la reducción del tamaño de partícula, muestreos y separación de sólidos finos con gruesos.

a) Lixiviación

Después de la preparación del mineral, la separación conforme a la composición química es lo que sigue. En hidrometalurgia, el próximo nivel es disolver los constituyentes del mineral para formar una solución. El proceso es lixiviación, un proceso de transferencia de masa sólido-líquido. La lixiviación puede ser llevada a cabo en condiciones ambientales o utilizando elevadas temperaturas y presiones. Las condiciones de proceso dependerán de las reacciones químicas llevadas a cabo. El objetivo en todos los casos es para producir iones metálicos o complejos que puedan ser extraídos selectivamente desde la solución.

2.3 Métodos de lixiviación

En general, los diferentes métodos disponibles para ejecutar la operación del proceso de lixiviación de minerales, tratan de responder a las interrogantes fundamentales de toda actividad industrial humana. En términos de tratar de obtener el máximo beneficio económico con el mínimo de costos y complicaciones posibles. [17].

Se trata de intentar lograr un correcto balance económico entre los recursos aportados, inversiones iniciales, gastos operacionales, energía insumos, reactivos, ácido, agua, mano de obra, etc. Y los beneficios valor del producto recuperado que se espera obtener del procesamiento de las materias primas naturales que se desean explotar. De esta manera, los diversos procesos unitarios fundamentales en que se puede dividir el desarrollo de la actividad minera, previa a la operación de lixiviación, son básicamente de carácter físico o físico-químico:

- Explotación minera y transporte del mineral
- Trituración primaria, secundaria y usualmente también terciaria normalmente en seco
- Molienda húmeda y clasificación
- Concentración, de acuerdo a principios de tipo físico, como la concentración gravimétrica, o físico-químico, como la flotación, o una combinación de ambas [17].

La secuencia de proceso mencionada se aplica muy bien al procesamiento de concentrados, previamente a su lixiviación. Sin embargo, en general, en la mayor parte de los casos la lixiviación se aplica sobre las sustancias naturales, siendo así el primer proceso químico a que es sometido el mineral.

Ahora bien, siendo la lixiviación un proceso químico, para acelerar y optimizar su cinética se le aplican todos los procedimientos de intervención externa desarrollados para mejorar el rendimiento cinético de tales procesos. Ello se le puede lograr, por ejemplo, mediante la aplicación de alguno o de varios de los siguientes factores:

- Usando diferentes reactivos o variando su concentración o proporción
- Incorporando agitación, cuando sea posible
- Introduciendo el efecto de temperatura y presión, también cuando sea posible.

Obviamente el factor tiempo, es decir la duración del o de los procesos seleccionados, es otro factor decisivo al momento de la selección de un método de

lixiviación u otro. Por su influencia determinante sobre los costos, tanto de inversión como de operación, y por el tamaño de los equipos y espacios involucrados.

De esta manera y resumiendo lo dicho hasta aquí, el método escogido para realizar la lixiviación dependerá principalmente de un *balance económico* incluyendo valores de inversión y de operación que debe tomar en cuenta:

- El valor económico del metal a recuperar: su ley de cabeza, el tonelaje disponible, su precio de venta y las condiciones de calidad del producto impuestas por el mercado
- Todo esto influido por el porcentaje de recuperación que se puede esperar con cada método
- El costo de la explotación minera, del método de arranque y de transporte del mineral a la planta
- El costo de los procesos previos de reducción de tamaño: chancado, molienda, clasificación y los eventuales pre-tratamientos de aglomeración
- El costo de los procesos de concentración y eventual pre - tratamiento térmico, flotación, tuesta u otro proceso pirometalúrgico semejante que eventualmente se necesite realizar
- Finalmente la facilidad de disolución relativa de las especies deseadas y los costos de reactivo implícitos, todo lo cual afectara el rendimiento económico global razonable de obtener.

2.4 Extracción hidrometalúrgica del cobre

Las técnicas hidrometalúrgicas para la extracción de cobre se aplican principalmente a los minerales de cobre con oxígeno y a los desechos de óxido y sulfuro de baja ley. La hidrometalurgia también se aplica en varios casos a la lixiviación por agitación de minerales de sulfuro tostados.

El medio de lixiviación para minerales de cobre casi siempre es una solución acuosa de ácido sulfúrico. El amoniaco y al ácido clorhídrico se usan en dos o tres casos para minerales de sulfuro Ni-Cu o mata de cobre y también han sido propuestos para concentrados de sulfuro de cobre. El ácido sulfúrico (en varias concentraciones) es el mejor reactivo y el más utilizado. Las ventajas principales del ácido sulfúrico son su bajo costo, su acción rápida sobre los minerales de cobre que contienen oxígeno y el hecho que es regenerado cuando son lixiviados minerales de sulfato o sulfuro [17].

Las fuentes principales de cobre para la extracción hidrometalúrgica son los llamados minerales de óxido, los más importantes de los cuales se muestran en la tabla (1). Otros minerales con oxígeno menos comunes son los óxidos, fosfatos, y los aluminio - silicatos con cobre en su estructura.

Estos minerales oxidados son los productos de la degradación de los depósitos de sulfuro originales y en ellos siempre se encuentran pequeñas cantidades de sulfuro de hierro y sulfuro de cobre.

Tipo	Minerales comunes
Carbonatos	Azurita $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
	Malaquita $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Óxidos	Cuprita Cu_2O
Silicatos	Crisocola $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Sulfitos	Antlerita $3\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Sulfatos	Brochantita $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$

Tabla (1). Principales minerales oxidados de cobre [17].

Los minerales de sulfuro también son lixiviados con ácido sulfúrico para la extracción de cobre, pero el proceso es muy lento. Por lo tanto la lixiviación de sulfuros se trata prolongadamente con desechos minerales de óxidos y sulfuros por periodos de 3 a 30 años. No obstante, son extraídas grandes cantidades de cobre mediante estas técnicas de lixiviación prolongadas y su importancia como suministro de cobre va en aumento. Los componentes de hierro de la mineralización son importantes porque conducen a la formación de sulfato férrico, el cual contribuye a la lixiviación de los minerales de cobre. [17].

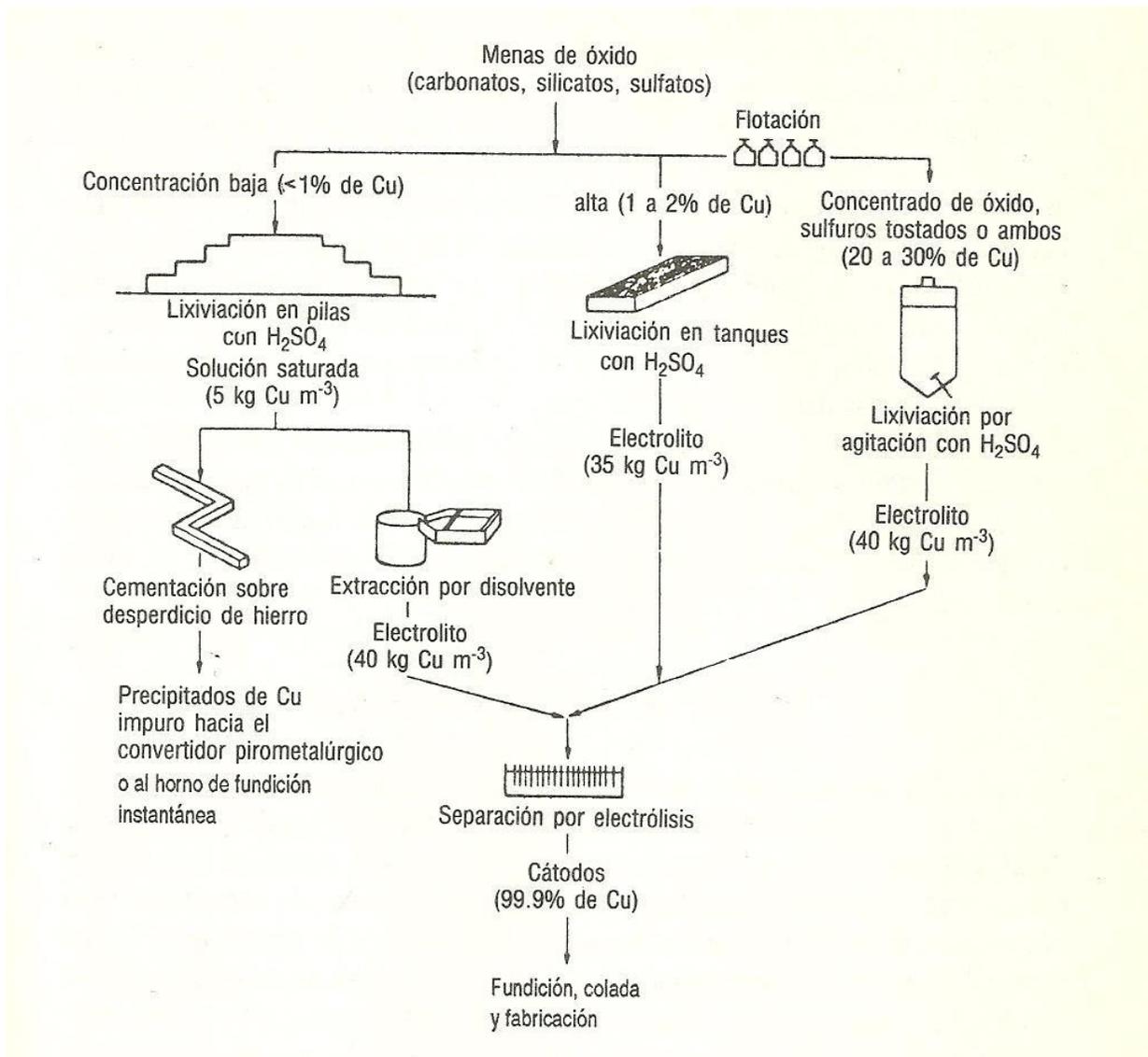


Figura (1). Procesos principales para la extracción de cobre a partir de menas de óxidos [17]

2.5 Aspectos en disolución

Las disoluciones por lixiviación son el primer requisito en cualquier proceso hidrometalúrgico. La lixiviación es el término aplicado al proceso de recuperación de un metal desde su mineral por un solvente o una solución lixivante. En general, la lixiviación es aplicada solo a minerales que no son adaptados a un beneficio igual o mayor por métodos de tiempo establecidos [18].

1. Solución química

Los dos parámetros fundamentales que se pueden usar para controlar el comportamiento de metales en soluciones acuosas son el pH y el potencial de oxidación en la solución. El comportamiento termodinámico de sistemas acuosos es determinado por esos dos parámetros, junto con las concentraciones o actividades de las especies disueltas. El pH de la solución, por supuesto, determina el carácter ácido - base del sistema y es el parámetro principal que controla la solubilidad de las especies metálicas oxidadas o hidrolizadas. Un gran número de procesos hidrometalúrgicos son críticos y dependen sobre el control del pH para las operaciones exitosas. Este control puede ser logrado por adición deliberada del ácido o base para consumir iones hidroxilo o hidrógeno producidos por la reacción química.

2. Potencial de oxidación

Todos los elementos químicos en función de su configuración electrónica pueden ceder electrones y quedar con carga positiva o ganar electrones y cargarse negativamente. Cuando un elemento cede un electrón se dice que se oxida mientras que cuando lo gana se dice que se reduce. Para que un elemento pueda oxidarse es necesario que exista un aceptor de ese electrón, otro elemento que se reduce.

Los elementos que presentan gran facilidad para ceder electrones y oxidarse se les conoce como reductores, cuyo patrón es el hidrogeno. Los elementos proclives a ganar electrones y reducirse se les conoce como oxidantes, cuyo prototipo es el oxígeno de donde se deriva el nombre del proceso (oxidación).

Cuando se ponen en contacto dos elementos en solución, con presencia de su forma elemental y la forma ionizada correspondiente, siempre hay uno que se oxida y otro que se reduce, lo que se manifiesta por el incremento en una de sus formas. El elemento que se reduce es el que posee una capacidad oxidante mayor. La capacidad oxidante es lo que se conoce como potencial de oxidación (Eh), que cuanto más alto es, mayor es la capacidad oxidante del sistema y mayor es la concentración de la forma reducida. El potencial de oxidación se mide en voltios, aunque como su valor es muy pequeño se expresa usualmente en milivoltios (mV).

3. Diagramas potencial-pH

Los equilibrios químicos y electroquímicos se resumen normalmente en los diagramas de Pourbaix, los cuales son diagramas potencial - pH. Los diagramas de Pourbaix son “una representación gráfica que muestra las regiones de estabilidad termodinámica de las especies en los sistemas metal - electrolito acuoso”.

Los diagramas de Pourbaix se usan ampliamente para predecir procesos de corrosión. Dichos diagramas representan las áreas de estabilidad termodinámica de las especies sólidas o acuosas en función del potencial y del pH a la temperatura de interés.

2.6 Aspectos en separación

2.6.1 Cristalización

La cristalización, es un procedimiento común para obtener compuestos puros, es usado ocasionalmente para la recuperación de varios metales. La cristalización de una sal metálica se lleva a cabo de una solución acuosa que puede ser lograda por evaporación de la solución hasta que la concentración del soluto vaya más allá del punto de saturación. Tomando ventaja del hecho que la solubilidad de la mayoría de sales metálicas, que disminuyen drásticamente más allá de los 200⁰C, la cristalización puede ser efectiva elevando la presión y la temperatura. Es también posible para separar dos metales similares, si ellos difieren en sus solubilidades en soluciones acuosas [18].

2.6.2 Precipitación iónica

Aparte de la cristalización, los valores metálicos de soluciones lixiviantes pueden ser recuperados como componentes insolubles por la técnica de precipitación iónica. La preparación selectiva de componentes insolubles como hidróxidos y sulfuros, en particular, han hallado muchas aplicaciones. En el proceso de precipitación iónica, un reactivo aniónico es adicionado a la solución para combinarse con el catión metálico para formar un compuesto metálico insoluble. La precipitación iónica es un proceso rápido porque el compuesto formado tiene una baja solubilidad y se mantiene unido por fuerza electrostática. Por ejemplo, el cobre puede ser precipitado como CuS desde la solución acida pasando gas de H₂S a través de él, como se muestra en la siguiente reacción $[Cu^{2+} + S^{2-} \longrightarrow CuS]$ [18].

2.6.3 Reducción con gas

El hidrogeno juega un papel importante en la recuperación de metales en hidrometalurgia. El comportamiento del hidrogeno es especialmente interesante. El hidrogeno se comporta muchas veces como un metal (evolución del cátodo durante la electrolisis del agua) y en ocasiones como un no-metal (reacción con metales para formar híbridos). Esto puede desplazar al cobre de la solución de sulfato de cobre. Una reacción de desplazamiento que implica el calentamiento de la solución de sulfato de cobre e hidrogeno bajo presión [18].

2.6.4 Absorción de carbono e intercambio iónico

Los procesos de transferencia de fase involucran el licor de lixiviación y una fase sólida en que la sorción es activada en el carbón o resina de intercambio iónico, que es usado para la purificación. Operacionalmente, ambos métodos implican el esquema de carga, lavado y elución. En el paso de elución, el material usado en la purificación es regenerado simultáneamente por otro ciclo [18].

2.6.5 Reducción electroquímica

Uno de los métodos más comunes de precipitación de un metal de su solución es por un proceso llamado *cementación* que es básicamente un proceso de reducción electroquímica. En este proceso un metal superior en la serie electromotriz (metal menos noble) es adicionado para desplazar el metal inferior (metal más noble) de la solución. Por ejemplo, cuando el fierro metálico es agregado a la solución de sulfato de cobre, el cobre metálico precipita y el fierro va dentro de la solución, $[Cu^{2+}_{(ac)} + Fe \longrightarrow Cu + Fe^{2+}_{(ac)}]$ [18].

2.6.6 Extracción con disolventes

La extracción por disolvente es posible debido a que ciertos reactivos químicos orgánicos tienen un alto grado de afinidad selectiva con determinados iones metálicos, con los que forman compuestos organometálicos. Por esta razón, la principal aplicación de la extracción por disolvente se encuentra en la separación selectiva de metales [17].

La purificación mediante extracción se basa generalmente en extraer del licor un metal de interés, traspasándolo a un disolvente orgánico. De esta manera permanecen los demás metales en el lixiviado, a la vez que concentramos el metal deseado en un volumen menor de diluyente, ahora de naturaleza orgánica [17].

Esta disolución orgánica es después sometida a otro proceso de re - extracción, generalmente con ácidos muy fuertes, y el disolvente orgánico se regenera para ser reutilizado.

Se busca cumplir la mayoría de los siguientes objetivos:

- Concentración de los metales disueltos con el objetivo de disminuir los volúmenes a procesar y así reducir los costos para el proceso siguiente.
- Transferencia de los metales disueltos, desde una solución acuosa compleja a otra solución acuosa diferente, que simplifique el proceso siguiente.
- La separación y purificación de uno o más metales de interés, desde las soluciones que los contienen, que suelen tener impurezas. La separación consiste ya sea en extraer él o los metales deseados desde las soluciones, o a la inversa, extraer las impurezas de la solución, dejando él o los metales deseados en ella.

En cuanto al cobre, la extracción con disolventes comprende:

- a) La extracción selectiva del cobre a partir de soluciones de lixiviación ácidas en una fase orgánica inmiscible.
- b) El agotamiento del cobre de esta fase orgánica en una solución acuosa fuertemente ácida. Esta solución acuosa absorbe al cobre con una alta concentración y sirve como electrolito para la separación por electrolisis de dicho elemento.

El disolvente orgánico tiene muy poca solubilidad para las impurezas metálicas de manera que estos permanecen casi en su totalidad dentro de la solución de lixiviación original. Por consiguiente, el electrolito final está libre de impurezas.

Las ventajas de la extracción con disolventes son:

- a) Se produce un electrolito con suficiente concentración de cobre para la separación por electrolisis directa a partir de soluciones de lixiviación diluida.
- b) Se evita que las impurezas de la solución de lixiviación pasen al electrolito [17].

Procesos químicos para la extracción con disolventes

Los disolventes orgánicos que son usados frecuentemente para la extracción de cobre en soluciones de lixiviación son los reactivos LIX y los reactivos KELEX ambos son agentes quelantes. Los disolventes son disueltos siempre (5 a 20% en volumen) en un portador orgánico (por ejemplo keroseno) para obtener un líquido poco viscoso. [17,18]. Los disolventes LIX y KELEX reemplazan a los átomos de hidrogeno de las moléculas de solvente por un átomo de cobre absorbido. La reacción general es:



La ecuación (1) muestra que una baja concentración de ácido (C_{H^+}) en la fase acuosa dará por resultado una proporción de equilibrio alta del cobre que está en la fase orgánica (como R_2Cu). Una concentración alta de ácido tendrá el efecto opuesto.

Esta carga poco ácida y el agotamiento en medio fuertemente ácido forman la base del proceso.

2.7 Refinación electrolítica del cobre

Todo el cobre recibe, virtualmente, tratamiento electrolítico durante su producción a partir de la mena. Se somete a: a) electro-refinación de los ánodos de cobre impuros o b) separación por electrolisis a partir de soluciones de lixiviación o soluciones de extracción por disolventes. [17].

La electro - refinación consiste en la disolución electroquímica del cobre de los ánodos impuros y el depósito selectivo de este cobre disuelto en forma pura sobre cátodos de cobre. La electro-refinación tiene dos objetivos:

- a) Eliminar las impurezas que dañan las propiedades eléctricas y mecánicas del cobre. La pureza del cobre electro - refinado es mayor del 99.9% de Cu, con menos de 0.004% de impurezas metálicas (incluyendo azufre) lo cual es apropiado para todos los usos industriales, incluyendo las aplicaciones en ingeniería eléctrica. Esta pureza solo se obtiene mediante las técnicas de refinación térmica.
- b) La electro - refinación separa las impurezas valiosas del cobre. Estas pueden ser recuperadas después como subproductos metálicos.

2.7.1 Principios de la refinación electrolítica del cobre

La aplicación de un potencial eléctrico entre un ánodo de cobre (electrodo positivo) y un cátodo de cobre (electrodo negativo), ambos sumergidos en una celda que contenga una solución de sulfato de cobre acidificada, esto origina que tengan lugar las reacciones y procesos siguientes:

- a) El cobre del ánodo se disuelve electro - químicamente dentro de la solución, es decir,



Con lo que se producen cationes de cobre más electrones.

- b) Los electrones producidos por la reacción (1) son conducidos hacia el cátodo a través del circuito y suministro de energía externo.
- c) Los cationes Cu^{2+} en la solución emigran por difusión y convección hacia el electrodo negativo (cátodo).

d) Los electrones y los iones Cu^{2+} se recombinan en la superficie del cátodo para producir cobre metálico que se deposita sobre el cátodo, es decir:



Los efectos finales son la disolución electroquímica del cobre del ánodo; la emigración de electrones y iones de cobre hacia el cátodo y el depósito de cobre sobre la superficie del cátodo. La reacción electroquímica total es la suma de las reacciones (1) y (2), es decir



Para lo cual el potencial teórico reversible, o sea, la diferencia entre los potenciales de electrodo es cero.

2.7.2 Separación del cobre por electrolisis

Las operaciones de lixiviación y las de lixiviación más extracción por disolventes producen soluciones de cobre disuelto. El cobre presente en estas soluciones es recuperado en la forma de cátodos de cobre por separación por electrolisis. Dicho proceso comprende la aplicación de un potencial eléctrico entre un ánodo inerte (calcio-plomo o antimonio-plomo) y un cátodo de cobre, ambos sumergidos en la solución que contiene cobre [17].

Las celdas y los circuitos eléctricos son similares a los empleados en la electro - refinación las diferencias esenciales entre los procesos son:

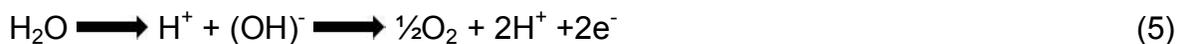
- a) En la electro - refinación se usan ánodo de cobre, desde los cuales el cobre entra al electrolito durante el proceso.
- b) En la separación por electrolisis se usan ánodos inertes (no se disuelven).

Todo el cobre depositado en los cátodos durante la separación por electrolisis se origina en las soluciones de lixiviación.

La reacción en el cátodo en la separación por electrolisis es idéntica a la de la refinación, es decir,

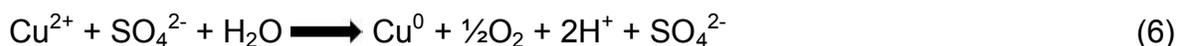


Pero la reacción en el ánodo es completamente diferente. Puesto que el ánodo es inerte, no existe cobre para disolver y debe ocurrir alguna otra reacción. Con esta reacción se forma gas oxígeno; la reacción puede representarse con:



$$E^0 = 1.23\text{V}$$

La reacción neta de separación por electrólisis (incluyendo los iones sulfato) es:



Para lo cual el potencial de celda estándar es [17]:

$$E^0_{15.1} - E^0_{16.1} = -0.89\text{V} \quad (7)$$

En la ecuación (6) se puede ver que los productos de la separación por electrolisis son cobre metálico en el cátodo, oxígeno gaseoso en el ánodo y regeneración neta de ácido sulfúrico el cual se recircula a los circuitos de lixiviación o agotamiento en el caso de extracción con disolventes.

2.8 Sonoquímica

El ultrasonido es un buen método para mejorar las velocidades de reacción en varios sistemas. Es incrementada la conversión, mejorando los rendimientos, cambiando el camino de la reacción, o iniciando la reacción en biología, química y sistemas electroquímicos. Este método no clásico de mejoramiento de velocidad de reacción es un campo denominado sonoquímica, se convierte en un uso extenso en técnicas de laboratorio. Sin embargo, su uso en la industria es limitado por que el proceso de producción de ultrasonido es muy ineficiente y carga con un alto costo de operación. Es en un comienzo para atraer la atención porque los costos de operación pueden ser cubiertos por reducir o eliminar otros costos de operación. El uso de ultrasonido puede permitir condiciones más suaves de operación (bajas temperaturas y presiones), para eliminar la necesidad de más solventes costosos, reducir el número de pasos en síntesis que simultáneamente incrementan los rendimientos finales, permitiendo el uso de reactivos y solventes de baja pureza, e incrementar la actividad de catalizadores existentes. Por esas razones, el uso del ultrasonido parece ser una alternativa prometedora para el alto valor en químicos y farmacéuticos. Recientemente una planta piloto, fundada por Francia, usa ultrasonido para indirectamente oxidar ciclohexanol en ciclohexanona [1].

El ultrasonido ocurre en una frecuencia arriba de 16 kHz, más alto que la frecuencia audible para el oído humano, y es típicamente asociado con el intervalo de frecuencia de 20 kHz a 500 MHz. El nivel de frecuencia es inversamente proporcional al poder de salida. La baja intensidad, y alta frecuencia en ultrasonido (en rango de megahertz) no altera el estado del medio a través del cual se desplaza y es usado para evaluaciones no destructivas y en diagnóstico médico [8].

2.8.1 Principio del ultrasonido

Según los principios de la sonoquímica, cuando las ondas de ultrasonido actúan sobre un líquido se generan en él miles de pequeñas burbujas en el interior de las cuales se producen alteraciones de presión y temperatura. De hecho, la temperatura de los bordes de estas burbujas puede alcanzar miles de grados centígrados. Igualmente hay que decir que este tiempo es suficiente para que en el interior de estas burbujas se lleven a cabo una gran cantidad de reacciones químicas, que pueden incluso cambiar toda la estructura química del líquido.

Las burbujas de cavitación son generadas por ondas de ultrasonido, ya que pasan a través del líquido. Al igual que cualquier onda de sonido que se transmite como una serie de ciclos de compresión y rarefacción que afectan a las moléculas del líquido. Cuando la presión negativa del ciclo de rarefacción supera las fuerzas de atracción entre las moléculas del líquido se forma un vacío. Este vacío o cavidad en la estructura toma una pequeña cantidad de vapor en la solución de modo que en la compresión no colapsa totalmente, pero sigue creciendo el tamaño de ciclos sucesivos para formar una burbuja de cavitación acústica. Hay miles de burbujas en el líquido, algunas de las cuales están relativamente estables pero otras se amplían aún más a un tamaño inestable y sufren un colapso violento para generar temperaturas de alrededor de 5000 K y presiones del orden de 2000 atm. [1].

Durante el ciclo de presión negativa, el líquido es separado en los sitios que contienen alguna impureza gaseosa (sitios de nucleación), formando un vacío. Los sitios de nucleación son también conocidos como “puntos débiles” en el fluido. La nucleación es la ausencia del ultrasonido que puede ser visto cada día cuando se toma bebida carbonatada. Cuando se usa el ultrasonido, la actividad de cavitación es directamente proporcional al número de densidad de partículas presentes en el medio [1].

Existen dos teorías competentes para explicar los efectos químicos debido a la cavitación: la teoría de punto caliente y la teoría eléctrica. La teoría de punto caliente postula que las burbujas de cavitación pueden alcanzar temperaturas y presiones arriba de 5000 K y 500 atm.

La teoría eléctrica postula que en una carga eléctrica es creada sobre la superficie de la burbuja de cavitación, formando enormes gradientes de campos eléctricos a través de la burbuja que es capaz de romper el enlace al colapso. La teoría de punto caliente es generalmente la más aceptada. Estos baños son, por supuesto, la razón subyacente del porque los baños de limpieza por ultrasonido son tan eficaces en superficies de limpieza.

2.9 Estado del arte

El avance en las técnicas de lixiviación configura un nuevo fenómeno de creciente importancia en el escenario global de la industria hidrometalúrgica.

Algunos autores sostienen que las mejoras de un sistema que utiliza el ultrasonido son el resultado en aumentos en el valor del coeficiente de transferencia de masa, los aumentos del área de la superficie resultante de la degradación de las partículas, y en algunos casos, los aumentos de la fuerza motriz para la disolución.

La presente investigación se basa en la acción mecánica que ejerce el ultrasonido sobre el mineral, ya que reduciendo el tamaño de partícula por cavitación aumenta considerablemente la lixiviación del mismo. Además de tratar los temas que se refieren al uso de la lixiviación.

La sonoquímica ha adquirido una especial importancia en el ámbito de la hidrometalurgia, para lo cual se encontró información sobre su base teórica, metodología de implementación; pero existe poca información sobre su aplicación en el ámbito industrial.

A continuación algunos antecedentes relacionados al tema de investigación realizada en otros países, a la fecha se han encontrado escasos documentos realizados en nuestro país:

Cinética de disolución de malaquita en ácido sulfúrico [2]

El objetivo de este estudio es determinar y discutir la cinética de disolución de malaquita en ácido sulfúrico. Para este fin, la tasa de disolución inicial y la energía de activación determinaron el efecto de otros minerales en las reacciones de lixiviación.

(i) La malaquita se disolvió fácilmente por ácido sulfúrico dando altas recuperaciones de cobre, otros minerales, tales como minerales de hierro, solo fueron ligeramente afectados en medio de ácido sulfúrico

(ii) Los parámetros más importantes que afectan a la lixiviación fue el tiempo, concentración de ácido, velocidad de agitación y la temperatura del medio ácido, concentraciones menores a $1.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ fueron insuficientes para completar la disolución, para mayores concentraciones existe una relación directa entre la concentración de ácido y la disolución de malaquita. La lixiviación se encontró que comprende de dos etapas, la primera, de muy rápida disolución con recuperaciones de cobre del 85% dentro de los primeros 15 minutos y una

segunda etapa más lenta, después de 210 minutos de lixiviación, el efecto del tamaño de partícula en la disolución fue encontrado insignificante. La disolución de malaquita incrementa ligeramente con la temperatura, yendo desde 94% a 98% con el incremento de temperatura desde 25 a 80 grados Celsius.

(iii) La cinética de disolución inicial puede ser modelada por una función logarítmica simple. De este modelo, la energía de activación se encontró que fue de $1,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, claramente la disolución de malaquita es controlada por la difusión.

Investigación experimental en lixiviación de colas de cobre mejorado por tratamiento ultrasónico [31]

Se estudiaron los efectos de tratamiento por ultrasonido sobre el proceso de lixiviación usando un experimento en la mejora ultrasónica de lixiviación de colas. Y se propone un nuevo método para disminuir el tiempo de lixiviación en las colas de cobre.

(i) Las mejoras con ultrasonido en el matraz 2 lixivió el 85% de cobre, mientras que el matraz sin tratar se lixivio el 13.5% de cobre. La velocidad de lixiviación en el matraz 2 fue claramente más alta que en el matraz 1. La tecnología de ultrasonido es capaz de mejorar la velocidad de lixiviación y la recuperación total de colas de lixiviación que, efectivamente acorta el periodo de lixiviación.

(ii) El impacto de las ondas y los micro chorros, formados por cavitación ultrasónica, pueden despojar y erosionar la superficie afectada de partículas de colas en orden de crear nuevas superficies activas. Las perturbaciones en las colas de cobre son activadas por ondas ultrasónicas que pueden identificar el proceso de transferencia de masa en zonas muertas de micro huecos y grietas.

(iii) Aplicando tecnología ultrasónica dentro de la tubería del transporte de colas, la técnica de ultrasonido mejora la lixiviación de colas en la tubería que consiste en una constante agitación. Esto es capaz de mejorar la recuperación de mineral y tiene un potencial de mercado bastante alto.

Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de cobre producidas por pulso sonoquímico [3]

Se caracterizaron y estudiaron los nanopolvos de óxido de cobre por ultrasonido asistido electroquímicamente por medio de la potenciostática. La influencia de los parámetros de los pulsos de electrodeposición y ultrasonido sobre el diámetro de la partícula serán estudiados para hacer semiconductores. La nano escala para este material puede exhibir el comportamiento óptico de puntos quantum que muestran un desplazamiento al color azul en absorción óptica.

Los nanopulvos de Cu_2O han sido preparados por impulsos sonoquímicos en el modo potencioestático. La difracción de rayos X y dispersión de energía de rayos X confirman la obtención de Cu_2O con una estructura cúbica y una buena relación Cu/O cuando el potencial de reducción es mayor a 1 V/SSE. Además, estos análisis muestran que no hay contaminación de los polvos de metal (titanio). Los estudios de microscopía de barrido y centrifugación indican que los polvos consisten en aglomerados de granos y partículas aisladas que tienen un diámetro de 8 nm. Este diámetro es independiente de la electrolisis y el pulso de duración de ultrasonido en los intervalos estudiados. Los análisis BET muestran al menos una alta porosidad en los polvos, interesante característica para aplicaciones catalíticas o sensitivas.

Comparación de actividad cavitacional en diferentes configuraciones de reactores de sonoquímica usando el modelo de reacción apoyado con simulaciones teóricas [5]

Se evaluaron las diferentes configuraciones de reactores sonoquímicos utilizando un modelo de reacción con una justificación en base a las predicciones de la actividad de la cavitación en las simulaciones teóricas. Además, utilizando aditivos la intensificación de los efectos cavitacionales fueron investigados y su dependencia de la actividad inherente cavitacional en el reactor fue establecido.

El modelo de reacción utilizado para las investigaciones experimentales es la oxidación del yoduro de potasio, conocido también como la reacción Weissler mientras que la predicción teórica de la actividad cavitacional se ha conseguido usando las simulaciones numéricas de la ecuación de onda de sonido utilizando el software "Comsol multi-física. Los efectos de diversos aditivos para mejorar la actividad cavitacional tales como de partículas sólidas, como el óxido cúprico, sales como el nitrito de sodio y promotores de radicales tales como el sulfato ferroso.

Por lo que las tasas de procesamiento químico en los reactores sonoquímicos dependen de la distribución de la actividad cavitacional en el reactor, que es fuertemente dependiente de la configuración del reactor en términos de la geometría y el número de transductores.

Comparación de métodos de caracterización en reactores sonoquímicos de alta frecuencia de diferentes configuraciones [6]

Se compararon los diferentes métodos de caracterización en el orden de evaluar la eficiencia sonoquímica de un reactor cavitacional.

La velocidad de formación de I_3^- no fue dependiente sobre la temperatura del líquido en las condiciones del estudio, la temperatura fue regulada en los rangos de 15.6 a 20.1 °C. Un rango de temperatura óptimo (desde 12.5 a 37.5 °C) asociado con la velocidad máxima de I_3^- fue encontrado que se usa una irradiación de 900 kHz. Sin embargo los incrementos en la temperatura elevan la presión de vapor del sistema, facilitando la formación de la burbuja y reduciendo la intensidad acústica requerida. En comparación con las técnicas analíticas: espectrometría contra cromatografía iónica (el NO_2^- y el NO_3^-), ambos iones de NO_2^- el NO_3^- absorben una longitud de onda de 203 nm: los coeficientes de extinción molar donde, respectivamente, 9873 $Lmol^{-1}cm^{-1}$ y 5500 $Lmol^{-1}cm^{-1}$. Por otra parte los iones nitrito pueden ser oxidados dentro de iones nitrato por radicales hidroxilo. Así, el análisis de espectrometría solo puede convertirse representativamente si las tasas de formación del NO_3^- y el NO_2^- son agregados, dependiendo del volumen de Sonicación.

El efecto físico y químico depende de varios parámetros donde se estudian los diferentes sistemas de reacciones en una frecuencia de 366 kHz. El método de la espectroscopia UV para la formación de iones nitrito y nitrato fue mostrado como es fiable el yoduro de potasio (dosimetría). La calorimetría se limitó ya que la energía acústica se supone que se usa parcialmente en los efectos químicos observados por la dosimetría. La eficiencia es similar en sonoquímica ya que da el resultado de un aumento de tres veces la densidad de potencia en relación a una superficie de emisión constante entre los dos reactores. Las eficiencias eléctricas en sonoquímica mostraron ser representativas teniendo en cuenta la eficacia de la energía eléctrica consumida en lugar de la potencia acústica. Las consecuencias económicas de estas conclusiones se aplican en estudios posteriores con los reactores. La altura del líquido se supone limita el efecto de la superficie emisora del campo de sonido.

Un método de extracción asistida por ultrasonido para liberar metales pesados de lodos de aguas residuales sin tratar [7]

Los metales pesados son contaminantes ambientales persistentes, los cuales no pueden ser destruidos. Por ello el objetivo principal es eliminar dichos contaminantes.

La utilidad de la extracción de metales por ultrasonido en diferentes muestras ambientes, comida y muestras biológicas para análisis por espectroscopia atómica y otras técnicas, han demostrado numerosos elementos dentro de las muestras sólidas. La sonicación también puede permitir la preparación de muestras directamente dentro del contenedor, mediante la prevención de pérdida de muestra y minimizando la posibilidad de contaminación en la misma.

El rendimiento del baño ultrasónico con respecto a la agitación mecánica se evaluó por la extracción de la muestra BCR 483. Después de optimizar los parámetros del método con el ultrasonido con el tiempo de sonicación, la extracción completa se llevó a cabo por la muestra BCR 483.

Para comparar el método del ultrasonido con el procedimiento convencional de agitación mecánica para los lodos de aguas residuales recogidos en el sitio industrial. La mayoría de los casos la media de los valores obtenidos por el método de ultrasonido son comparables con los obtenidos por la agitación mecánica convencional. Había sin embargo, unas pocas excepciones por ejemplo el ultrasonido extrajo el 117% de Cr y el 91% de Cu en el primer paso en comparación con los valores obtenidos por el método convencional.

Paso 1: con la excepción del Cu, el resultado obtenido por la extracción ultrasónica mejoro 2 a 17% en comparación al método tradicional. La cantidad de Cu aislado en esta etapa fue 5% menos del valor de Cu por la extracción convencional.

En el paso 2 la sonicación libera menor cantidad de elementos excepto el Cd comparándolo con el método convencional. En el paso 3, la libertad de metales pesados por extracción con ultrasonido, fue menor en comparación con el método convencional, excepto por el Zn. Las recuperaciones globales de Cu, Cd, Cr, Ni, Pb y Zn en los tres pasos obtenidos por baño ultrasónico son de 90,8%, 97,4%, 95,4%, 97,0%, 97,8% y 97,4%, respectivamente, de aquellos metales con la extracción convencional.

Por lo tanto la movilidad de estos metales se asocia principalmente a materias orgánicas en sulfuros de hierro y manganeso de la fracción residual.

Efecto de la frecuencia ultrasónica y la altura del líquido en la eficiencia sonoquímica de grandes reactores sonoquímicos [8]

Da un primer paso para la aplicación de los reactores sonoquímicos para su uso industrial.

En los valores medidos de la potencia ultrasónica se utiliza la calorimetría a una altura de líquido de 500 mm. Se encontró que la relación de la potencia eléctrica en el ultrasonido para el transductor fue de 490 kHz y fue mayor que otros transductores. La relación para transductores de 45, 129 y 231 kHz disminuyeron con la altura del líquido. Como el nivel del líquido en el reactor cilíndrico decreció, la generación de calor en el transductor se atribuyó a su pérdida de energía. Con respecto a los transductores, un gran valor de la proporción en la frecuencia más alta implica una transformación de la eficiencia en la energía del ultrasonido en la solución.

El desarrollo de los reactores sonoquímicos con volúmenes que van desde 50 hasta 1000 dm³ son deseables para su uso en una planta piloto. Se reporta la influencia de la frecuencia y la altura del líquido en la eficiencia de las reacciones sonoquímicas, realizadas dentro de un largo reactor cilíndrico. Además, se presenta el efecto de los productos químicos en las reacciones sonoquímicas, por medio de la reacción de oxidación de yoduro de potasio.

La eficiencia de un reactor cilíndrico fue investigado para alturas de líquidos que van desde 10 a 700 mm con frecuencias en ultrasonido de 45, 129, 231 y 490 kHz. Lo que se encontró fue que la eficiencia sonoquímica dependía en la altura y la frecuencia del líquido, es decir, entre 45 y 490 kHz, el valor máximo de la

eficiencia sonoquímica aumenta monotónicamente con el logaritmo de la frecuencia y la altura del líquido dando el máximo de eficiencia que fue de aproximadamente 15 veces la longitud de onda.

Estos resultados proporcionan información importante sobre la optimización de reactores de gran tamaño para aplicaciones prácticas en sonoquímica. Si la altura del líquido es especificada para la escala en reactores sonoquímicos.

Mejora en la biolixiviación de metales a partir de esquisto negro usando ultrasonido [9]

El objetivo de este trabajo fue el de examinar el efecto del ultrasonido en el rendimiento de la biolixiviación de metales a partir de un esquisto negro polimetálico con ácidos orgánicos producidos por un hongo aislado localmente.

Mineralogía y análisis de esquisto negro

La muestra del esquisto negro contenía principalmente minerales de aluminosilicatos tales como illita, caolinita, muscovita y algunos minerales sulfurados como la pirita, pirrotita, sulfuros de níquel diferentes esfalerita y calcopirita. Minerales de óxido de aluminio, como el cuarzo, óxido, wollastonita y dolomita también se detectaron en la muestra. Se observa también que la concentración de Al y Fe es 8,80% y 3,76% respectivamente, mientras que el Cu, Zn, Co y Ni estaban presentes pero en menor proporción (~ 10-40 mg / kg).

Lixiviación química con y sin tratamiento con ultrasonidos

El periodo de lixiviación fue de 15 y 30 días, respectivamente. Fue encontrado también que la lixiviación con ultrasonido aumentó la tasa de solubilización de metales en su máxima extensión de la pizarra y mejoró el rendimiento final en un tiempo más corto en comparación con la lixiviación convencional. Esto puede ser atribuible a la producción de grietas en los sólidos minerales y ruptura en pequeñas partículas de tamaño por la sonicación periódica con un aumento resultante en el mineral expuesto superficie, conduciendo a la disolución de minerales, mejorada por el ácido.

*Producción del ácido orgánico *Aspergillus niger**

Durante el crecimiento del *A. niger*, se presentaron cuentas de colores oscuras de diferentes tamaños, se formaron en grandes cantidades en el medio de cultivo inoculado en los matraces de agitación, ya sea por tratamiento por ultrasonido o no. En los matraces tratados con ultrasonido, la biomasa húmeda (30% w/v). La baja dosis de ultrasonido estimula los microbios y ayuda en el crecimiento microbiano rápido, es decir, produce más crecimiento de microorganismos por unidad de tiempo, por lo que da una reducción en el tiempo de lixiviación; se observó que la lixiviación máxima de Ni fue del 92% después de 20 días. Por otra parte, cuando se estableció el ultrasonido, el 95% del Ni podría ser lixiviado selectivamente solo después de 14 días. Este aumento de la capacidad del organismo en la biolixiviación de Ni es debido al aumento del crecimiento del *Aspergillus niger*. Dado que a dosis bajas de ultrasonido parece estimular las tasas de crecimiento microbiano, por lo tanto al incrementar la producción de ácido

orgánico, dicho tratamiento podría reducir la duración del tiempo requerido para la lixiviación microbiana de minerales.

Solubilización del metal

En matraces de agitación que contenían cultivos sobrenadantes se trató con ondas de ultrasonidos, la extracción de metal máxima fue observada después de 24 días, luego se redujo la lixiviación de metales. Mientras que en matraces de agitación sin tratamiento ultrasónico la extracción máxima ocurrió en 36 días.

La producción de *Aspergillus niger* puede movilizar los metales a partir del esquisto negro. Se demostró que con el ultrasonido la recuperación de metal máxima fue en un periodo de tiempo más corto por cada día. El tratamiento con ultrasonido durante el crecimiento de los microbios también mejoró la producción de ácidos orgánicos que aumenta la tasa de lixiviación del metal y contribuye a la recuperación eficiente de metales.

Dependencia de la eficiencia sonoquímica en la altura del líquido y la mejora de la frecuencia en un reactor sonoquímico [12]

El objetivo de este estudio fue dilucidar los efectos individuales y acoplados de la altura del líquido y la frecuencia en un campo acústico, la formación de la velocidad de iones I_3^- y el resultado de la eficiencia sonoquímica en la mejora de la configuración de un reactor sonoquímico.

Consideraciones en el campo acústico: zonas acústicas y ondas estacionarias

El colapso de burbujas transitorias se reporta que es el origen de ambos incrementos en la temperatura, eso es monitoreado por instrumentos en calorimetría y la formación de radicales, resultado en la producción de iones I_3^- de acuerdo a la metodología Weissler. Por lo tanto, el hecho que se opone a la tendencia donde se obtiene la formación de I_3^- y el campo acústico de 371 y 504 kHz nos deja una hipótesis de ambas mediciones. El efecto del potencial en el incremento de la temperatura debido a las variaciones en las sondas durante la sonicación fue evaluado.

Efecto de la frecuencia en un campo acústico

Los valores en campos acústicos aumenta ligeramente con frecuencias en alturas que van desde los 29 a los 252 mm. Otro estudio realizado en el apogeo de mismo líquido confirma parcialmente esta tendencia. El rendimiento acústico se encontró que era significativamente mayor a 490 kHz (82%) que los 231 y 45 kHz. El valor máximo del campo acústico obtenido en 490 kHz puede ser debido al hecho de que el espesor de la placa vibratoria fue de 491 kHz.

Este estudio proporciono información sobre las características del campo acústico (distribución de las ondas en un líquido) y su dependencia en la configuración del reactor, la frecuencia y la altura del líquido. La posición común en la formación de ondas sugirió tener un efecto significativo en este estudio. El efecto de la altura del líquido en la eficiencia sonoquímica se demostró que era más, dependiendo de la configuración del reactor que la misma frecuencia. El efecto de la frecuencia fue

estudiado a través de las gamas baja (20kHz) y alta (300-500 kHz) y fue demostrado que es acoplado el efecto de la altura del líquido.

Las zonas acústicas (es decir, zonas de Fresnel y Fraunhofer) que dependían del límite del diámetro del transductor y la frecuencia, significativamente determinó la producción de especies de radicales I_3^- cuantificados. Un aumento de la frecuencia ultrasónica traducida en una menor variación del rendimiento acústico superior y eficiencia en el valor sonoquímico. Las eficiencias sonoquímicas obtenidas a 500 kHz fueron similares o superiores a los de 371 kHz, dependiendo de la altura del líquido. También incluía la comparación de eficiencias sonoquímicas a diferentes frecuencias, teniendo 10 valores correspondientes para cada frecuencia. Tales condiciones permiten la diferenciación de la frecuencia en los efectos de la altura del líquido. Además, el efecto de la configuración del reactor en una escala mas grande como bien la sonicación en múltiples frecuencias.

III. Soporte teórico

Una etapa de disolución selectiva de los metales presentes en las especies mineralógicas de cualquier naturaleza desde los sólidos que los contienen, mediante una solución disolvente acuosa. Proceso que genéricamente se denomina como lixiviación.

Una etapa de procesamiento y transformación de los metales disueltos en el medio acuoso de lixiviación, mediante agentes externos que permitan la **purificación** y **concentración** de estos metales en solución; y una etapa de recuperación selectiva de los valores metálicos disueltos en el medio acuoso, en general conocida como precipitación.

3.1 Reactivos lixiviantes

Cualquier reactivo usado para lixiviación debe de tener las siguientes cualidades.

1. Debe disolver el mineral rápidamente, suficiente para hacer una extracción comercial posible, y debe mostrar los químicos inertes hacia los minerales de ganga.
2. Debe ser barato y fácilmente obtener grandes cantidades.
3. Si es posible, debería poder ser regenerado en el proceso subsecuente siguiendo la lixiviación.

Ácidos

Los ácidos sulfúrico, clorhídrico y nítrico han sido usados ampliamente. El ácido sulfúrico es el más barato. Hay, sin embargo, algunos problemas que son asociados con el ácido. Cuando el material crudo contiene cantidades apreciables de hierro, se forma sulfato de hierro que crea un problema en su disposición. Esto no puede ser descargado dentro de las corrientes y por lo tanto debe ser neutralizado cualquiera de los dos o cristalizados y descompuestos; ambos son operaciones costosas.

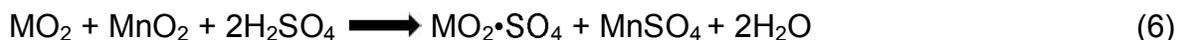
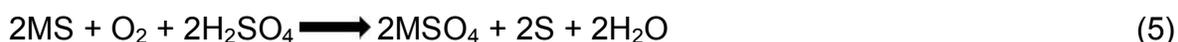
Clasificación de reactivos de lixiviación		
Categoría	Reactivo	Ejemplos
Ácidos	H ₂ SO ₄ Diluido	Oxido de cobre, óxido de zinc
	H ₂ SO ₄ Diluido más oxidante.	Sulfuros de Cu, Ni, Zn; mineral oxidado de uranio
	H ₂ SO ₄ concentrado.	Sulfuros concentrados de cobre, lateritas.
	Ácido nítrico.	Sulfuros de Cu, Ni y Mo, concentrados de uranio, oxido de zirconio.
Bases	Ácido fluorhídrico.	Mineral de columbita-tantalita
	Ácido fluorhídrico.	Ilmenita, níquel mate, casiterita reducida
	Hidróxido de sodio.	Bauxita
	Carbonato de sodio.	Óxido de uranio, scheelita
	Hidróxido de amonio más aire.	Sulfuro de níquel, sulfuro de cobre, laterita.
Sales	Cloruro de fierro/sulfato.	Concentrados base sulfuros metálicos.
	Cloruro cúprico.	Concentrados base sulfuros metálicos
	Cianuro de sodio o potasio más aire	Minerales de oro y plata.
	Cloruro férrico más aire	Sulfuro de níquel.
Cloro acuoso	Cloro acuoso, acido hipocloroso, hipoclorito.	Concentrados de sulfuros de Cu, Ni, Zn, Pb, Hg y Mo así como laterita reducida
Agua	Agua	Sulfatos y cloruros, vanadato de sodio, molibdato, tungstato, estannato.

Tabla (2). Reactivos de lixiviación [18].

Los ácidos, en base a la naturaleza de sus reacciones con otras sustancias, pueden ser clasificados dentro de dos categorías: no oxidantes y oxidantes. Como ejemplo perteneciente a la primera categoría es el H₂SO₄ y el HCl ambos fuertes. La disolución del óxido metálico (MO) y los minerales tipo sulfuro metálico (MS) en dicho ácido toman parte por la simple reacción descrita a continuación [18]:



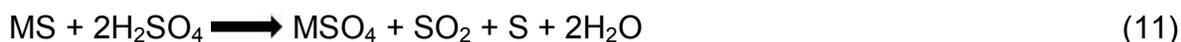
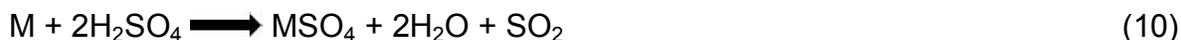
Algunas veces los agentes oxidantes, como son O₂, Cl₂, MnO₂, iones férricos, bacterias etc., son incorporados a lo largo de ácidos no oxidantes. Esto está hecho para disolver varios sulfuros y óxidos para la disolución en ciertos ácidos. Esos tipos de reacciones de lixiviación que agregan externamente oxidantes pueden representarse como:



Un ejemplo familiar perteneciente a la segunda categoría de ácidos es el H₂SO₄ concentrado caliente. La acción de oxidación del ácido en estas condiciones es debido a la liberación de O₂ resultante de las reacciones de descomposición como se muestra a continuación:



El ácido puede disolver metales de su forma sulfuro. Las siguientes reacciones oxidantes completas toman lugar [18]:

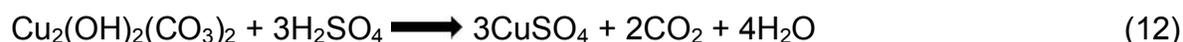


3.2 Óxidos de cobre

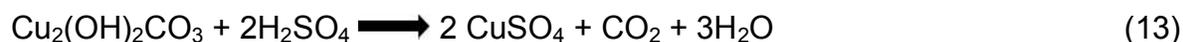
El método hidrometalúrgico de tratamiento en minerales de cobre involucran dos pasos: disolución selectiva del valor metálico, seguido por una separación sólido/líquido; y la recuperación de los valores metálicos desde su solución. La

hidrometalurgia del cobre cuenta cerca del 10% de cobre en el mundo. Las fuentes oxidadas son bien conocidas por su docilidad para reaccionar con ácido sulfúrico. Los minerales más importantes que contienen óxidos son la azurita, malaquita, tenorita, cuprita, crisocola y la brochantita. Muchos de ellos se disuelven fácilmente en ácido sulfúrico diluido. Las reacciones se muestran a continuación [17,18]:

Azurita



Malaquita



Tenorita



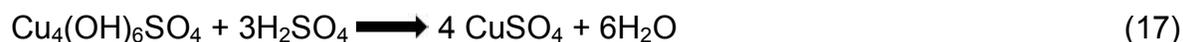
Cuprita



Crisocola



Brochantita



Todas las reacciones arriba comúnmente muestran que el cobre es lixiviado desde su mineral como sulfato de cobre. Además del cobre, los óxidos de hierro presentes en el mineral también son lixiviados. Esto es por lo tanto, necesario para ejercitar el control sobre la cantidad y fuerza del ácido para ser usado para alcanzar la máxima lixiviación de cobre y la mínima extracción de hierro [17]:

Usando un grado bajo de concentración de ácido no es deseable como se puede conducir a la precipitación de óxidos de hierro hidratado que pueden influenciar la extracción de cobre. Cuando los minerales de óxidos de cobre son lixiviados en ausencia de algunos sulfuros de cobre o sulfuros de hierro, el H_2SO_4 requerido se ha encontrado que es aproximadamente cinco veces el peso de cobre disuelto. El

valor de cobre desde el licor lixivante puede ser recuperado por una variedad de métodos, todos ellos resultan en la regeneración de ácido.

3.3 Procesos químicos de la lixiviación de cobre

Los minerales de cobre que contienen oxígeno son muy solubles en ácido sulfúrico diluido. La rapidez real de disolución depende del tipo de lixiviación y de las condiciones de contacto, pero los ciclos de lixiviación típicos para los minerales que contienen oxígeno son 2 a 5 horas para concentrados finos con lixiviación por agitación, 5 a 10 días para partículas trituradas en la lixiviación en tanques y 100 a 180 días para la lixiviación en montones. Los factores que favorecen que la rapidez de lixiviación aumente son la alta concentración de ácido (hasta 150 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3$), temperaturas elevadas (hasta 60 °C), grandes áreas de contacto y, cuando es posible, una buena agitación.

De este modo, con la ayuda de los diagramas de Pourbaix se indica bajo qué condiciones de potencial y pH el metal es estable termodinámicamente (o inmune a la corrosión) y bajo qué condiciones puede causar su disolución para formar iones (corrosión) o su transformación en óxidos, hidróxidos, hidruros o sales metálicas que pueden producir pasivación.

En la figura (2) se puede observar el diagrama para un sistema metal-agua, como es el caso del sistema cobre-carbono-agua para formar un carbonato de cobre a 25°C. En dicho diagrama se puede observar las regiones de estabilidad termodinámica de las especies de cobre en agua.

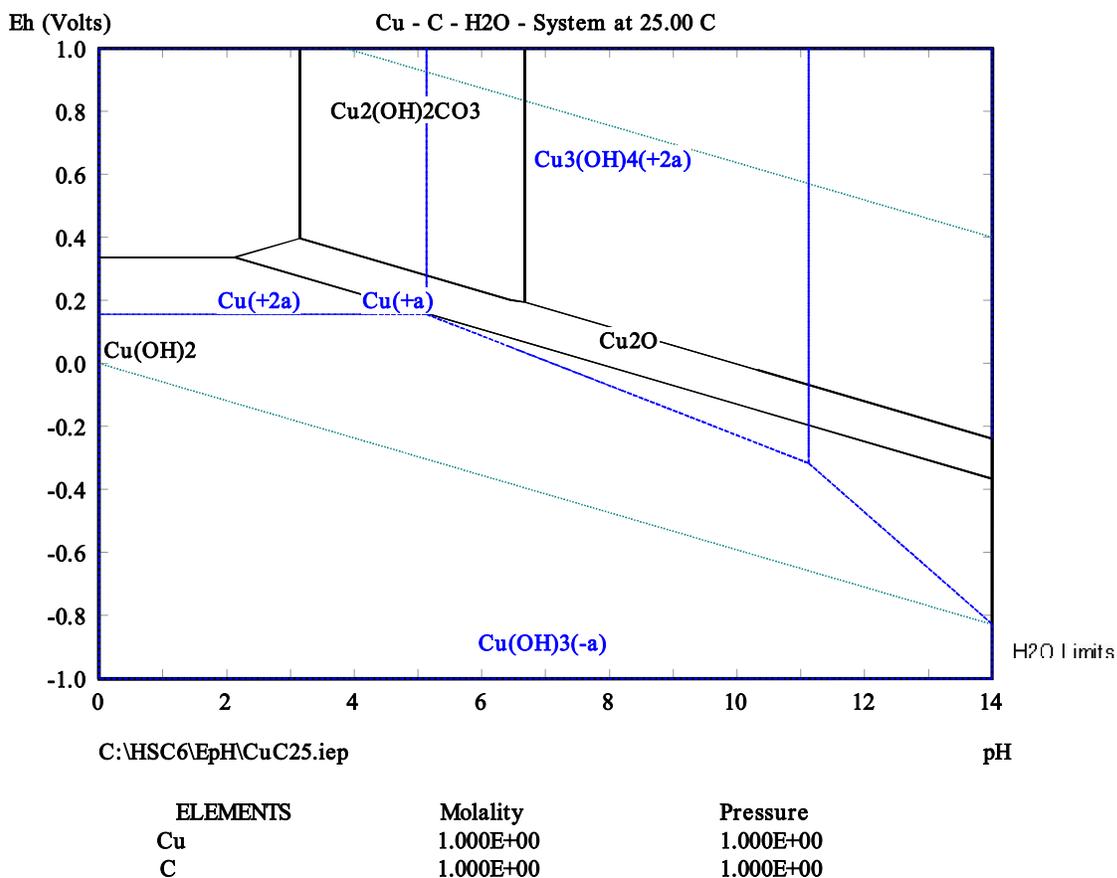


Figura (2). Diagrama Eh-pH para el sistema cobre-agua.

La presencia de agentes complejantes, como por ejemplo, cloruros, bromuros, cianuros, amoníaco, carbonatos, etc., puede modificar apreciablemente los diagramas de Pourbaix debido a la formación con el metal de complejos altamente estables en disolución o de sales insolubles. Como consecuencia, en los diagramas aparecen nuevos dominios para las especies iónicas en disolución que ocupan espacios más amplios que los correspondientes a los sistemas metal - agua.

3.4 Importancia de la ganga en la lixiviación

Cuando se lixivian en ambiente de ácido sulfúrico los minerales de cobre, sean estos oxidados o sulfurados, la velocidad y la cantidad de cobre efectivamente disueltos no dependen solamente de las condiciones del sistema completo visto desde fuera, como si fuese una caja negra, ni de las condiciones de Eh y pH de la solución lixivante, ni tampoco de su solución rica efluente [13].

Debe recordarse que, en general, los minerales de la ganga de los yacimientos porfíricos de cobre están en más de un 95% constituidos por especies silicatadas. Además, la sílice, en cualquiera de sus formas, constituye parte esencial de la

corteza terrestre en más de un 98% de su composición sólida. Consecuentemente, su comportamiento en soluciones ácidas será determinante en los resultados del proceso de lixiviación que se intenta emprender. La influencia de la ganga sobre el proceso de lixiviación de minerales de cobre puede manifestarse principalmente a través del grado de consumo de ácido, de la cinética de disolución y del grado de penetración de las partículas [13].

3.5 Ultrasonido

En el ultrasonido se sabe que tiene efectos mecánicos, en particular a bajas frecuencias, además de efectos químicos, que ayudan a disolver una muestra sólida en una fase líquida bajo irradiación ultrasónica. Como resultado, un líquido que sale a chorro puede alcanzar una velocidad superior a $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ que hace implosión sobre la superficie de las partículas, las colisiones se cortarán entre las partículas y generan orificios en su superficie, lo que hace que disminuya su tamaño. Las micro - corrientes son una consecuencia de la cavitación en presencia de un polvo suspendido. Cuando las partículas son pequeñas, están desagregadas mecánicamente, lo que resulta en la dispersión de los grupos libres en la disolución. Por lo tanto, los efectos mecánicos en el ultrasonido actúan en combinación, como micro-chorros para reducir el tamaño de partícula, mientras que las micro - corrientes dispersan a las partículas y facilitan la disolución. Otros efectos mecánicos, tales como la ablación y la erosión, se pueden producir, aunque en menor medida. En cuanto a los efectos químicos el ultrasonido se sabe que aumenta la reactividad de algunos productos químicos [4].

Las altas temperaturas y presiones dentro de una burbuja de cavitación producidas por irradiación ultrasónica, causan la formación de radicales libres y otras especies diversas.

En diferentes grados, las ondas ultrasónicas pueden intensificar la lixiviación, extracción, intercambio iónico y otros procesos hidrometalúrgicos.

El mecanismo de esta mejora puede explicarse en términos de física y química. Bajo el intenso cambio de presión creada por ondas ultrasónicas, los disolventes se agitan fuertemente y esto ayuda a reducir la resistencia de difusión de solutos y mejora la eficiencia de transferencia de masa. El cubrimiento de partículas, antes de las reacciones de salida del proceso, se puede eliminar por ondas ultrasónicas. Las ondas de choque y las micro-corrientes, formadas por cavitación ultrasónica en el momento en que las micro burbujas se rompan, podría impactar y dañar la superficie sólida y por lo tanto acelerar el crecimiento de grietas y la formación de nuevas reacciones en la interface figura (3). Particularmente desde las “zonas

muertas” en lixiviación puede que no se vea afectada por las vibraciones débiles, las ondas supersónicas pueden ser útiles en la obtención de un soluto más eficaz de transferencia mediante el cambio de estructura sólida y la fluidez del disolvente.

En un sistema solido-liquido, el colapso de una burbuja de cavitación puede tener varios efectos diferentes en la superficie sólida [4]. La burbuja puede colapsar simétrica o asimétricamente dependiendo de la ubicación del sólido en relación con la burbuja. Si se produce un colapso simétrico, produce una turbulencia microscópica a la proximidad del colapso que mejora la transferencia de masa en la proximidad y a través de la película circundante en el sólido.

Cuando una partícula se encuentra muy cerca del colapso de la burbuja, no puede hacer implosión simétricamente y el colapso asimétrico causa micro - chorros en el solvente que bombardean la superficie del solido causando erosión, picaduras e incluso agrietamiento de las partículas. [4,31].

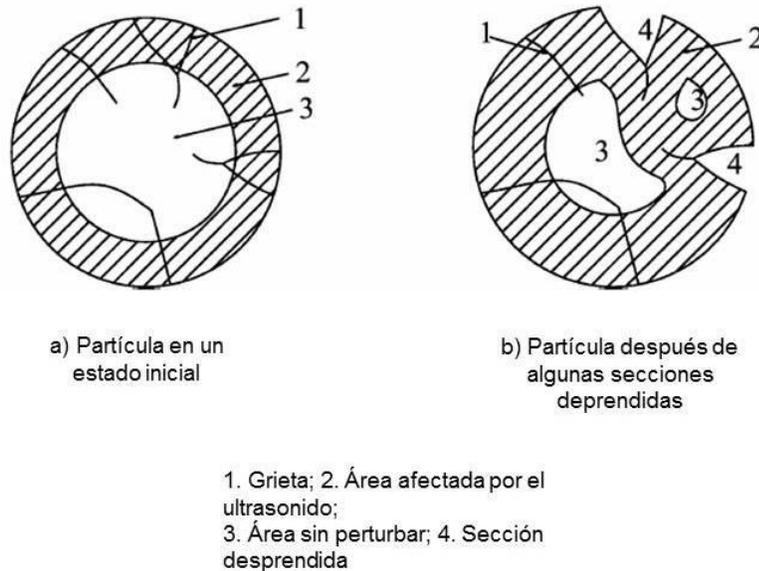


Figura (3) Dibujo de la formación de una nueva superficie activa [31].

Esto a su vez aumenta el área de superficie del sólido. Además, la implosión causa un incremento térmico local, que también afecta a la superficie del sólido.

Las cavitaciones ultrasónicas pueden mejorar el equilibrio de reacción térmico. Las ondas ultrasónicas llevan el solvente a una condición de altas presiones y temperaturas extremas para aumentar así la constante de equilibrio. Mientras tanto, las micro-corrientes y las ondas de choque pueden romper la estructura cristalina de las superficies sólidas y reducir la energía de activación en la reacción, lo que mejora la reacción en curso.

3.5.1 Dinámica de burbuja

Los efectos químicos de ultrasonido han sido atribuidos al colapso de ambos eventos estables y transitorios en cavitación. Las cavidades estables oscilan para varios ciclos acústicos después de colapsar, o nunca colapsan del todo.

3.5.2 Cavitación estable

La cavitación estable en burbujas que forman y oscilan alrededor de dicho radio en un campo sonido y existe para varios ciclos acústicos. Para que esto ocurra esta velocidad de crecimiento durante la rarefacción debe ser equivalente a esas velocidades de contracción durante la fase de compresión [1].

3.5.3 Difusión rectificada

La difusión rectificada es el evento donde las burbujas de cavitación crecen más durante la expansión, que se encojen durante la contracción debido a la difusión desigual en gases y vapor del volumen de la fase líquida dentro de la burbuja.

3.5.4 Cavitación transitoria

Una cavitación es transitoria cuando existen solo unos cuantos ciclos acústicos. Durante su existencia crecen varias veces de su tamaño inicial, sobre implosión, crea temperaturas y presiones extremas dentro de su cavidad.

3.6 Factores que afectan la cavitación

Las condiciones ambientales del sistema de reacción puede en gran medida influenciar la intensidad de la cavitación, que directamente afecta la velocidad de reacción. Esas condiciones incluyen la temperatura de reacción, presión hidrostática, frecuencia de irradiación, poder acústico, e intensidad de ultrasonido.

Otros factores que afectan significativamente la intensidad cavitacional es la presencia de gases disueltos, elección de solvente, preparación de la muestra y elegir un amortiguador [1].

3.6.1 Presencia y naturaleza de gases disueltos

Los gases disueltos actúan como sitios de nucleación para la cavitación. Los gases son removidos de la mezcla de reacción por la implosión de las burbujas de cavitación, entonces el inicio de nuevos eventos en cavitación se convierte cada vez más difícil.

Los gases burbujeantes, a través de la mezcla facilitan la producción de burbujas de cavitación. Como regla general, un gas con una alta relación de calor específico da un mayor efecto de cavitación que uno con una relación de calor específico bajo. Porque el colapso de la burbuja ocurre en una mínima cantidad de tiempo, esto puede ser asumido que ocurre adiabáticamente. Los gases monoatómicos, tal como el argón y el helio, convierten más energía a cavitación de gas diatómico, tal como el nitrógeno y oxígeno, debido a la mayor proporción de los calores específicos.

Los gases que son extremadamente solubles en la mezcla de reacción, pueden reducir el efecto de cavitación por que las burbujas formadas vuelven a disolver antes de que ocurra el colapso. Las burbujas que no se disuelven a menudo se hacen tan grandes (debido a la penetración superficial de gas en la burbuja) que flotan en la superficie y estallan. La conductividad térmica del gas es también importante porque, aunque el colapso es modelado como adiabático, hay una pequeña cantidad de calor que se transfiere a la mayor mezcla líquida durante el colapso. Como la conductividad térmica del gas aumenta, la cantidad de pérdida de calor debido a la disipación térmica también aumenta. [1].

3.6.2 Temperatura ambiente

Contrariamente a las reacciones químicas, en general, un aumento en la temperatura ambiente da como resultado una disminución general en el efecto en sonoquímica. La disminución es el resultado de una secuencia de eventos. En primer lugar, como la temperatura de reacción se eleva, la presión de vapor de equilibrio del sistema se incrementa también. Esto conduce a la formación de burbujas más fácil (debido a la disminución del umbral de cavitación), sin embargo, las burbujas de cavitación que se forman contienen más vapor. Como se ha discutido con anterioridad con la presencia y naturaleza de gases disueltos, el vapor reduce la energía ultrasónica producida tras la cavitación porque amortigua

la implosión además de utilizar entalpía generada en la implosión para los fines de condensación. En general, los mayores efectos sonoquímicos están observados a temperaturas más bajas cuando la mayoría de las burbujas contienen gas.

En ciertos sistemas de reacción, una reacción óptima de temperatura puede conducir a resultados más favorables. En tales sistemas, un aumento en la temperatura incrementara la cinética de reacción a un punto en el que el efecto de amortiguación del vapor en la burbuja empiece a dominar el sistema. Cuando esto ocurre, la velocidad de la reacción disminuye al aumentar la temperatura ambiente [1].

3.6.3 Presión ambiental

Un aumento en la presión generalmente resulta en un efecto en sonoquímica por la disminución de la presión de vapor de la mezcla. La presión de vapor decrece, aumenta la intensidad de la implosión, aumentando así la energía ultrasónica produciendo cavitación.

3.6.4 Elección del solvente

La cavitación es más fácil de formar cuando se utiliza un disolvente con una alta presión de vapor, baja viscosidad y baja tensión superficial. Sin embargo la intensidad de la cavitación se ve beneficiada por el uso de disolventes con características opuestas (es decir, presión de vapor baja, viscosidad alta y alta presión superficial). Cuando se elige un disolvente para un determinado sistema de reacción, la "familia" de disolventes esta frecuentemente dictado por el tipo de química implicada (es decir, debido a la temperatura, la solubilidad y otros temas).

3.6.5 Frecuencia ultrasónica

La frecuencia ultrasónica tiene un efecto significativo sobre el proceso de cavitación, ya que altera el tamaño crítico de la burbuja de cavitación. A frecuencias muy altas, el efecto de cavitación se reduce debido a que:

(1) El ciclo de rarefacción de la onda de sonido produce una presión negativa que es insuficiente en su duración e intensidad para iniciar la cavitación.

(2) El ciclo de compresión se produce más rápido que el tiempo requerido para el colapso de micro burbujas.

En el pasado, las reacciones sonoquímicas se llevaron a cabo en frecuencias entre 20 y 50 kHz. Esto es porque la alteración de frecuencia no tiene efecto aparente en varias reacciones. Sin embargo, la investigación actual es que en otras reacciones, tales como oxidaciones, las frecuencias más altas pueden conducir a mayores velocidades de reacción.

Por lo tanto, una menor frecuencia de ultrasonido produce una cavitación más violenta, lo que lleva a unos sitios de cavitación mayormente localizados en presión y temperatura, sin embargo, las frecuencias más altas pueden aumentar el número de radicales libres en el sistema, ya que, aunque la cavitación es menos violenta, hay más eventos cavitacionales y así hay más oportunidades para los radicales libres a ser producidos [1].

Además, la corta duración en las burbujas puede aumentar la cantidad de radicales libres que son capaces de escapar del lugar de cavitación a la mezcla, si para ello lo facilita la reacción en masa. Se afirma que la frecuencia óptima es el sistema específico que depende sobre la intensidad en presión y temperatura que, son necesarios (reforzado por frecuencias más bajas) o si la velocidad de transferencia de electrones es más importante (reforzado por frecuencias más altas).

3.6.6 Poder acústico

A medida que la potencia entregada a la mezcla de reacción aumenta, la velocidad de reacción aumentará hasta el máximo y luego disminuye con un aumento continuo de poder. Una posible explicación para la disminución observada en un alto poder acústico es la formación de una nube densa de burbujas de cavitación cerca de la punta de la sonda que actúa para bloquear la energía transmitida desde la sonda hasta el fluido.

3.7 Sistemas heterogéneos.

3.7.1 Sistema líquido-líquido

El ultrasonido forma emulsiones muy finas en sistemas con dos líquidos inmiscibles, lo que es muy beneficioso cuando se trabaja con transferencia de fase catalizada o sistemas bifásicos. Cuando las emulsiones muy finas se forman, la superficie disponible para las dos fases se incrementa significativamente, aumentando así la velocidad de la reacción. Este aspecto de ultrasonido también ha sido usado para mezclas de carbón, aceite y agua para aumentar la eficiencia

de la combustión, así como disminuir la cantidad de contaminantes producidos durante el proceso de combustión.

3.7.2 Sistema líquido - sólido

Los efectos más pertinentes de ultrasonido en sistemas líquido-sólido son mecánicos y son atribuidos a cavitación simétrica y asimétrica. Cuando una burbuja es capaz de colapsar simétricamente, en el fluido se generan áreas localizadas de altas presiones y temperaturas. Además, se producen ondas de choque que tienen el potencial de crear turbulencia microscópica dentro de las películas interfaciales circundantes cercanas a las partículas sólidas, también se hace referencia como micro - corrientes. Esto aumenta los fenómenos de transferencia de masa a través de la película, así se incrementa el coeficiente de transferencia de masa, también como el posible adelgazamiento de la película.

Las ondas de choque producidas por burbujas de cavitación aumentan el impulso de polvos sólidos en solución, haciendo que choquen con gran fuerza. Cuando el sólido es inorgánico, las partículas se fracturan tras la colisión, que conduce a una disminución global en el medio del tamaño de partícula.

3.7.3 Polvos metálicos

Los polvos metálicos se comportan de manera diferente a las partículas orgánicas cuando se exponen al ultrasonido. Mientras que las partículas orgánicas se degradan en presencia del ultrasonido, las partículas metálicas disminuyen de tamaño y entonces tienden a aglomerarse con un ultrasonido prolongado. La superficie de las partículas metálicas llega a ser muy suave con el tiempo.

El ultrasonido promueve exitosamente la reducción de iones metálicos en soluciones acuosas de metales nobles tales como Ag, Pd, Au, Pt, y Rh. El tamaño nanométrico estable de las partículas metálicas se produce en presencia de un estabilizador [1].

El ultrasonido puede ser usado para activar metales como el litio, magnesio, zinc y aluminio, que no son comúnmente utilizados como catalizadores porque son propensos a la desactivación debido a la formación de revestimientos sobre sus superficies en presencia de oxígeno o agua. El ultrasonido elimina estos recubrimientos, haciendo que los metales sean viables para actividad catalítica. Este espectacular aumento se atribuye a la reducción de la capa de óxido superficial que cubre a las partículas, así como los cambios en la morfología de la superficie.

3.7.4 Catalizadores sólidos

Cuando el sólido presente en el medio actúa como un catalizador, el ultrasonido puede influir significativamente en la química que ocurre dentro del sistema. La intensidad del ultrasonido puede alterar la estereo-selectividad de una reacción en particular. Se ha determinado que el ultrasonido influye en la desorción del anión en la superficie metálica. Cuando la intensidad del ultrasonido fue baja, como es en el caso de los sistemas de baño con ultrasonido, la desorción del anión fue más lenta y la estero-selectividad del producto fue controlada por la absorción del sustrato. Sin embargo, cuando la intensidad del sonido fue alta, como en el caso de los sistemas con sondas, el proceso de desorción se aceleró.

3.8 Zonas de reacción

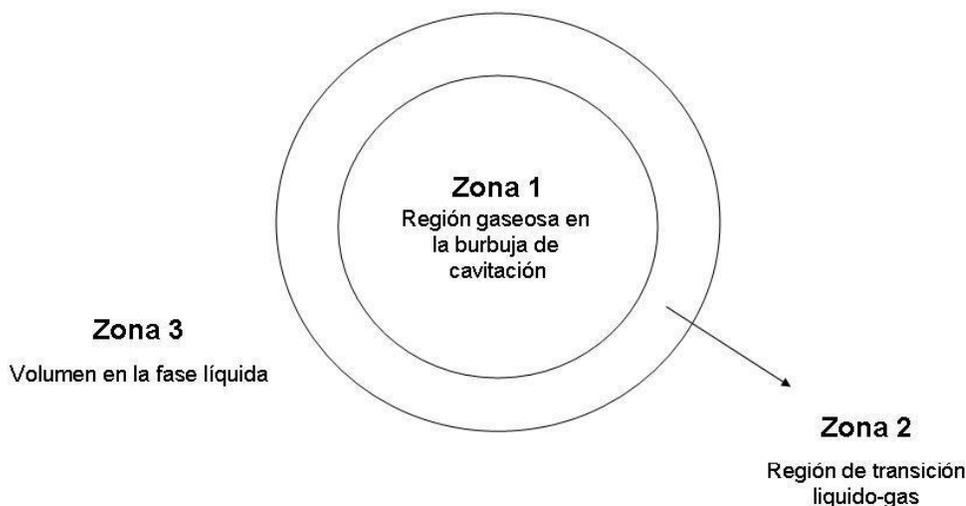


Figura (4). Tres zonas de reacción en sonoquímica [1].

Existen tres regiones de actividad sonoquímica (es decir, tres zonas de reacción) en sistemas sometidos a ultrasonidos. Las tres zonas de reacción, se muestran en la figura (4). Estas son las siguientes [1]:

Zona 1. Región gaseosa de la burbuja de cavitación que contiene ambos gases permanentes y la reacción de mezcla de vapores.

Zona 2. Región de transición líquido – gas, que contiene menos componentes de reacciones volátiles y un surfactante (si está presente en el sistema de reacción).

Zona 3. El volumen de fase líquida.

La magnitud de la reacción que se produce en cada zona depende de las condiciones de ultrasonido (tal como la frecuencia, que influye en la dinámica de cavitación) y las características del sistema de reacción (por ejemplo, la volatilidad de los componentes involucrados). Dentro de la región gaseosa (zona 1), los solutos volátiles y disolventes son expuestos a temperaturas y presiones extremas por cavitación, lo que resulta en la ruptura de las moléculas comparables a las reacciones de pirolisis. Las reacciones de volumen en fase líquida (zona 3) involucran a los radicales que escapan de la implosión. La cinética es similar a la química de radiación.

3.9 Diseño estadístico experimental

En muchos procesos experimentales de carácter exploratorio, el investigador se enfrenta con el problema de determinar el efecto de un gran número de variables. En estas condiciones, es necesario establecer un procedimiento aceptable para elegir las condiciones de cada uno de los ensayos experimentales. La estrategia estadística en el diseño de experimentos consiste en el procedimiento sistemático y controlado para desarrollar las combinaciones correctas de condiciones variables para que el análisis resulte confiable.

Diseñar estadísticamente un experimento, es realizar una prueba o una serie de pruebas, buscando caracterizar las variables o factores de mayor influencia en un ensayo de interés, evaluado a través de varias variables de respuesta tal que, si deliberada o sistemáticamente se introducen cambios controlados en algunas de las variables explicativas del proceso, siempre que sea posible observar o cuantificar los cambios que estos generan en las variables de respuesta buscando adicionalmente, minimizar el efecto de las variables no controlables, procurando con ello estabilizar y minimizar la variabilidad de las respuestas [15].

Aunque la aplicación o uso del diseño experimental se da en cualquier área del conocimiento, éste debe cumplir las siguientes fases:

1. Caracterización de un proceso. En esta fase, se busca determinar los rangos de las variables o factores controlables de mayor influencia en las variables de respuesta que a su vez, minimizan el efecto de las variables no controlables (factores o variables).

2. Depuración y optimización de un proceso ya caracterizado. En esta fase se hallan los niveles de los factores estudiados que proporcionan la respuesta óptima a la solución del proceso caracterizado en la fase anterior [15].

Un proceso o sistema se puede representar como una combinación de fenómenos; este es una combinación de métodos, maquinas, personas u otros recursos que transformen cierta entrada en una salida que tiene una o más respuestas observables; algunas variables del proceso son controlables, mientras que otras no los son. Un experimento es una prueba o serie de pruebas, en las que se hacen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema para visualizar e identificar las razones de los cambios que pudieran observarse en la respuesta de salida. Los objetivos de un experimento pueden ser [10,11]:

1. Determinar las variables de mayor influencia sobre la respuesta
2. Determinar cuál es el valor de los factores controlables que tienen mayor influencia para que la respuesta esté lo más cercana a cierto valor deseado.
3. Determinar cuál es el valor de los factores controlables que tienen mayor influencia para que la variabilidad de la respuesta sea reducida.
4. Determinar cuál es el valor de los factores controlables que tienen mayor influencia para que los efectos de las variables no controlables sean mínimos.

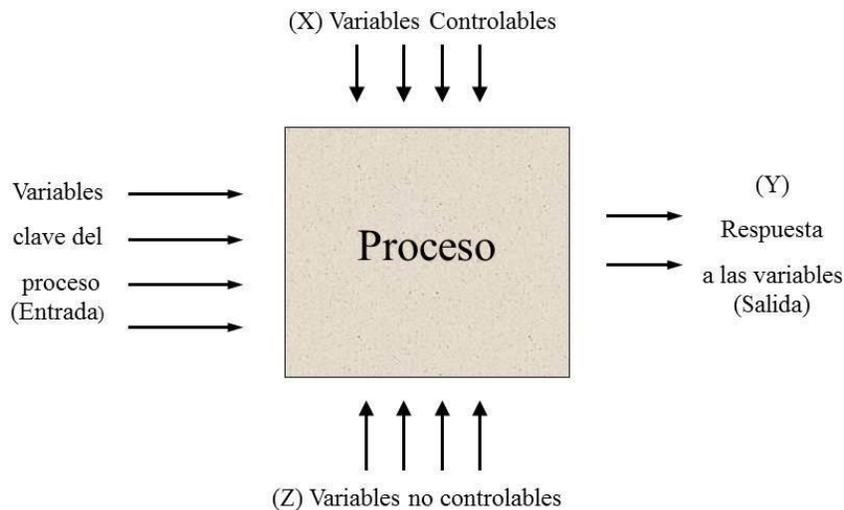


Figura (5).- Modelo general de un proceso o sistema [15]

Para alcanzar los objetivos mencionados, es necesario especificar el tipo de experimento requerido, en función de esto, existen cuatro categorías de los diseños de experimentos [10,11]:

- a) Diseños comparativos: Útiles para elegir una opción dentro de varias alternativas existentes, ya sea que éstas tengan un espectro amplio o no, característica que los hace adecuados para comparaciones iniciales y para comparaciones confirmatorias respectivamente
- b) Diseños de barrido: Funcionales para la identificación de factores o efectos importantes, su selección dependerá del número de factores o efectos a analizar.
- c) Superficie de respuesta: Modelan el comportamiento del fenómeno para maximizar o minimizar una respuesta, aumentar la exactitud o la precisión, reducir la variación y hacer un proceso robusto o poco sensible a las fuentes de variabilidad externas.
- d) Modelos de regresión: Útiles si se desea modelar una respuesta como una función matemática (ya sea conocida o empírica) de datos continuos y se quiere elegir un buen modelo de estimación de parámetros.

Una vez definidos los objetivos se definen cuáles serán las variables relevantes del proceso (esto está en función del efecto supuesto o conocido sobre la respuesta y la posibilidad de control, de la variable), estas incluyen las de entrada al proceso y las de salida (factores y respuestas). Debe procurarse incluir todos los factores importantes y todas las respuestas relevantes, haciendo uso del conocimiento técnico y teórico previo del proceso, para hacer una mejor elección.

También se deben elegir los niveles de cada factor, por lo general dos niveles y algunos puntos centrales, son los más utilizados ya que son ideales para diseños de barrido o tamizado, son simples y económicos además de que proporcionan la información requerida para experimentos de superficie de respuesta. Comúnmente los niveles son normalizados para su facilidad de manejo, +1 es utilizado como codificación para el nivel superior, -1 para el nivel inferior y 0 para los puntos centrales (estos se agregan para adicionar estabilidad al proceso y observar la curvatura) [10,11,15].

Algunos autores utilizan la codificación sin colocar el uno, es decir para el nivel superior "+" y para el nivel inferior "-". En el presente documento se hará uso de esta última notación. Con esta codificación puede representarse al diseño como la matriz que se muestra en la tabla (3), la cual ilustra un experimento de dos factores (A y B) a dos niveles cada factor, es decir superior e inferior (+ y -).

Y	x ₁	x ₂	x ₁ x ₂
+1	-1	-1	+1
+1	+1	-1	-1
+1	-1	+1	-1
+1	+1	+1	+1

Tabla (3) Matriz de diseño de un experimento de 2 factores a dos niveles con sus interacciones [10].

Los encabezados de las columnas en la tabla (3) se refieren a: los efectos principales, columna x₁ y x₂, la interacción entre los factores, columna x₁x₂ y el total de las columnas o promedio del experimento completo, columna Y. esta última columna incluye únicamente signos positivos, este vector es particularmente útil cuando se están diseñando experimentos factoriales fraccionados y para hacer la estimación de parámetros.

La codificación también es llamada codificación ortogonal, ya que todas las columnas de la matriz de diseño son vistas en forma vectorial, con excepción de la Y; es decir que el producto punto para cualquier par de vectores debe ser cero (para x₁ y x₂: (-1)(-1) + (+1)(-1) + (-1)(+1) + (+1)(+1)=0).

3.9.1 Diseños factoriales

El término experimento factorial o arreglo factorial hace referencia a la constitución de los tratamientos o combinaciones de tratamientos que se desean comparar. Este término no afecta lo que se conoce como diseño de tratamientos, pues este se refiere a la selección de los factores que se desean estudiar, los niveles de los factores a ensayar y combinación de éstos.

El objetivo del diseño de experimentos es estudiar si cuando se utiliza un determinado tratamiento se produce una mejora en el proceso o no. Para ello se debe experimentar aplicando el tratamiento y no aplicándolo. Si la variabilidad experimental es grande, sólo se detectará la influencia del uso del tratamiento cuando éste produzca grandes cambios en relación con el error de observación.

De esta forma se debe dejar en claro que el diseño de tratamientos es independiente del diseño experimental, el cual hace referencia a la manera en que los tratamientos se hacen aleatorias las diferentes unidades experimentales y la forma como se controla la variabilidad natural de las mismas. Así el diseño experimental puede ser completamente aleatorizado [10,11,15].

En muchos experimentos el éxito o fracaso del ensayo depende más de la selección de los tratamientos que se desea comparar que de la elección del diseño. Sin embargo, la selección de ambos (del diseño y de los tratamientos) es importante por tanto ninguno de los dos debe descuidarse en la planeación del experimento. En un experimento factorial se investigan simultáneamente los

efectos de cierto número de diferentes factores. La necesidad de estudiar conjuntamente varios factores obedece principalmente a dos razones:

a) Encontrar un modelo que describa el comportamiento general del fenómeno en estudio.

Esto se restringe al rango de variación de los niveles de los factores.

b) Optimizar la respuesta o variable independiente, es decir, encontrar la combinación de niveles de los factores que optimizan esa respuesta.

3.9.2 Diseño factorial 2^3

Cuando se tienen tres factores, A, B y C, con dos niveles cada uno, entonces hay un total de 8 tratamientos en investigación. Al diseño se le llama diseño factorial 2^3 , y en este caso la representación geométrica de las ocho combinaciones de tratamientos puede hacerse con un cubo como se muestra en la figura (6).

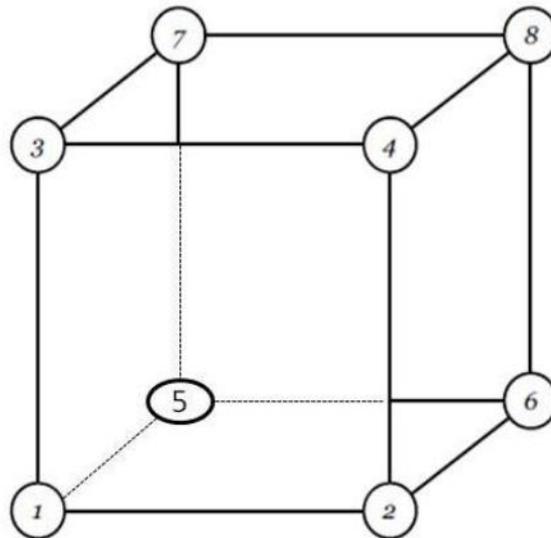


Figura (6) Diseño factorial 2^3 simple [15].

Al igual que en el diseño factorial 2^2 , existen tres notaciones diferentes para los ocho tratamientos que son de uso general. La primera es la notación + y -, llamada con frecuencia notación geométrica. La segunda es el uso de las letras minúsculas para identificar las combinaciones de los tratamientos. La tercera notación utiliza 1 y 0 para denotar los niveles alto y bajo, respectivamente, de los factores, en lugar de + y -. En este diseño se estudian tres factores A, B y C cada uno a dos niveles con ocho combinaciones de tratamiento que se representan gráficamente en un cubo.

En muchos experimentos interviene el estudio de los efectos de dos o más factores. En general los diseños factoriales son los más eficientes para este tipo de experimentos. Por ejemplo si el factor A tiene a niveles y el factor B tiene b

niveles, cada réplica tiene todas las combinaciones ab de los tratamientos como se muestra en la tabla (4).

Experimento	Codificación	
	Factor A	Factor B
1	A ⁻	B ⁻
2	A ⁺	B ⁻
3	A ⁻	B ⁺
4	A ⁺	B ⁺

Tabla (4) Codificación de experimentos para un diseño factorial de 2 factores y 2 niveles [15].

El efecto de un factor se define como el cambio en la respuesta producida por un cambio en el nivel del factor [15]. Con frecuencia se le llama efecto principal porque se refiere a los factores de interés primario en el experimento. Por ejemplo considere el experimento de la Figura (7), en el que dos factores se manejan a dos niveles a estos niveles denominados nivel “inferior” y “superior” (- y +).

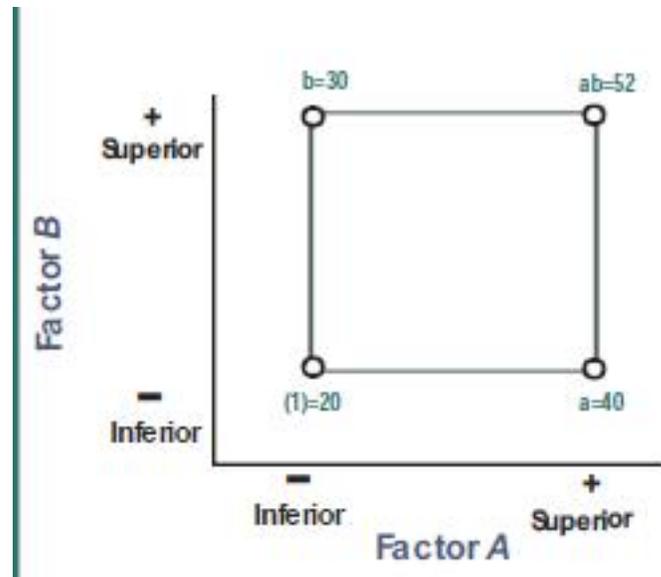


Figura (7).- Experimento factorial de 2 factores con la respuesta (y) indicada en los vértices [10,11].

El concepto de interacción de los dos factores del diseño tratado es cuantitativo, es decir puede medirse. Entonces una representación de un modelo de regresión del experimento factorial de dos factores podría escribirse como:

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon$$

Donde y es la respuesta, β son los parámetros cuyos valores deben determinarse, x_1 es una variable que representa al factor A, x_2 representa al factor B, y ε es un término del error aleatorio. Las variables x_1 y x_2 se definen en una escala codificada de -1 a +1 (o nivel inferior y superior de A y B), y x_1x_2 representan la interacción entre los factores A y B [15].

Las estimaciones de los parámetros en este modelo de regresión están relacionadas con las estimaciones de los efectos. Para el experimento ejemplificado en la Figura (7) se encuentra que los efectos principales de A y B son $A=21$ y $B=11$. Las estimaciones de β_1 y β_2 son la mitad del valor del efecto principal correspondiente:

$$\beta_1 = 10.5 \qquad \beta_2 = 11/2 = 5.5$$

El efecto de la interacción de la Figura (8) se calcula como:

$$\text{Efecto de interacción} = \dots \qquad (1)$$

Sustituyendo en la ecuación (1) sería:

$$\text{Efecto de interacción} = \dots \qquad (2)$$

$AB=1$, por lo que el valor del coeficiente de la interacción en el modelo de regresión es:

$$\beta_{12} = 1/2 = 0.5$$

El parámetro β_0 se estima con el promedio de las cuatro respuestas:

$$\beta_0 = \dots$$

El modelo de regresión ajustado es:

$$y = 35.5 + 10.5x_1 + 5.5x_2 + 0.5x_1x_2$$

Las estimaciones de los parámetros obtenidas de esta manera para el diseño factorial en el que todos los factores tienen dos niveles resultan ser estimaciones de mínimos cuadrados. En el caso ejemplificado, la contribución del coeficiente de la interacción $\beta_{12}=0.5$ es pequeño, en comparación con los coeficientes de los efectos principales β_1 y β_2 ; claro que esto depende del valor del nivel empleado para cada factores [10,11,15]. Si se considera que la interacción es pequeña, ésta puede ignorarse, por lo que al eliminar el término $0.5x_1x_2$ el modelo de regresión queda de la siguiente manera:

$$y = 35.5 + 10.5x_1 + 5.5x_2$$

En la Figura (8) se muestra la representación gráfica de este modelo; en el inciso a) de esta figura se tiene una gráfica del plano de los valores de “y” generados por las diferentes combinaciones de x_1 y x_2 ; este tipo de representación tridimensional se les conoce como gráfica de superficie de respuesta. En el inciso b) de la misma figura se muestran las líneas de contorno para las respuestas constantes en el plano x_1, x_2 observe como la superficie de respuesta es un plano, y la gráfica de contorno tiene líneas paralelas.

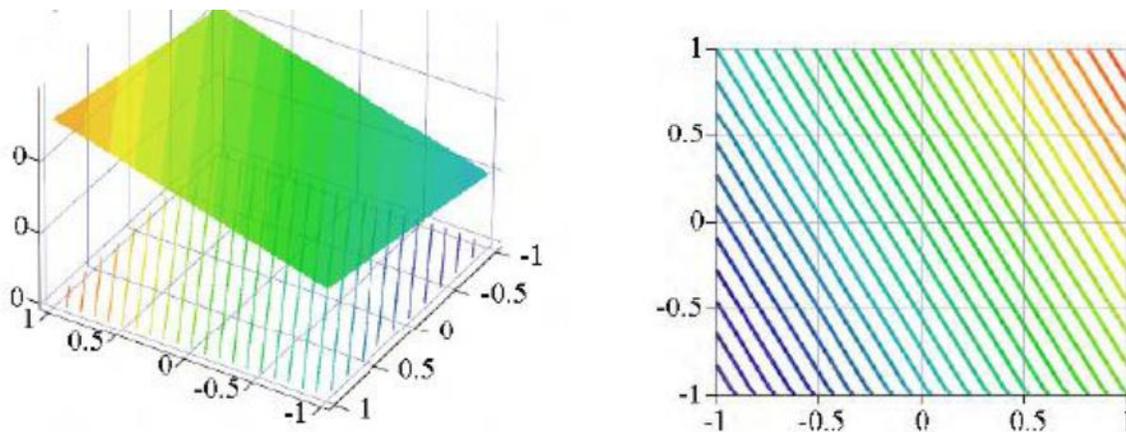


Figura (8). a) Superficie de respuesta y b) grafica de contorno para el modelo $y = 35.5 + 10.5x_1 + 5.5x_2$

Resulta útil ajustar una curva de respuesta a los niveles de un factor cuantitativo para que el experimento cuente con una ecuación que relacione la respuesta con el factor. Esta ecuación puede ser utilizada para hacer interpolaciones, es decir, para predecir la respuesta en niveles intermedios entre los factores, respecto de los que se utilizaron realmente en el experimento. Cuando al menos dos de los factores son cuantitativos, puede ajustarse una superficie de respuesta para predecir y con varias combinaciones de los factores del diseño.

Para la elección de los niveles en un diseño experimental de cualquier tipo, los siguientes son criterios a considerar:

- El intervalo del factor debe ser lo suficientemente amplio para que incluya la respuesta óptima para ese factor.
- El intervalo debe ser lo suficientemente amplio para cualquier efecto sea observado.
- El intervalo debe evitar combinaciones de los factores superiores e inferiores ya fijados.

Los mayores beneficios de los diseños factoriales completos se obtienen cuando se deben estudiar pocas variables. El motivo es que el número de experimentos crece exponencialmente con el número de factores. Por ejemplo, para 8 factores, el diseño 2^8 comprende 256 experimentos. Éstos permiten estimar 256 efectos, muchos de los cuales son interacciones de orden elevado y no serán significativos. Para estudiar un número elevado de factores, es más eficaz utilizar sólo una fracción de un diseño factorial completo. [10,11,15].

IV. Desarrollo experimental

4.1 Materiales y reactivos

Los materiales que se utilizaron para realizar la experimentación son:

Matraz aforado 500 ml

Vasos de precipitados 250 ml

Probeta graduada 100 ml, 200ml

Vidrio de reloj

Pipeta 5ml

Espátula

4.1.2 Mineral de malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$)

4.1.3 Reactivos para lixiviación

Reactivos	
Agua desionizada	$0,055 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$
Ácido sulfúrico	96 %

Tabla (5). Reactivos de lixiviación

4.1.4 Preparación del mineral

Malla No.	Canadian & US Mesh	Tyler mesh	Micrones
#50	●		297
#60	●		250
#100		●	144
#200		●	74
#250		●	63
#325		●	44
#400		●	37

4.2 Secuencia de la experimentación

1.- La muestra mineral se llevó a cabo por una trituración primaria ya que el tamaño del mineral estaba alrededor de 3/4 de pulgada. Para dejarlo en un tamaño final de -10 mallas.

2.- Después se lleva el mineral al molino de bolas en húmedo para poder dejar el mineral en un tamaño de partícula más fina, con esta operación se alcanza el tamaño de liberación de los minerales. La molienda se realizó con 1 kilogramo de mineral y se buscó obtener un tamaño de – 100 mallas con un tiempo de 12 minutos.

3.- El mineral se homogenizó mediante la técnica de roleo (manteleo).

4.- Análisis granulométrico. Con este estudio que consiste en separar partículas de diferentes diámetros basado esencialmente en el tamaño de dicha partícula. Después de realizar molienda en húmedo, es necesario llevar a cabo un análisis de malla para conocer el tamaño del producto. Puesto que mediante este método se obtiene un mejor análisis de malla.

Ya que se tiene la pulpa, es recomendable “lavar” el mineral quitándole las partículas más pequeñas, (con el fin de eliminarlas para no tener que recircularlas durante el análisis de malla), y se lleva a cabo haciendo primeramente un cribado con el de menor abertura que se está utilizando, el mineral junto con el agua se va agregando sobre la malla al que se le proporciona un movimiento manual de tal manera que las partículas más pequeñas puedan ser arrastradas por el agua, cuando el recipiente en el que se está recogiendo tenga bastante agua, podrá “lavarse” el mineral de la siguiente forma:

Se toma fijamente la malla con las dos manos, proporcionándole un movimiento ascendente - descendente en la superficie del agua. Este movimiento consiste en sumergir la malla con el mineral en el agua, de tal manera que esta cubra ligeramente el mineral, y alzarlo rápidamente sobre la superficie para que al escurrir el agua arrastre a las partículas que puedan pasar a través de la malla.

Una vez que se ha despojado el mineral de las partículas más pequeñas, (que por lo regular se trata de lamas) y puesto que contiene gran cantidad de agua, lo que se hace comúnmente es filtrarlas, utilizando una bomba de vacío para que la operación sea más rápida. Con el resto (lo que no logró pasar) se procede a cribarlo por la malla de mayor abertura. Ya por último, teniendo cada malla con el mineral que no logra pasar; se procede a secarlo en la estufa y se pesa.

5.- Grado de liberación del mineral. La liberación es la separación de los valores de la ganga de un yacimiento mineralizado. Para obtener el grado de liberación, se parte de una distribución de valores de un material molido a -30 mallas, se observa en el microscopio cada una de las fracciones para evaluar el grado de liberación de la misma (porcentaje de partículas de valores liberados en una muestra de la fracción observada). El denominado “grado de liberación” es una expresión cuantitativa de la magnitud en que la molienda es capaz de obtener partículas minerales “libres”; su determinación solo es posible mediante la utilización de estudios microscópicos, y dado que es un parámetro de importancia decisiva tal determinación debe basarse en una metodología técnica y científicamente bien fundamentada.

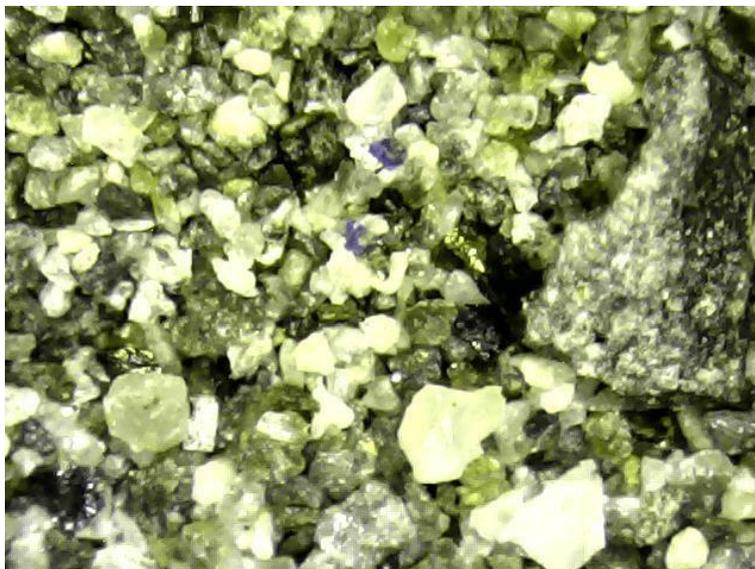


Figura (9) mineral de malaquita a -80 #

Se hace la observación de las partículas, evaluando que todavía no ha sido separada de la ganga presente en el mineral en la figura (9).

6.- La solución lixiviante se preparó agregando ácido sulfúrico en agua destilada, se aplica para el nivel inferior que fue 0.5 M y para el nivel superior 1.25 M según el diseño de experimentos.

7.- Se pesan 20 gramos de mineral de malaquita.

8.- La solución lixiviante y el mineral se agregan al vaso de precipitados.

Según sea el caso siguiendo el diseño de experimentos se llevara a cabo la siguiente experimentación: lixiviación con ultrasonido, lixiviación con agitación mecánica y lixiviación con ultrasonido y agitación mecánica.

9.- Se establecen las condiciones de experimentación para cada caso

10.- Cada 20 minutos se toma una alícuota de 5 ml. Hasta completar 8 ensayos para cada uno de los 3 experimentos (completando un total de 24 experimentos) y se hace un análisis químico por vía húmeda para determinar la recuperación de cobre en solución.

4.3 Equipo

El equipo a emplear en el diseño de experimentos es el siguiente:

(1). Equipo de sonoquímica marca Branson B8200R-4 con 50/60 Hz a 117 V, 8.1 Amp.

El baño típico tiene los transductores conectados a la parte inferior, como se muestra en la figura (10), aunque los transductores se pueden sumergir en un tanque convencional para obtener efectos similares figura (b). El recipiente esta normalmente sumergido en el líquido de acoplamiento contenido en el baño (sonicación indirecta). Sin embargo, el propio baño se puede utilizar como recipiente de reacción, pero se requiere agitación mecánica adicional. En adición,

las paredes del baño estarían expuestas a la mezcla de reacción e irradiación, haciéndolas susceptibles a la corrosión o erosión.

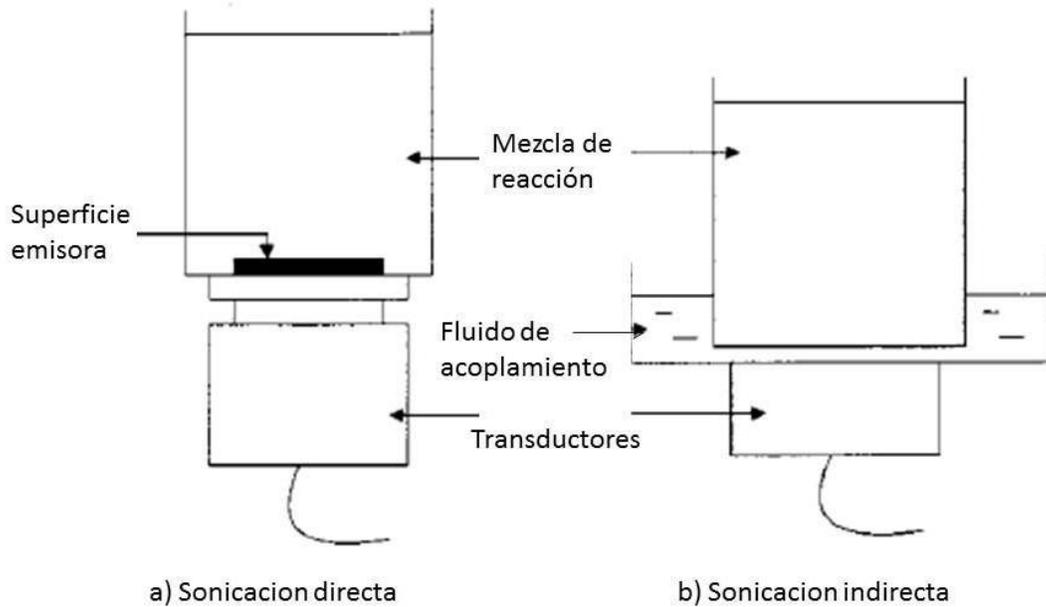


Figura (10). Plano transductor conectado a un recipiente que contiene la mezcla de reacción (sonicación directa) o un fluido de acoplamiento (sonicación indirecta) en que se sumerge el recipiente de reacción [5]

En lo que para la experimentación se utilizara el medio de sonicación directa.

(2). Baño de recirculación marca Polystat modelo: 12101 que trabaja con 10 Amperes a 120/60 Volt/Hz

Se utilizó para calentar la tina de ultrasonido para llegar a la temperatura de 25 y 60 °C respectivamente.

(3). Bomba peristáltica y manguera de poliuretano marca Master Flex modelo 7518-00

Se ocupó principalmente para recircular el agua que había en el baño ultrasónico; ya que el baño de recirculación no volvía a regresar el agua.

(4). Equipo de agitación mecánica. Caframo mezclador de laboratorio con módulo de mando marca Laboratory Mixer modelo 50002-20 con una potencia de 9 a 900 RPM.

La agitación disminuye el espesor de la capa límite y maximiza el área de la interface gas-líquido.

Durante la agitación se lograron tres objetivos:

- a) Dispersar los sólidos en una emulsión, formando una suspensión homogénea.
- b) Dispersar burbujas de gas en la solución.
- c) Acelerar velocidades de disolución, incrementando la transferencia de masa.

La agitación mecánica, es una transmisión de momentum, lograda por el movimiento de un rotor en el fondo de la unidad y que recibe la rotación a través de un eje vertical. Todo el sistema está suspendido en una estructura que descansa en la boca superior del estanque. Los rotores pueden dividirse en dos clases que dependen del ángulo que forme la hoja del rotor, con el eje del mezclador:

El tipo de propela utilizada fue la de tipo de turbina con paletas curvas que darán un flujo rotacional y se formara un vórtice por el movimiento rotatorio.

(5). Balanza analítica modelo 6T410 con una línea de voltaje de 100/120 VAC Y 220/240 VAC respectivamente. Se realizaron las medidas de pesada para el mineral.

4.4 Tabla de experimentos

A continuación se muestra la tabla (6) que representa las condiciones fundamentales de los 3 experimentos principales que son: lixiviación con ultrasonido, lixiviación con agitación y lixiviación con ultrasonido y agitación, que, cada uno deberá tener 8 corridas respectivamente.

Experimento	Muestra mineral (gramos)	Velocidad de agitación (RPM)	Tiempo de lixiviación (minutos)	Temperatura (°C)		Relación sólido - líquido (mL·g ⁻¹)		Concentración de ácido (M)	
				Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
1	20	150	20	25	60	4	6	0.5	1.25
2	20	150	20	25	60	4	6	0.5	1.25
3	20	150	20	25	60	4	6	0.5	1.25
4	20	150	20	25	60	4	6	0.5	1.25
5	20	150	20	25	60	4	6	0.5	1.25
6	20	150	20	25	60	4	6	0.5	1.25
7	20	150	20	25	60	4	6	0.5	1.25
8	20	150	20	25	60	4	6	0.5	1.25
9 (centro)	20	150	20	42.5		5	5	0.875	

Tabla (6). Experimentos para los diferentes factores que afectan la respuesta, con sus ocho corridas

V. Resultados experimentales y discusión de resultados

El elemento más importante en este trabajo es el cobre por que representa el mayor contenido, en cuanto elemento, en el mineral de malaquita. Por lo que debe ser de principal importancia su obtención y optimización, pues de él depende de qué el proceso sea, o no, viable.

5.1 Análisis químico

La caracterización de las muestras liquidas de cada experimento se cuantificaron por análisis químico por vía húmeda (iodometría) para cada uno de los 24 experimentos más 3 puntos centrales y 3 comprobaciones de una de las caras de los cubos.

Lo primero que se analizó en el mineral fue el porcentaje de cobre total en la muestra mineral, ya que con ese valor se puede sacar el porcentaje de extracción total de cobre. El mineral presento un 13.13 % de cobre por tonelada de mineral.

5.1.2 Análisis granulométrico

La disociación de los elementos del mineral durante la lixiviación depende, principalmente, del contacto de la superficie de las partículas con la solución lixivante; por ello es necesario saber el tamaño de partícula del mineral. Pues mientras más pequeño es, más contacto tendrá las partículas con la solución lixivante y así, la velocidad de disociación será mayor. La tabla (7) muestra el análisis granulométrico del mineral para clasificar el mineral con respecto a sus propiedades físicas, químicas y mineralógicas. Se obtuvieron los datos necesarios para una curva de repartición granulométrica figura (11). Se toma 1.077 Kg de mineral que pasa por el molino de bolas; se agrega 700 ml de agua; en un tiempo de 12.15 segundos

Numero de malla	Fracción de criba		Tamaño de abertura nominal	Acumulado (-)	Acumulado (+)
	g	%			
mesh	g	%	µm	%	%
-10+50	294.677	28.5655347	2000	100	0
-50+60	124.052	12.0254099	297	71.43446529	28.56553471
-60+100	193.01	18.7100923	250	59.40905539	40.59094461
-100+200	97.9	9.49027528	149	40.69896314	59.30103686
-200+250	61.861	5.9967101	74	31.20868786	68.79131214
-250+325	50.8833	4.93254877	63	25.21197775	74.78802225
-325+400	29.283	2.83864894	44	20.27942899	79.72057101
-400	225.816	21.8902554	37	17.44078005	82.55921995
Total	1031.582	100		0	100

Tabla (7) Análisis granulométrico para el mineral de malaquita, donde se toma 1100 g de mineral a una molienda de 12 minutos

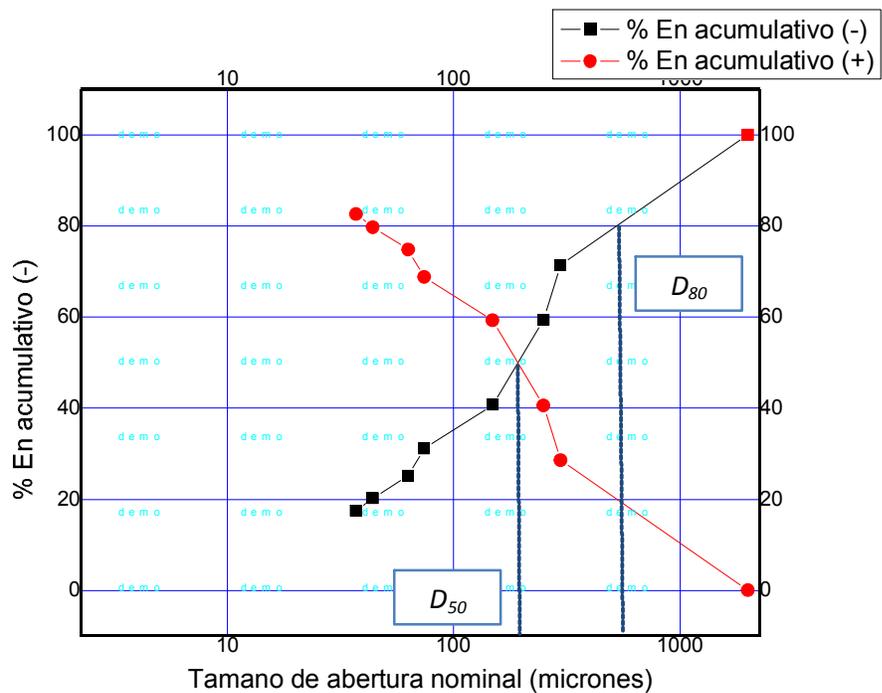


Figura (11). Curva de repartición granulométrica en acumulativo positivo y acumulativo negativo con el D_{50} a 200 micrones y el D_{80} a 310 micrones

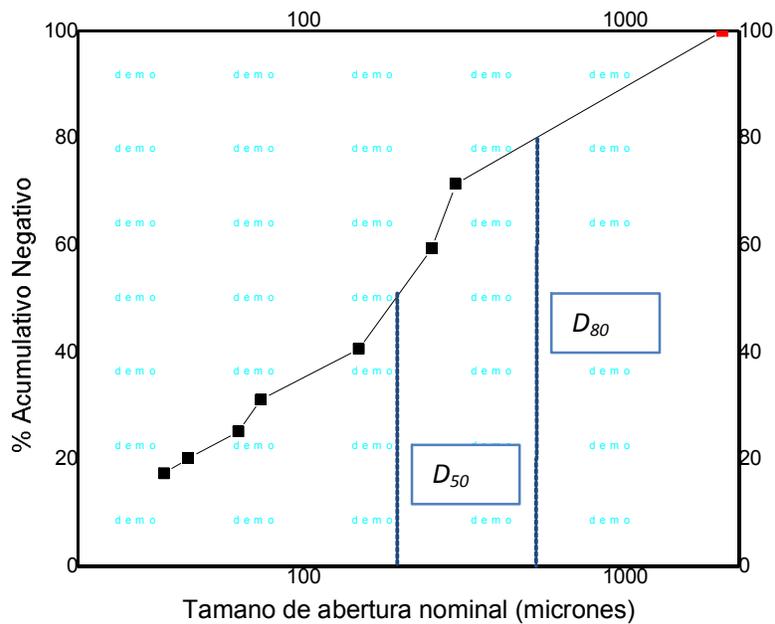


Figura (12). Curva de repartición granulométrica solo tomando en cuenta el acumulativo negativo, con el D_{50} a 200 micrones y el D_{80} a 310 micrones

Para el análisis de lixiviación se toma la medida de -100 # ya que con éste tamaño de partícula se comprobó, con un análisis de liberación que separa los valores de la ganga de la malaquita.



Figura (13). Grado de liberación de la malaquita a -100#

En la imagen (13) se puede observar que el mineral ha sido separado de sus valores de la ganga para ser lixiviado.

5.2 Cinética de lixiviación

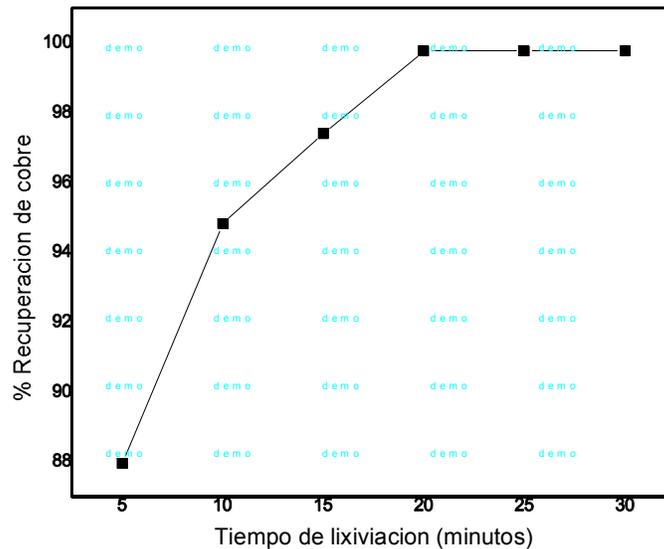


Figura (14). Efecto del tiempo de lixiviación sobre la recuperación de cobre del mineral de malaquita (concentración de ácido $2.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; temperatura $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; tamaño de partícula menor a 144 micrones; cantidad de mineral, 20 g; velocidad de agitación 150 rpm).

Como se ve en la figura (14) se hicieron pruebas para determinar el tiempo de lixiviación ideal para el mineral de malaquita; se hizo una prueba de tiempo de lixiviación, sacando una alícuota de 5 ml de sulfato de cobre cada 5 minutos hasta llegar a 30 minutos. Los resultados obtenidos muestran que desde los 20 minutos hay una recuperación de cobre constante del 99.77 %; para el análisis de diseño de experimentos se usó este tiempo determinado.

5.3 Pruebas de lixiviación

Las pruebas se realizaron en diferentes condiciones de experimentación, se toman muestras de solución a diferentes intervalos de temperatura, relación sólido – líquido y la concentración de ácido en los que se analiza el cobre por vía húmeda y se calcula la fracción disuelta del cobre con respecto al total de la muestra inicial.

5.3.1 Ultrasonido

Las cavitaciones ultrasónicas en el fluido puede mejorar la disolución del mineral de malaquita ya que separa a su fase líquida al mineral; convirtiendo la solución en un concentrado de sulfato de cobre por medio de los efectos mecánicos que posee la técnica del ultrasonido ya que aumenta el área de la superficie resultante en la degradación de las partículas.

5.4 Diseño estadístico experimental

Diseñar un experimento significa planear un experimento de modo que reúna la información pertinente al problema bajo investigación. Permite el estudio simultáneo de los efectos de varios factores que puede haber en una respuesta. Cuando se mejora un experimento guía el nivel de todos los factores simultáneamente permitiendo uno a la vez para el estudio o interacción entre los factores.

Para ilustrar el uso de un diseño factorial 2^3 , se considera la lixiviación de un mineral de malaquita en medio ácido. Se quiere comprobar el efecto que tiene la temperatura, la relación sólido – líquido y la concentración de ácido sulfúrico. Por tanto, se decide estudiar estos tres factores.

Los factores y su dominio experimental se muestran en la tabla (8). El dominio experimental de un factor continuo se expresa con los valores mínimo y máximo que puede tomar, y se asigna la notación codificada -1 al nivel inferior y +1 al superior (- y + para simplificar).

Por lo que sobre la base de un diseño de experimentos, se establecerán las condiciones experimentales y las repeticiones, ya que el diseño pide que se tome un nivel alto y un nivel bajo para cada condición de experimentación, así como una serie de repeticiones que estén en función del número de variables a trabajar, en este caso se realizaran 3 experimentos con 8 corridas cada uno.

Factores	Dominio experimental	
	Nivel (-)	Nivel (+)
x ₁ : Temperatura (A)	25 °C	60 °C
x ₂ : Relación sólido – líquido (B)	4 ml/g	6 ml/g
x ₃ : Concentración de ácido (C)	0.5 mol·L ⁻¹	1.25 mol·L ⁻¹

Tabla (8) Factores y dominio experimental para todos los experimentos

La notación codificada es especialmente útil para el factor discreto, ya que permitirá obtener una estimación numérica de su efecto a pesar que el factor no toma valores numéricos.

Matriz de experimentos				Plan de experimentación			Respuesta (y)
Ensayo	x ₁	x ₂	x ₃	Temperatura (°C)	Relación sólido líquido (ml/g)	Concentración de ácido (M)	Porcentaje de extracción (%)
1	-1	-1	-1	25	4	0.5	28.34
2	+1	-1	-1	60	4	0.5	36.97
3	-1	+1	-1	25	6	0.5	37.89
4	+1	+1	-1	60	6	0.5	47.14
5	-1	-1	+1	25	4	1.25	62.04
6	+1	-1	+1	60	4	1.25	72.71
7	-1	+1	+1	25	6	1.25	74.40
8	+1	+1	+1	60	6	1.25	83.65
9 (centro)	0	0	0	42.5	5	0.875	55.39

Tabla (9) Matriz de experimentos de un diseño factorial completo 2³, plan de experimentación y respuestas medidas (prueba de lixiviación con ultrasonido).

Para conocer el efecto de un factor es suficiente con hacerlo variar entre dos valores. Los más adecuados son los extremos de su dominio experimental: entre el nivel -1 y el +1. Y además esta variación se debe realizar para cada posible combinación de los valores de los demás factores. Esto permitirá descubrir si el efecto depende de qué valor tomen los otros factores. Todas estas combinaciones están contempladas en el diseño factorial completo 2³ de la Tabla (9).

En total ocho experimentos correspondientes a 2 niveles de la temperatura x 2 niveles de la relación sólido – líquido x 2 niveles de la concentración de ácido sulfúrico. [23,24].

La tabla (9) muestra el plan de experimentación que se obtiene al reemplazar los valores – y + por los valores de las variables reales. También muestra los rendimientos obtenidos al realizar los experimentos en orden aleatorio. En la figura (15) se han representado estos valores en el dominio experimental.

Las ocho respuestas se pueden combinar para obtener ocho informaciones (tantas como experimentos): el valor medio, tres efectos principales, tres efectos de interacción de dos factores y un efecto de interacción de tres factores. La tabla (10) muestra estas ocho combinaciones. El orden en el que se suman y restan las respuestas está dado por la matriz de los efectos (también llamada matriz del modelo) de la tabla (11).

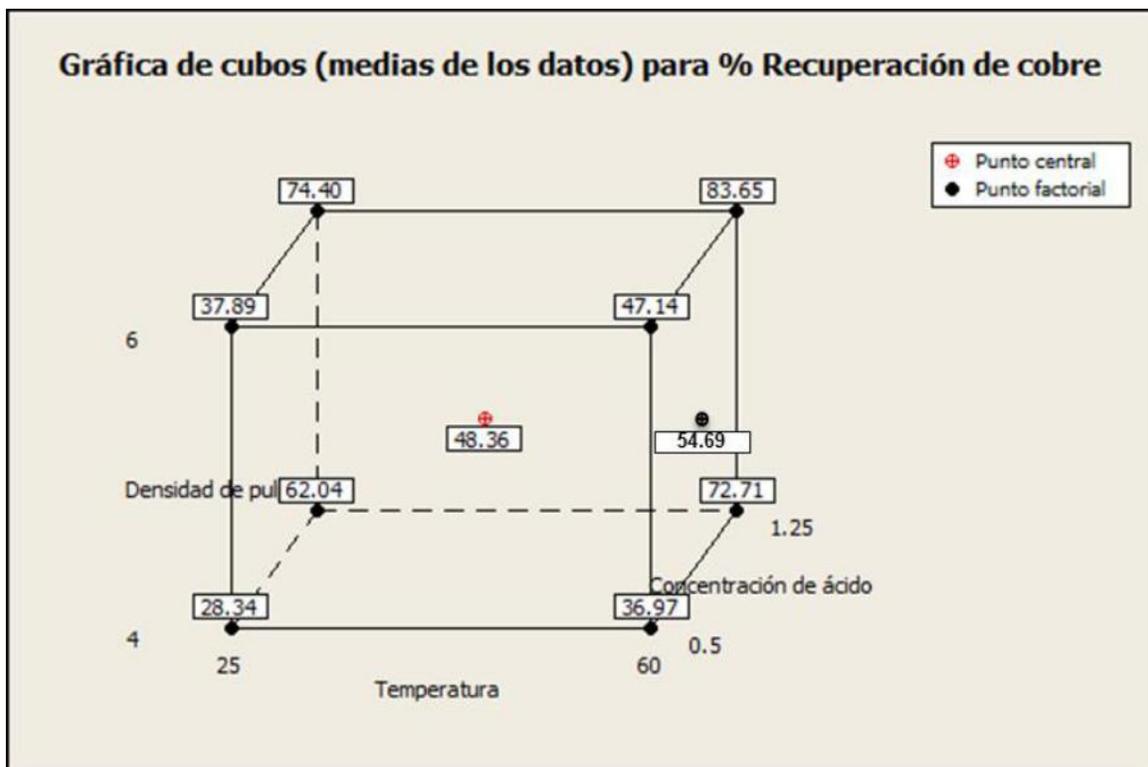


Figura (15) Rendimientos obtenidos en los experimentos del diseño factorial completo 2^3 (prueba de lixiviación con ultrasonido).

Esta matriz codificada tiene tantas filas como experimentos y tantas columnas como efectos se estimarán. Cada efecto se calcula sumando o restando las respuestas de acuerdo con el orden de signos de su columna.

5.4.1 Punto medio

El presente diseño no solo trabaja con los máximos y mínimos tal como los diseños convencionales (+1, -1), aquí se trabaja con el intervalo de +0.5 y -0.5 logrando con dicho rango disminuir el consumo de reactivos, materiales, insumo, tiempo, etc.

En el valor de β_0 indica alrededor de qué valor han variado las respuestas. Y el valor en la cara derecha del cubo indica un experimento con unos valores concretos de cada factor. También se utilizó para medir el porcentaje de error en el experimento. El valor en la cara lateral derecha del cubo figura (15), representa la el dominio experimental de una prueba llevada a cabo en esa cara del cubo con valores concretos para cada factor. Para conocer qué experimentos son los más apropiados para ver cómo afecta a cada factor el rendimiento de la reacción [15].

Efecto		Valor	
Promedio	β_0	$(\beta_0 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_{12} + \beta_{13} + \beta_{23} + \beta_{123}) / 8$	55.392
A	β_1	$(\beta_0 - \beta_1 - \beta_2 + \beta_3 + \beta_{12} - \beta_{13} - \beta_{23} + \beta_{123}) / 8$	17.808
B	β_2	$(\beta_0 - \beta_1 - \beta_2 - \beta_3 + \beta_{12} + \beta_{13} + \beta_{23} - \beta_{123}) / 8$	5.377
C	β_3	$(\beta_0 - \beta_1 + \beta_2 - \beta_3 - \beta_{12} + \beta_{13} - \beta_{23} + \beta_{123}) / 8$	4.725
AB	β_{12}	$(\beta_0 - \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 - \beta_{12} - \beta_{13} + \beta_{23} - \beta_{123}) / 8$	-0.100
AC	β_{13}	$(\beta_0 + \beta_1 - \beta_2 - \beta_3 - \beta_{12} - \beta_{13} + \beta_{23} + \beta_{123}) / 8$	0.255
BC	β_{23}	$(\beta_0 + \beta_1 - \beta_2 + \beta_3 - \beta_{12} + \beta_{13} - \beta_{23} - \beta_{123}) / 8$	0.448
ABC	β_{123}	$(\beta_0 + \beta_1 + \beta_2 - \beta_3 + \beta_{12} - \beta_{13} - \beta_{23} - \beta_{123}) / 8$	-0.255

Tabla (10) Cálculo de efectos. Concentración de ácido (A), relación sólido – líquido (B), temperatura (C) e interacciones entre todos los efectos. El calcular cada efecto a partir de las respuestas de todos los experimentos reduce la incertidumbre del valor estimado. (Prueba de lixiviación con ultrasonido).

	Promedio	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1
2	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
4	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1
5	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1
7	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Tabla (11). Matriz de los efectos. Concentración de ácido (A), relación sólido – líquido (B), temperatura (C). Se construye a partir de la matriz de experimentos, añadiendo columnas para los otros efectos. Para estimar β_0 se añade una columna de puros efectos positivos (+). Para los efectos de interacción AB, AC, BC, se añaden columnas que son el producto (elemento a elemento) de las columnas A y B, A y C, B y C respectivamente. La columna del efecto de interacción de los tres factores es el producto de las columnas A, B y C. las nuevas columnas solo indican como combinar las respuestas para calcular los efectos. No codifican ninguna variable experimental ni implican nueva experimentación.

5.4.2 Efectos principales

Los efectos β_1 , β_2 , β_3 de la tabla (10) miden como afecta cada factor a la respuesta. El tratamiento que provoca un mayor cambio de rendimiento es variar la concentración del ácido de $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a $1.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. El valor $\beta_1=17.80$ indica que el rendimiento aumenta en esa cantidad. Variar la relación sólido – líquido de $4 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ a $6 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ también aumenta el rendimiento ($\beta_2=5.37$). Finalmente la temperatura es la que tiene menor influencia $\beta_3=4.72$. El signo negativo en los efectos principales indicaría que el rendimiento disminuye al utilizar esa variable [10,11,15,23,24].

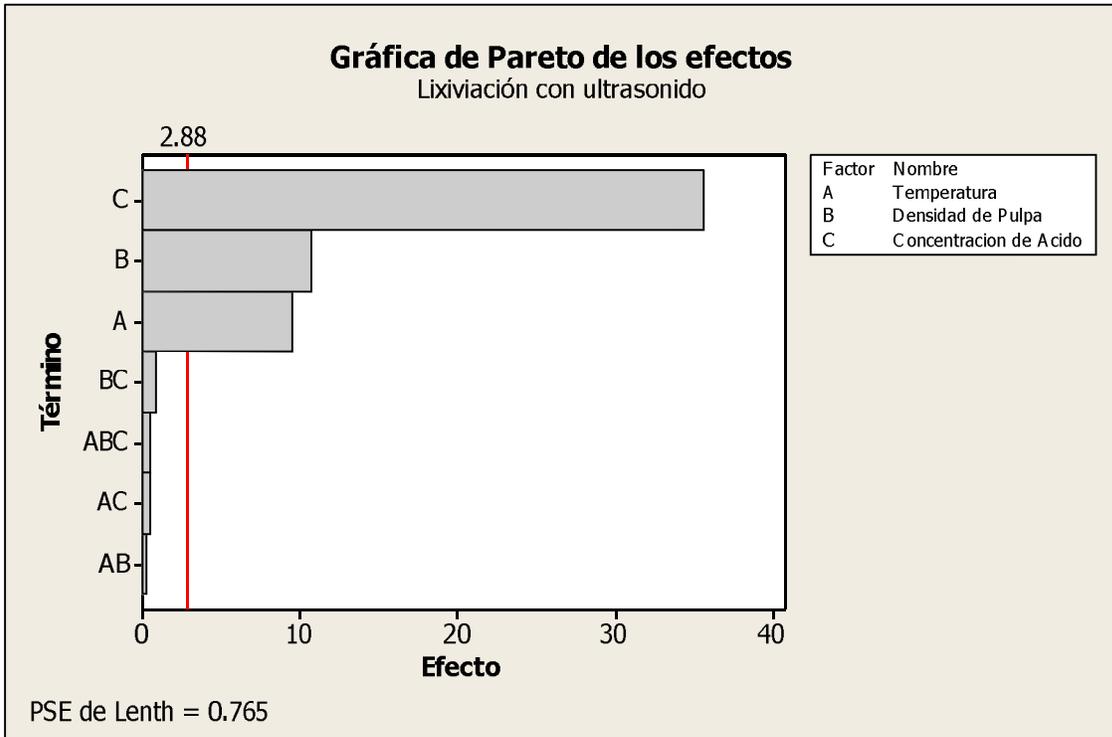


Figura (16) Grafica de Pareto de los efectos en base a una respuesta en % en recuperación de cobre en el experimento de lixiviación con ultrasonido. La línea roja representa cuales factores tienen más interacciones en la variable de salida. Los valores que sobresalen de la línea tienen una relación que comprometa a la variable de respuesta.

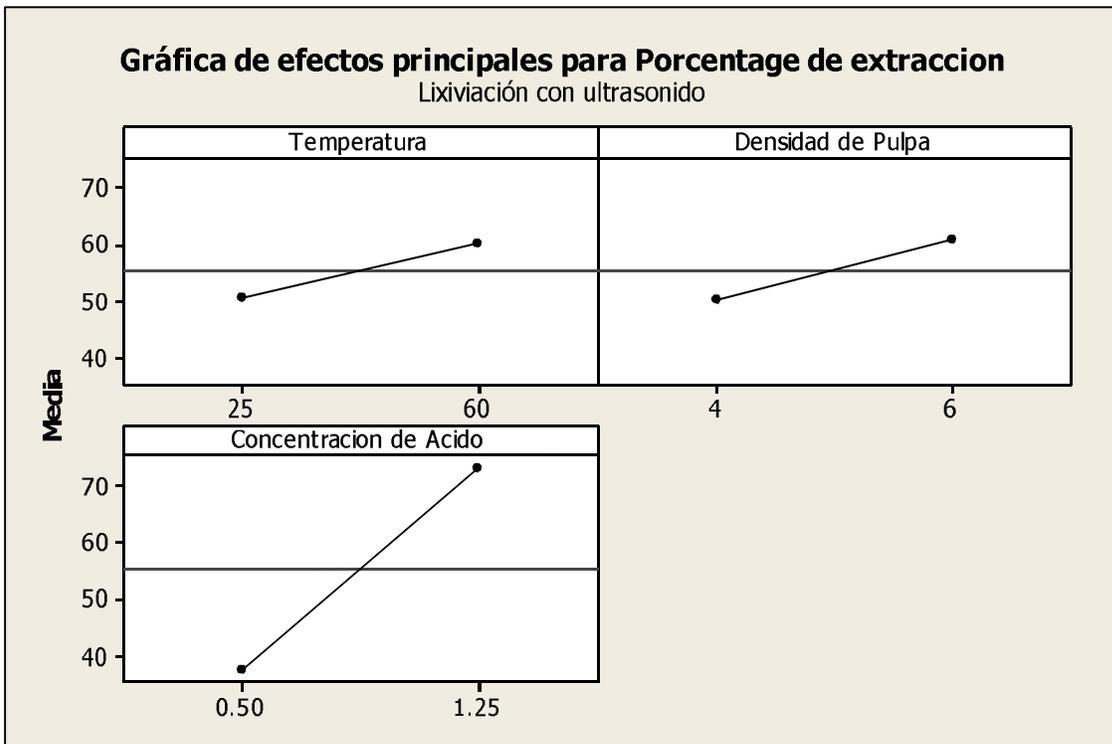


Figura (17). Grafica de efectos principales en % de recuperación de cobre. Entre más inclinada es la línea significa que la recuperación será mejor con esa variable.

Observando solo los efectos principales, las mejores condiciones parecen ser valores altos de concentración del ácido, temperatura y la relación sólido – líquido. Sin embargo, esta interpretación se deberá matizar al considerar las interacciones.

5.4.3 Efecto de interacción de dos factores

Los efectos β_{12} , β_{13} , y β_{23} miden la influencia que tiene una combinación de factores en la respuesta. Existe interacción cuando el efecto de un factor es diferente a distintos niveles de otros factores.

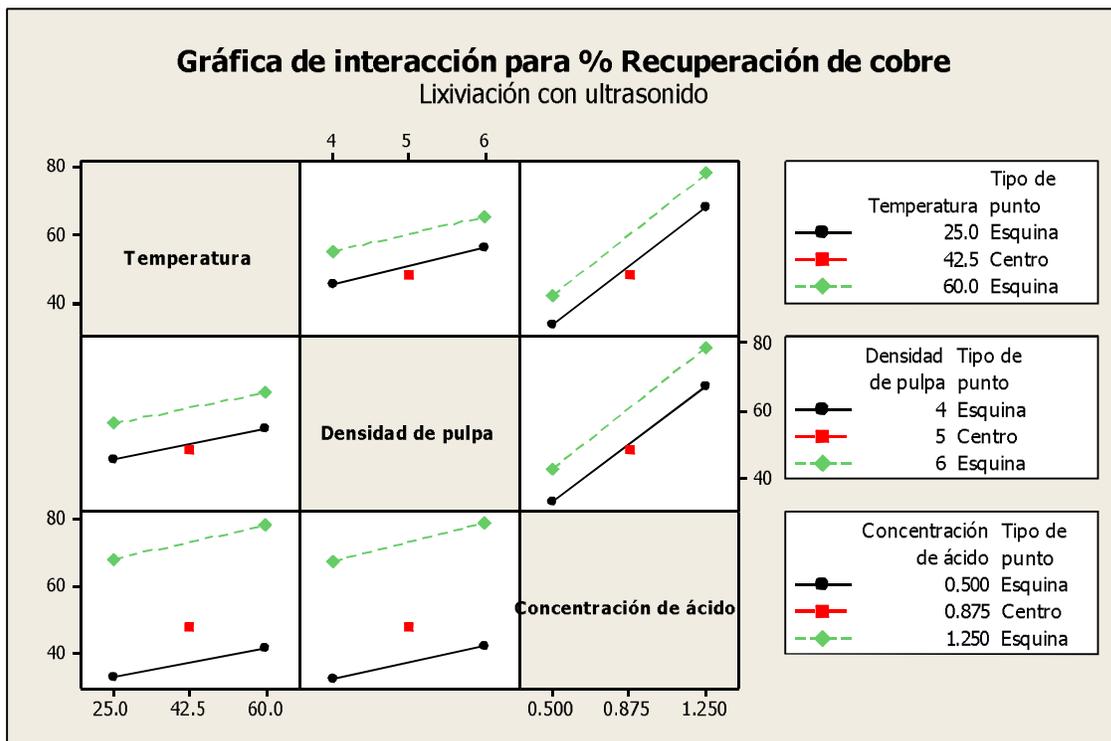


Figura (18). Gráfica de interacción de efectos principales de % en recuperación de cobre. Se observa que las líneas son paralelas entre sí, por lo que no hay interacción entre las variables. Por lo que se analizan principalmente a los efectos principales sobre la lixiviación. El punto rojo representa el punto medio en el experimento.

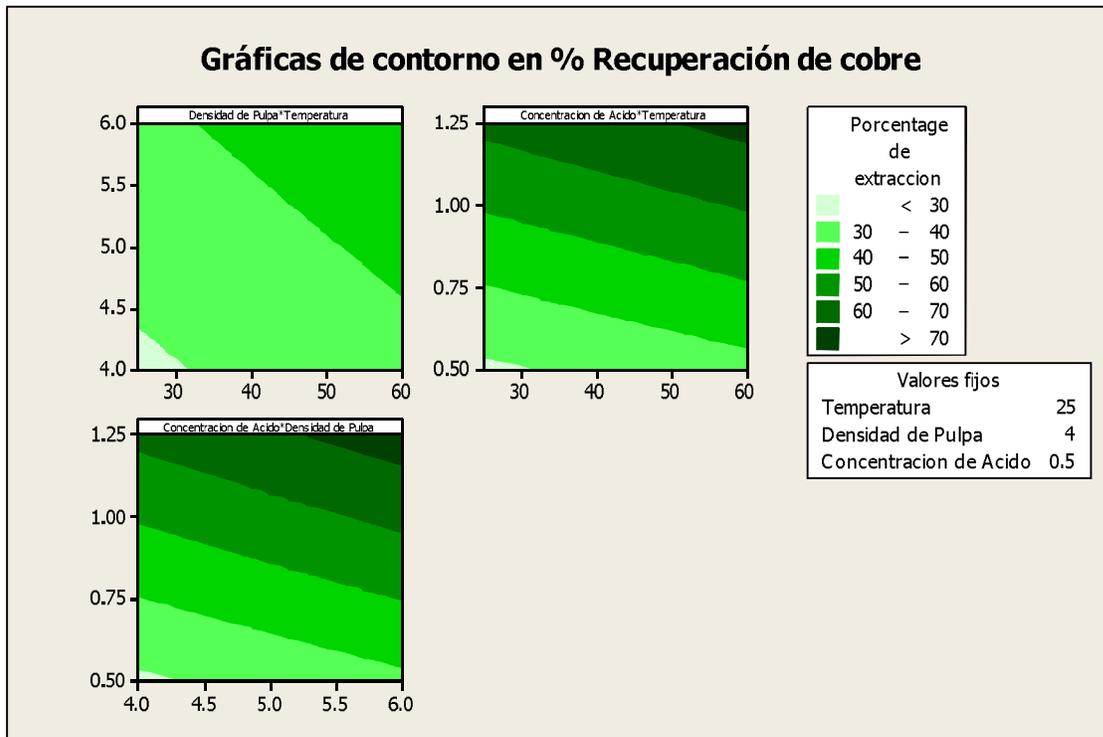


Figura (19). Grafica de contorno de la prueba de lixiviación con ultrasonido.

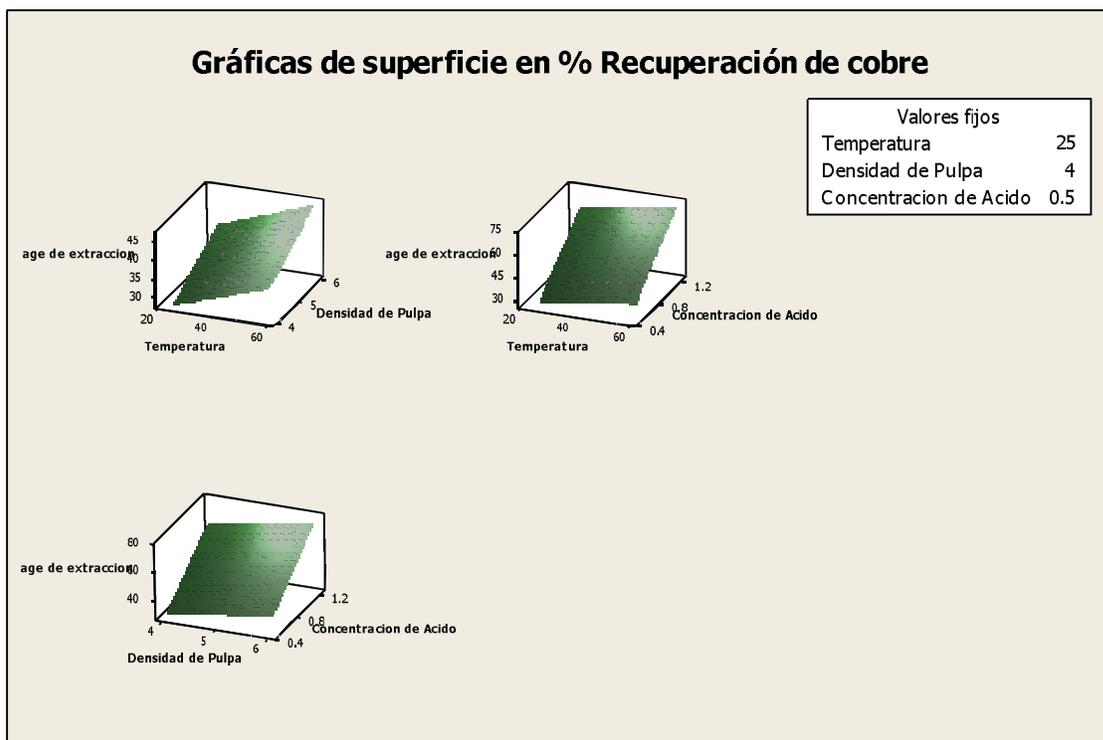


Figura (20). Grafica de superficie de la prueba de lixiviación con ultrasonido.

Las gráficas de contorno y superficie en función del por ciento en recuperación de cobre. Indican a que concentración de ácido, relación sólido – líquido y de temperatura serían los ideales para una mejor recuperación de cobre. Ya que en el experimento de lixiviación con ultrasonido intervienen los tres; porque en un medio ácido el ultrasonido solo erosiona la superficie de las partículas y necesita los tres factores y de más tiempo de reacción para completar la disolución de la malaquita.

5.5 Lixiviación con agitación

En la lixiviación con agitación mecánica muestra que la velocidad de agitación tiene un efecto significativo sobre la disolución de la malaquita. El cobre obtenido en las mismas condiciones sin agitación fue del 55.39 % en recuperación de cobre, mientras que con la agitación fue del 84.89 % cuando se aplicaron 150 rpm, en la velocidad de agitación.

Lixiviación por agitación					
Ensayo	Temperatura (°C)	Relación sólido - líquido (ml/g)	Concentración de ácido (M)	Resultado g/L	Porcentaje de extracción (%)
1	25	4	0.5	21.7445	66.24
2	60	4	0.5	24.7786	75.46
3	25	6	0.5	17.8001	81.34
4	60	6	0.5	18.4070	84.11
5	25	4	1.25	29.3332	89.36
6	60	4	1.25	30.1256	91.77
7	25	6	1.25	20.4297	93.35
8	60	6	1.25	21.3399	97.51
9 (centro)	42.5	5	0.875	19.5024	84.89

Tabla (12). Datos de la recuperación de cobre.

Efecto			Valor
Promedio	β_0	$(\beta_0 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_{12} + \beta_{13} + \beta_{23} + \beta_{123})/8$	84.892
A	β_1	$(\beta_0 - \beta_1 - \beta_2 + \beta_3 + \beta_{12} - \beta_{13} - \beta_{23} + \beta_{123})/8$	8.105
B	β_2	$(\beta_0 - \beta_1 - \beta_2 - \beta_3 + \beta_{12} + \beta_{13} + \beta_{23} - \beta_{123})/8$	4.185
C	β_3	$(\beta_0 - \beta_1 + \beta_2 - \beta_3 - \beta_{12} + \beta_{13} - \beta_{23} + \beta_{123})/8$	2.320
AB	β_{12}	$(\beta_0 - \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 - \beta_{12} - \beta_{13} + \beta_{23} - \beta_{123})/8$	-0.587
AC	β_{13}	$(\beta_0 + \beta_1 - \beta_2 - \beta_3 - \beta_{12} - \beta_{13} + \beta_{23} + \beta_{123})/8$	-0.677
BC	β_{23}	$(\beta_0 + \beta_1 - \beta_2 + \beta_3 - \beta_{12} + \beta_{13} - \beta_{23} - \beta_{123})/8$	-1.753
ABC	β_{123}	$(\beta_0 + \beta_1 + \beta_2 - \beta_3 + \beta_{12} - \beta_{13} - \beta_{23} - \beta_{123})/8$	1.025

Tabla (13). Cálculo de efectos. Concentración de ácido (A), relación sólido – líquido (B), temperatura (C) e interacciones entre los efectos. Prueba de lixiviación con agitación mecánica.

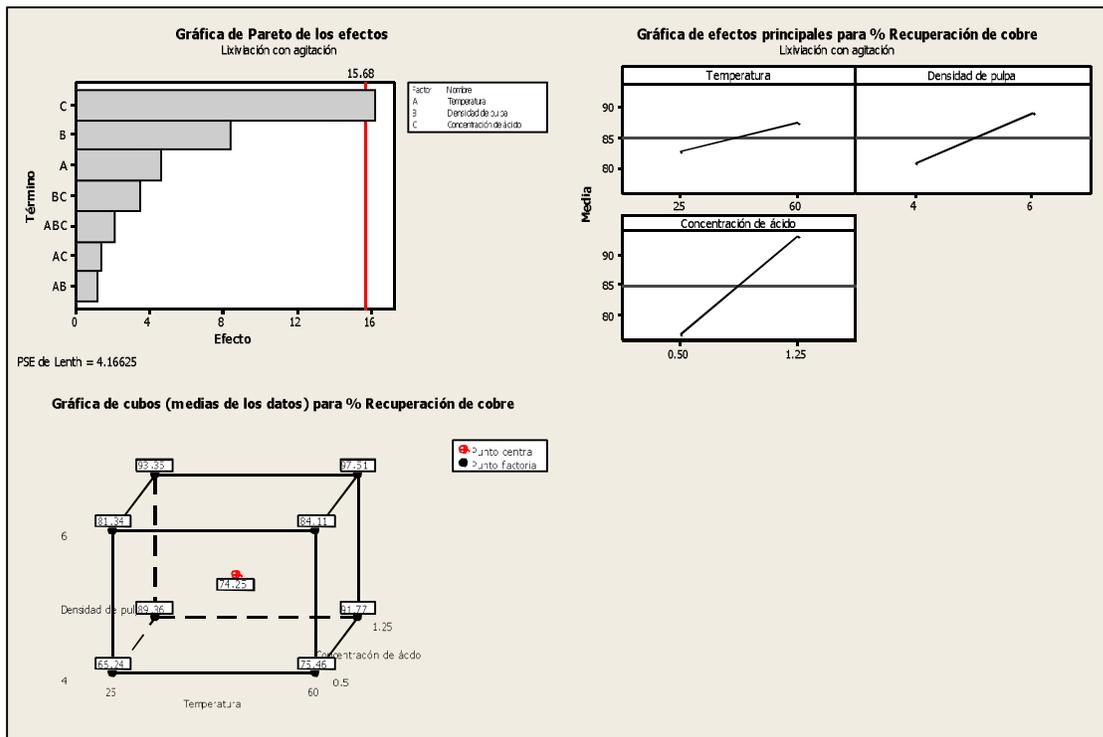


Figura (21). Gráficas de Pareto, gráfica de efectos principales y gráfica de cubos. Lixiviación con agitación.

Se puede observar nuevamente que las variables principales son la concentración de ácido y la relación sólido – líquido. Lo que se refiere a la temperatura fue en menor proporción que las otras dos variables. En esta ocasión variable de mayor influencia de todas fue a la que corresponde a la concentración de ácido por que por medio de la agitación se consume la mayor cantidad de ácido por las partículas en movimiento obteniendo así una mejor recuperación en cobre en la muestra mineral a diferencia de la lixiviación con ultrasonido.

5.5.1 Efectos de interacción

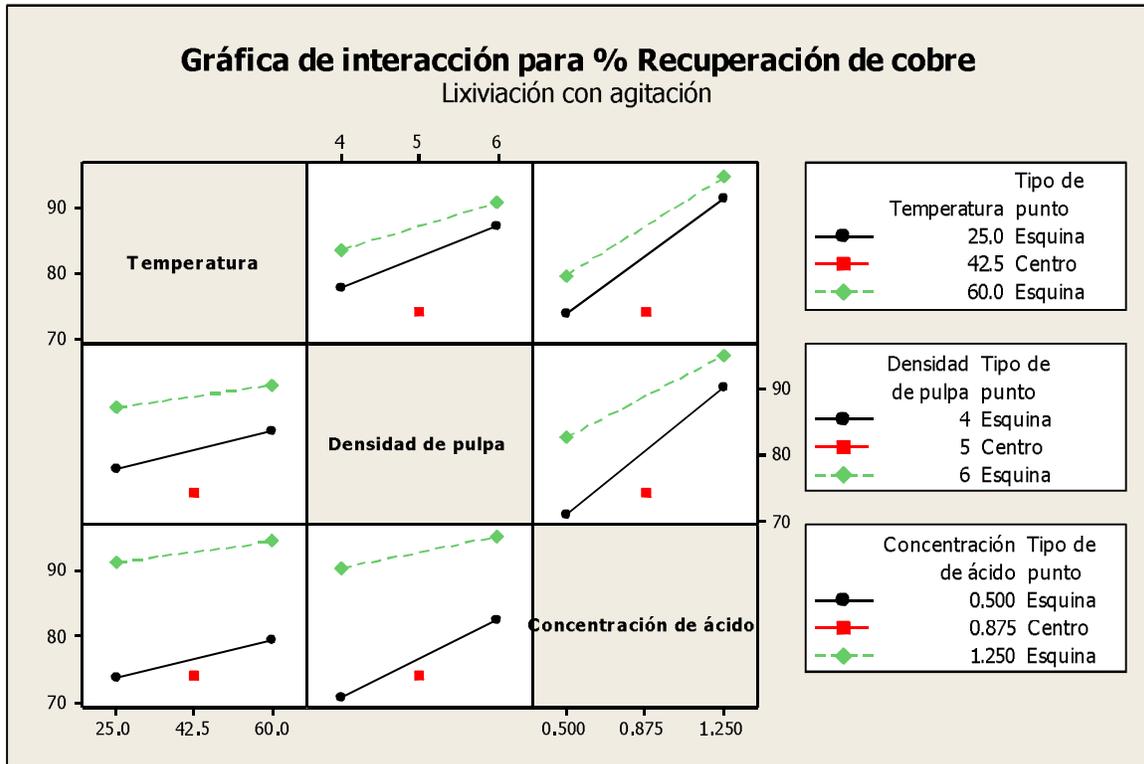


Figura (22). Grafica de interacción de efectos principales de % en recuperación de cobre. Se observa como no todas las líneas son paralelas entre sí, por lo que en este caso si existe interacción.

En el experimento de lixiviación con agitación sí existe interacción que es cuando el efecto de un factor es diferente a distintos niveles de otros factores. Que está representado en la parte superior derecha en la figura (22). Aunque no es muy significativo su efecto de interacción ($\beta_{123} = 1.25$).

5.5.2 Efecto de interacción de tres factores

El valor $\beta_{123} = 1.25$ indica en qué grado el efecto de un factor depende del valor combinado de los otros dos factores. En la prueba de lixiviación con agitación éste efecto es muy pequeño comparado con el de los efectos principales.

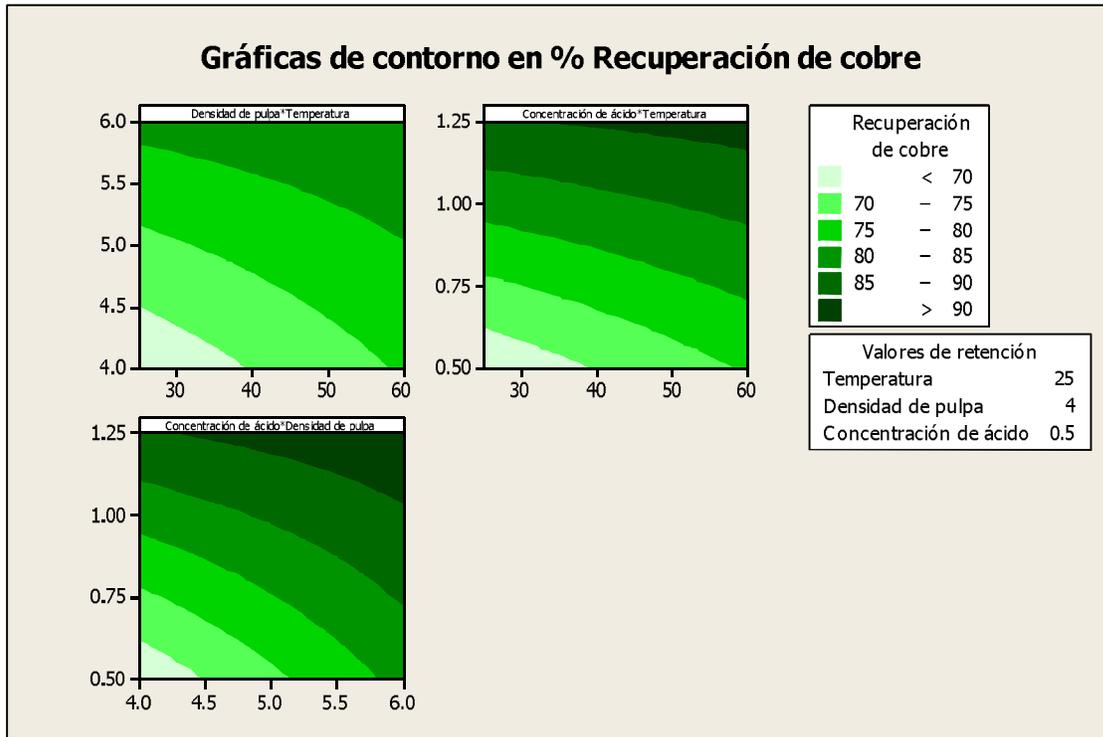


Figura (23). Grafica de contorno de la prueba de lixiviación con agitación.

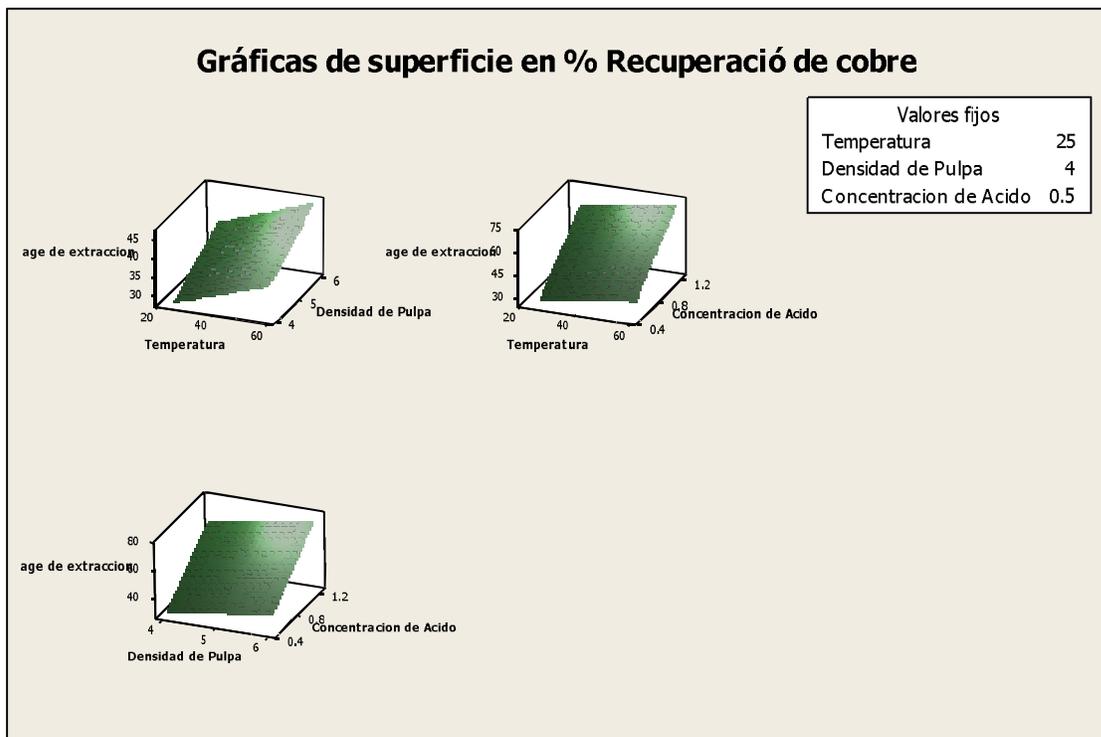


Figura (24). Grafica de superficie de la prueba de lixiviación con agitación.

De las figuras (23) y (24) se puede concluir que en la prueba de lixiviación con agitación se puede optimizar el proceso desde una relación sólido – líquido de 4.5 a 5.5 ml/g, con una concentración de ácido de $1.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sacar recuperaciones de cobre arriba del 90 %. Ya que esas dos variables son las que más influyen en el proceso, aunque con la temperatura; desde los $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a una concentración de ácido de $1.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ también se obtienen recuperaciones de alrededor de 85, 90%

5.6 Lixiviación con agitación y ultrasonido

En la lixiviación con agitación y ultrasonido fue la prueba en la que más cobre fue recuperado. Cuando existe agitación mecánica en el medio de sonicación implica que los efectos del sistema están fuertemente relacionados con la mejora en la reducción de las partículas. Análogamente, cuando se aumenta la temperatura se reduce la velocidad de reacción por que disminuye el umbral de cavitación de las burbujas; pero con la agitación mecánica fue suficiente para la reducción de energía ultrasónica debido al alto nivel en la temperatura.

Lixiviación por agitación + Ultrasonido					
Ensayo	Temperatura (°C)	Densidad de pulpa (ml·g ⁻¹)	Concentración de ácido (M)	Resultado g·L ⁻¹	Porcentaje de extracción (%)
1	25	4	0.5	25.6889	78.23
2	60	4	0.5	27.2059	82.22
3	25	6	0.5	18.5081	84.57
4	60	6	0.5	19.5195	89.19
5	25	4	1.25	30.0378	91.50
6	60	4	1.25	30.7457	93.66
7	25	6	1.25	20.6320	94.28
8	60	6	1.25	21.6434	98.90

Tabla (14). Datos en la recuperación de cobre

Efecto			Valor
Promedio	β_0	$(\beta_0 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_{12} + \beta_{13} + \beta_{23} + \beta_{123})/8$	89.069
A	β_1	$(\beta_0 - \beta_1 - \beta_2 + \beta_3 + \beta_{12} - \beta_{13} - \beta_{23} + \beta_{123})/8$	5.516
B	β_2	$(\beta_0 - \beta_1 - \beta_2 - \beta_3 + \beta_{12} + \beta_{13} + \beta_{23} - \beta_{123})/8$	2.666
C	β_3	$(\beta_0 - \beta_1 + \beta_2 - \beta_3 - \beta_{12} + \beta_{13} - \beta_{23} + \beta_{123})/8$	1.924
AB	β_{12}	$(\beta_0 - \beta_1 + \beta_2 + \beta_3 - \beta_{12} - \beta_{13} + \beta_{23} - \beta_{123})/8$	-0.6612
AC	β_{13}	$(\beta_0 + \beta_1 - \beta_2 - \beta_3 - \beta_{12} - \beta_{13} + \beta_{23} + \beta_{123})/8$	-0.2287
BC	β_{23}	$(\beta_0 + \beta_1 - \beta_2 + \beta_3 - \beta_{12} + \beta_{13} - \beta_{23} - \beta_{123})/8$	0.3862
ABC	β_{123}	$(\beta_0 + \beta_1 + \beta_2 - \beta_3 + \beta_{12} - \beta_{13} - \beta_{23} - \beta_{123})/8$	0.2287

Tabla (15). Cálculo de efectos. Concentración de ácido (A), relación sólido – líquido (B), temperatura (C) en interacciones entre los efectos. Prueba de lixiviación con agitación mecánica

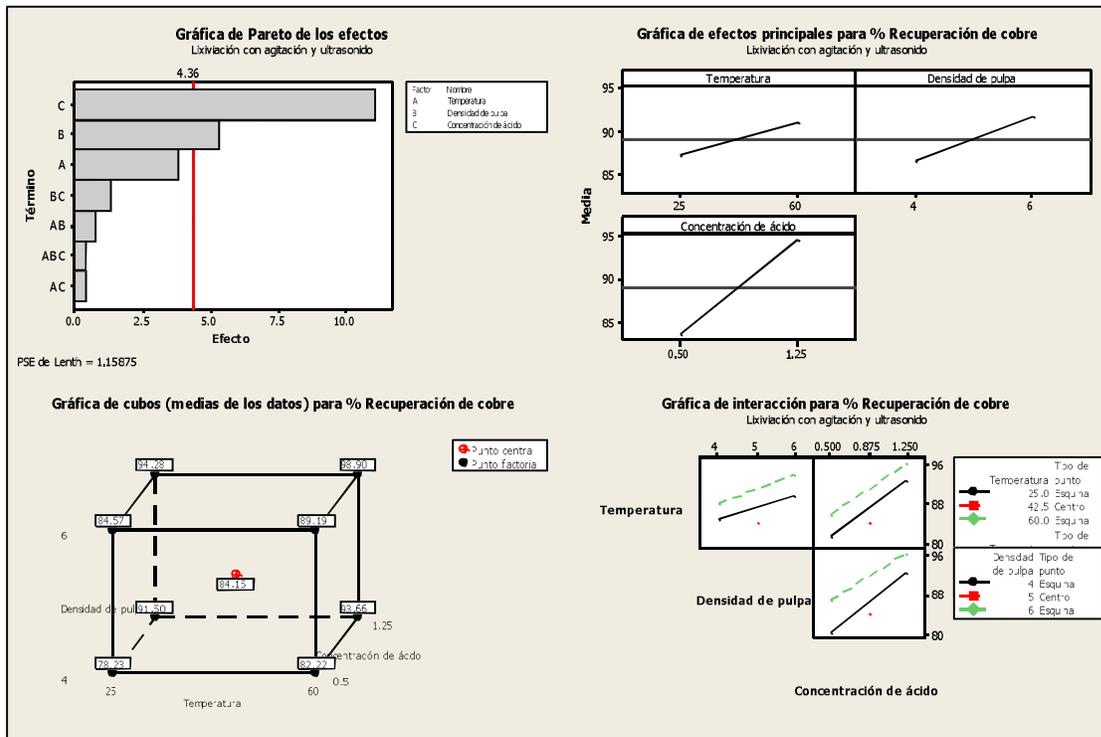


Figura (25). Grafica de Pareto, grafica de efectos principales, grafica de cubo y grafica de interacción. Lixiviación con agitación y ultrasonido.

Como se muestra en la gráfica de Pareto y en la gráfica de efectos principales, la concentración de ácido fue nuevamente fue la de mejor influencia en el experimento. La relación solido – liquido también estuvo presente pero en menor proporción, la temperatura prácticamente no tuvo influencia en el proceso por el tema de la reducción de la cavitación por altas temperaturas en el proceso. Lo más importante del experimento fue que se obtuvo una mejor recuperación de cobre con la ayuda del ultrasonido. El aumento fue del 5.5 % en la recuperación total de cobre al complementarse con el ultrasonido.

En lo que se refiere a la interacción de las variables, $\beta_{23} = 0.3862$ y $\beta_{123} = 0.2287$ existe interacción, solo que los valores son muy pequeños para tomarse en cuenta, al igual que en la gráfica de interacción, las líneas no están muy distantes una de la otra.

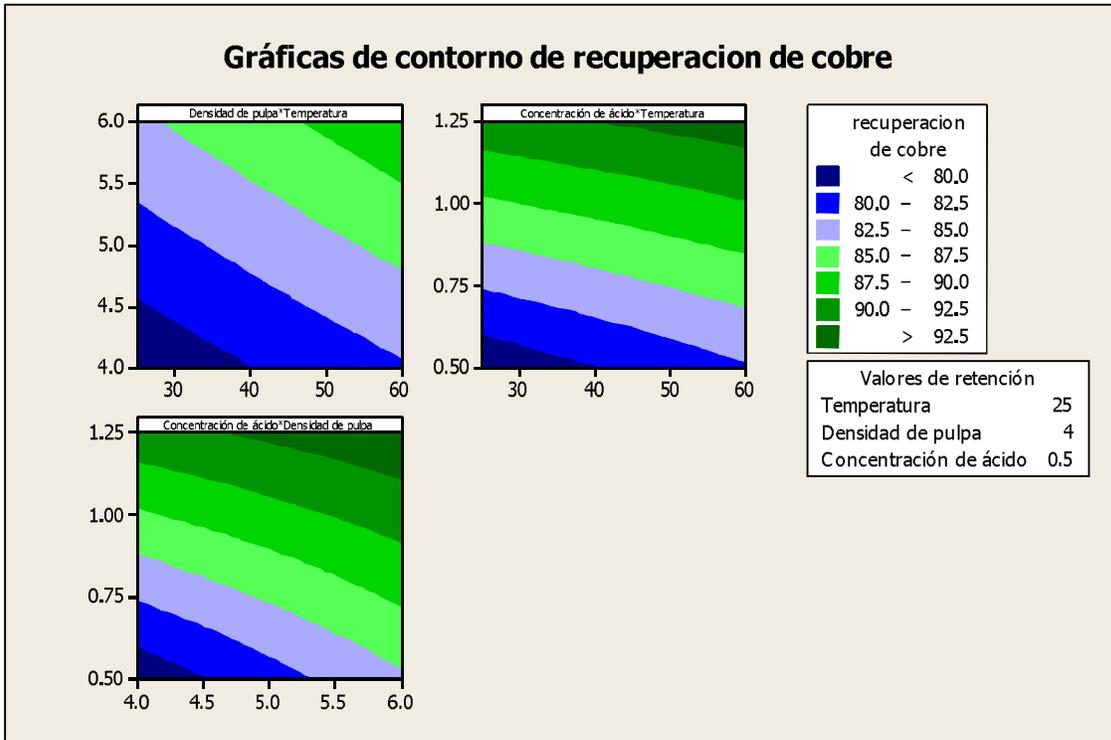


Figura (26). Grafica de contorno de la prueba de lixiviación con agitación y ultrasonido.

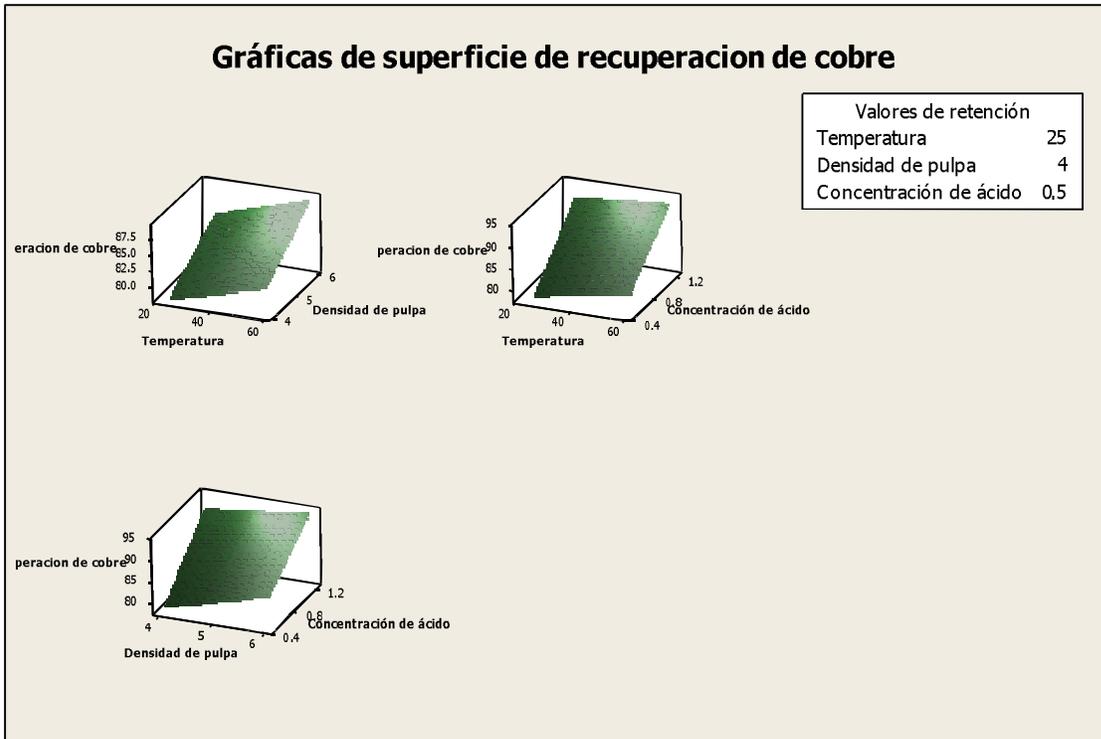


Figura (27). Grafica de superficie de la prueba de lixiviación con agitación y ultrasonido.

Las figuras (26) y (27) muestran cómo influyen las variables más importantes en la prueba de lixiviación con agitación y ultrasonido. Este proceso será el óptimo con las siguientes variables: concentración de ácido de $1.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ y una relación sólido – líquido de 5 a 5.5 ml/g; en esta prueba se requiere una mayor cantidad de ácido por cada gramo de mineral de malaquita porque el mismo ultrasonido forma nuevas superficies activas en las partículas, aumentando el área de contacto entre la solución lixivante y la partícula mineral consumiendo así todo el ácido presente.

5.7 Comparación de los tres experimentos

La prueba de lixiviación con ultrasonido demostró ser el experimento en el que se obtuvo menos recuperación total de cobre (55.39 %). Esto fue debido a que las partículas del mineral no estaban en movimiento y por lo tanto no consume del todo el ácido presente. Por otro lado en la prueba de lixiviación con agitación tiene un efecto más significativo, ya que la recuperación total fue del 84.89 % de cobre total, con una eficiencia de un proceso a otro de un 38.58 %. Esta diferencia se basa en que; el ácido alcanza a todas las partículas presentes en las pruebas realizadas con la agitación mecánica mientras que con el ultrasonido las partículas precipitaron al fondo del vaso, impidiendo que la solución lixivante las toque, por lo que no se completa la disolución de la malaquita.

La mayor recuperación de cobre se presentó cuando a la agitación se le agregó el ultrasonido (89.06 % de cobre total) por el medio de sonicación, en el que los efectos del sistema están relacionados con la reducción de las partículas dando una eficiencia extra del 5.45 % con respecto a la prueba de lixiviación con agitación mecánica. *Cabe señalar que todos los porcentajes se hacen con respecto al valor promedio de las 8 pruebas realizadas para cada experimento.*

A cada experimento se le realizó una comprobación, esto fue para saber si existe algún error accidental o aleatorio. Se producen por causas difíciles de controlar: momento de iniciar una medida de tiempo, funcionamiento óptimo del equipo etc. Habitualmente se distribuyen estadísticamente en torno a una medida que sería la correcta. Por ello se realizaron conforme a lo que fue el *punto medio* en cada experimento y se representa en la tabla (16).

Experimento	Valor experimental (% cobre total)	Comprobación (<i>punto medio</i>) (% cobre total)	% Error
Lixiviación con ultrasonido	55.39	48.36	12.69
Lixiviación con agitación	84.89	74.25	12.53
Lixiviación con agitación y ultrasonido	89.06	84.15	4.68

Tabla (16). Por ciento de error experimental. Basados en el punto medio que se obtuvo midiendo una relación sólido – líquido de 5 ml/g, una concentración de ácido sulfúrico de $0.875 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, y a una temperatura de $42.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Para cada experimento

VI. Conclusiones

La malaquita se disolvió fácilmente por ácido sulfúrico dando altas recuperaciones de cobre, otros minerales, tales como minerales de hierro, fueron ligeramente afectados en el medio ácido.

La concentración de ácido de menos de $1.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ fue insuficiente para completar la disolución, para mayores concentraciones en cobre hay una relación directa entre la concentración de ácido y la disolución de la malaquita.

En la lixiviación se encontró que consta de dos etapas, una inicial, muy rápida en la que la recuperación de cobre fue considerablemente alta a los primeros 15 minutos y un segundo etapa en la que la disolución ocurría más lenta hasta que a los 20 minutos se obtuvo la máxima recuperación siempre y cuando hubiera un movimiento en las partículas del mineral. Los parámetros más importantes que afectaron a la lixiviación de la malaquita fue: el tiempo, la concentración de ácido, la temperatura del medio, la relación sólido – líquido y el tamaño de partícula para las tres diferentes pruebas de lixiviación.

Con el ultrasonido se vio mejorada la lixiviación ya que consiste en una mejora en la velocidad de reacción en la lixiviación reactiva de malaquita con distintos efectos, dependiendo de las condiciones experimentales. En sistemas de reacción que siguen un mecanismo iónico es mejorado por los efectos en la cavitación del sistema. Estas mejoras son el resultado de los aumentos en los valores de la concentración de cobre, ya que se incrementa el área de la superficie resultante en la degradación de las partículas. Por lo tanto se presume que la influencia de la baja potencia acústica es puramente limitada a efectos físicos en el mineral.

En este trabajo se puede apreciar la aplicación del diseño de experimentos, o dicho de otra manera, el planear paso a paso las operaciones para así obtener un resultado satisfactorio al problema planteado. Para el diseño de un experimento se debe tener en cuenta los efectos y las características del problema a resolver. Como se puede apreciar un diseño debe de ser lo más sencillo posible y así poder ahorrar tiempo, inversión y personal, pero no por eso se debe de olvidar considerar los principios básicos del diseño.

Los diseños factoriales completos comprenden los experimentos óptimos para estudiar qué variables influyen en el sistema. Con sólo ocho experimentos se ha determinado los efectos principales de tres factores, y sus interacciones.

Este diseño propuesto permitió la evaluación de los factores más importantes en la recuperación de cobre de un mineral de malaquita.

Se determina que la concentración de ácido y la relación sólido - líquido tienen un efecto positivo en los experimentos, mientras que la temperatura no influye tanto sobre la recuperación de cobre. Por otro lado, la interacción entre las variables no son muy eficaces en la recuperación de cobre a tal grado de tener una influencia negativa en el proceso de lixiviación. Se pudo observar que mientras hubiera una concentración de ácido alta permitiría el máximo porcentaje de extracción y en caso contrario, al haber una concentración baja el porcentaje de extracción es mínimo ya que no termina de reaccionar el ácido con el mineral, inclusive con las demás variables en su nivel más alto.

La comparación entre los tres experimentos es clara, ya que, en la prueba de lixiviación con ultrasonido fue la que menos porcentaje en recuperación obtuvo porque las partículas del mineral necesitan estar en constante movimiento ya que éstas solo están en constante vibración producida por irradiación ultrasónica y por lo tanto no es suficiente para completar la disolución total del mineral. En el caso de la lixiviación con agitación se puede percibir entonces, que la recuperación de cobre se produce por el aumento de la velocidad de difusión de iones en medio de lixiviación. Y por último la lixiviación con agitación y ultrasonido demostró que, tiene un efecto mecánico extra que es causado por las ondas ultrasónicas y se notó, inclusive en niveles bajos en los factores que la recuperación total de cobre aumentó.

Trabajo a futuro

Los mayores beneficios de los diseños factoriales completos se obtienen cuando se deben estudiar pocas variables. El motivo es que el número de experimentos crece exponencialmente con el número de factores. Por ejemplo, para 8 factores, el diseño 2^8 que comprende de 256 experimentos. Éstos permiten estimar 256 efectos, muchos de los cuales son interacciones de orden elevado y no serán significativos. Para estudiar un número elevado de factores, es más eficaz utilizar sólo una fracción de un diseño factorial completo. Por lo que se utilizará el diseño factorial fraccional para un número elevado de variables a estudiar.

Por lo que el siguiente paso sería darle una optimización al predecir la respuesta dentro del dominio experimental y hacer un par de experimentos más y hacerlos mediante el diseño como Box-Behnken o Plackett Burman

Se prevé el diseño experimental como opción para reducir en general el número de experimentos, tal y como se hace en el área de investigación y desarrollo y control de calidad para predecir la respuesta que se utiliza en la industria.

VII. Referencias

1. L. H. Thompson, L. K. Doraiswamy., *Sonochemistry: Science and Engineering*, Journal of the American Chemical Society, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 1215-1249
2. D. Bingol, M. Canbazoglu, *Dissolution Kinetics of Malachite in Sulphuric Acid*, Hydrometallurgy 72 (2004) 159–165
3. Narongdet Wongpisutpaisan, Piyanut Charoonsuk, Naratip Vittayakorn, Wisanu Pecharapa, *Sonochemical Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles*, Energy Procedia 9 (2011) 404 – 409
4. F. Priego-Capote, M.D. Luque de Castro, *Ultrasound – Assisted Digestion: A useful Alternative in sample preparation*, J. Biochem. Biophys. Methods 70 (2007) 299–310
5. Levente Csoka, Shital N. Katekhaye, Parag R. Gogate, *Comparison of cavitation activity in different configurations of sonochemical reactors using model reaction supported with theoretical simulations*, Chemical Engineering Journal 178 (2011) 384– 390
6. Samuel de la Rochebrochard d’Auzay, Jean-Francois Blais, Emmanuel Naffrechoux, *Comparison of characterization methods in high frequency sonochemical reactors of differing configurations*, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 547–554
7. T.G. Kazi, M.K. Jamali, A. Siddiqui, G.H. Kasi, M.B. Arain, H.I. Afridi, *An ultrasonic assisted extraction method to release heavy metals from untreated sewage sludge samples*, *Chemosphere* 63 (2006) 411–420
8. *Yoshiyuki Asakuraa, Tomoyuki Nishidab, Tatsuro Matsuokab, Shinobu Kodab, Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large – scale sonochemical reactors*, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 (2008) 244–250
9. Fozia Anjum, Haq Nawaz Bhatti, Muhammad Afzal Ghauri, *Enhanced bioleaching of metals from black shale using ultrasonics*, Hydrometallurgy 100 (2010) 122–128
10. Cochran W. G. y Cox G. M. 1992. *Experimental Designs*. 2ª Edición. EUA. Wiley Interscience Publication. pp: 5- 49

11. Montgomery D.C. 2005. *Diseño y análisis de experimentos*. 2ª Edición. México. Limusa Wiley. pp: 1- 459.
12. Samuel de La Rochebrochard, Joel Suptil, Jean-Francois Blais, Emmanuel Naffrechoux, *Sonochemical efficiency dependence on liquid height and frequency in an improved sonochemical reactor*, *Ultrasonics Sonochemistry* 19 (2012) 280–285
13. Domic Mihovilovic Esteban Miguel, 2001. *Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones*. Santiago de Chile. NULL, pp. 133 – 239
14. F. J. Alguacil, *La recuperación de cobre mediante lixiviación – extracción con disolventes – electrolisis: hacia el siglo XXI*, *Rev. Metal. Madrid*, 34 (6), (1998) 499-506
15. Palacios C. Severo, 2010. *Estadística experimental aplicada a ciencia e ingeniería*. Lima Perú, Concytec, pp. 196-277
16. Yoldas, Seki, Serap Seyhan, Muruvvet Yurdakoc, *Removal of boron from aqueous solution by adsorption on Al₂O₃ based materials using full factorial design*, *Journal of Hazardous Materials B138* (2006) 60–66
17. A. K. Biswas, W. G. Davenport, 1993. *El cobre Metalurgia Extractiva*, México, Limusa, pp. 279-362
18. C. K. Gupta, T. K. Mukherjee, 1990. *Hidrometallurgy in Extraction Processes*, Volume I, CRC Press, pp. 2-62
19. Fernando Orosco D. 1967. *Análisis Químico Cuantitativo*, 5ª ed. México, Porrúa, pp. 75-80
20. Yoshihiro Kojima , Yoshiyuki Asakura , Genki Sugiyama, Shinobu Koda, *The effects of acoustic flow and mechanical flow on the sonochemical efficiency in a rectangular sonochemical reactor*, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 978–984
21. Mahdi Chiha, Oualid Hamdaoui, Fatiha Ahmedchekkat, Christian Pétrier, *Study on ultrasonically assisted emulsification and recovery of copper(II) from wastewater using an emulsion liquid membrane process*, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 318–325
22. Sohn Yong Hong, Wadsworth E. Milton, 1986. *Cinética de los procesos de la Metalurgia Extractiva*, México, Trillas, pp. 167-188

23. Daniel R. Mendonça, Heloysa M.C. Andrade, Paulo R.B. Guimarães, Regina F. Vianna, Simoni M.P. Meneghetti, Luiz A.M. Pontes d.f, Leonardo S.G. Teixeira, *Application of full factorial design and Doehlert matrix for the optimization of beef tallow methanolysis via homogeneous catalysis*, Fuel Processing Technology 92 (2011) 342–348
24. P. Bermejo-Barrera, A. Moreda-Piñeiro, O. Muñiz-Naveiro, A.M.J. Gómez-Fernández, A. Bermejo-Barrera, *Optimization of a microwave-pseudo-digestion procedure by experimental designs for the determination of trace elements in seafood products by atomic absorption spectrometry*, Spectrochimica Acta Part B 55 (2000) 1351-1371
25. N. Habbache, N. Alane, S. Djerad, L. Tifouti, *Leaching of copper oxide with different acid solutions*, Chemical Engineering Journal 152 (2009) 503–508
26. Fernández, J. M. 2003. *Modelos Estadísticos Aplicados*. Publicaciones de la UDC. http://www.udc.es/dep/mate/estadistica2/sec5_3.html. (consulta: 14/06/2013)
27. García Luísa Maria, Martínez Pedro, 2000. *Cálculo de errores. Error absoluto y relativo*. EDUCAMIX, http://platea.pntic.mec.es/pmarti1/educacion/3_eso_materiales/b_i/conceptos/conceptos_bloque_1_3.htm (consulta: 02/06/2013)
28. Yoshihiro Kojima, Yoshiyuki Asakura, Genki Sugiyama, Shinobu Koda, *The effects of acoustic flow and mechanical flow on the sonochemical efficiency in a rectangular sonochemical reactor*, Ultrasonics Sonochemistry 17 (2010) 978–984
29. *Secretaría de economía, 2011. Reporte de coyuntura de la minería*, http://www.promexico.gob.mx/es_us/promexico/Mining, (consulta: 19/06/2013)
30. *Camara minera de Mexico (CAMIMEX). 2011. Las tendencias mundiales del cobre*, <http://asiapacifico.bcn.cl/noticias/conferencia-mundial-del-cobre>, (consulta: 20/06/2013)
31. ZHANG Jie, WU Ai-xiang, WANG Yi-ming, CHEN Xue-song, *Experimental research in leaching of copper-bearing tailings enhanced by ultrasonic treatment*, J China Univ Mining & Technol 18 (2008) 0098–0102

ANEXOS

Muestreo

Al mineral se le realiza el muestreo por el método de cortador de Riffles (rifleado) a la muestra. Consiste en un recipiente en forma de V que tiene en sus costados una serie de canales o chutes que descargan alternativamente en 2 bandejas ubicadas en ambos lados del cortador. El material es vaciado en la parte superior y al pasar por el equipo se divide en 2 fracciones de aproximadamente igual tamaño.

- a) Se distribuye la muestra uniformemente a lo largo del cortador; de los 2 recipientes que reciben la muestra se descarta uno de ellos
- b) El contenido del recipiente que no ha sido descartado, se vuelve a verter sobre el cortador y se repite el proceso hasta obtener la muestra de tamaño deseado.

Análisis químico (iodometría)

El cobre se determinó por el método iodométrico

La muestra se descompone completamente por tratamiento con agentes oxidantes como son el ácido nítrico y el clorato de potasio, que oxida a todos los elementos como al cobre cuproso presente.

En soluciones neutras o débilmente ácidas, el cobre cúprico reacciona con yoduro para dar yodo y yoduro cuproso insoluble:



En condiciones apropiadas, la reacción ocurre cuantitativamente hacia la derecha y el cobre puede determinarse iodométricamente de éste modo, titulando el yodo liberado con solución de tiosulfato de sodio.

Al reducir Cu^{+2} con yoduro se forma yoduro de cobre difícilmente soluble. Los equivalentes gramos de cobre y de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ son aquí respectivamente iguales al átomo gramo (63,54 g de Cu) y a la molécula gramo (249,7 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Juzgando por las magnitudes de potenciales normales de los pares $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+}$ (+0,15 V) e $\text{I}_2/2\text{I}^{-}$ (+0,54 V) se debería esperar que la reacción considerada se

produzca en dirección contraria. La causa de no - coincidencia entre la dirección de reacción, supuesta a base de la magnitud de potenciales normales, y la dirección verdadera radica en la escasa solubilidad de CuI. La concentración de la forma reducida, es decir, de los iones Cu^+ disminuye mucho debido a la precipitación de CuI, y el potencial normal del par $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^+$ (de hecho, del par $\text{Cu}^{+2}/\text{CuI}$) es mayor que el del par $\text{I}_2/2\text{I}^-$.

Para que esta reacción reversible se produzca de una manera suficientemente completa y en la dirección necesaria, es indispensable un gran exceso de KI: cuanto mayor será este último tanto menor será el potencial del par $\text{I}_2/2\text{I}^-$.

A pesar de que los iones H^+ no intervienen en esta reacción, para inhibir la hidrólisis de sales de cobre, que disminuye el potencial del par $\text{Cu}^{+2}/\text{CuI}$ y retarda la reacción, conviene crear un medio débilmente ácido.

Interferencias

Los elementos más comunes que se encuentran asociados con el cobre en la naturaleza, que interfieren en el método y que pueden volverse inactivos, son hierro, arsénico y antimonio.

El arsénico y el antimonio no deben estar presentes en forma trivalente, pues consumen yodo. Estos elementos generalmente estarán presentes en el estado pentavalente como consecuencia del ataque oxidante, utilizado para disolver la muestra.

El hierro férrico es reducido por el yoduro. Las interferencias del hierro se evita usando el NaF, que forma el $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$, el cual no reacciona con el yoduro, en soluciones levemente ácidas. De esta forma el hierro se hace inactivo y el pH se ajusta al valor correcto, donde la reducción de los iones cúpricos es completa.

Una vez que el ion ferroso existente se ha oxidado a ion férrico se procede a enmascararlo



Equipos

Balanza analítica (sensibilidad 0,1 mg)

Planchas de ataque químico

Dispensadores automáticos de 25 ml div. 0,5 ml, para la adición de ácidos.

Campanas extractoras.

Materiales

Brocha

Bureta de vidrio de 50 ml div. 0,01 ml, clase A

Espátula

Pipetas volumétricas de 5 ml +/- 0,01; 10 ml +/- 0,04 y 20 ml +/- 0,03; clase A

Matraz aforado de 1000 ml +/- 0,06; clase A

Vasos de precipitado de 250 ml

Vidrio de reloj de 9 cm de diámetro

Pinzas para vasos

Pizeta

Detergente para lavado de material de vidrio.

Reactivos para análisis químico

Ioduro de potasio

Tiosulfato de sodio

Fluoruro de sodio

Almidón

Procedimiento de determinación

Tratamiento de la muestra

Medir 5 ml de muestra en un vaso de 250 ml. Agregar agua destilada hasta hacer un volumen aproximado de 100 ml.

Agregar 1 g de fluoruro de sodio, luego agitar la muestra para que tome un tono color celeste.

Adicionar aproximadamente 4 g de ioduro de potasio y agitar suavemente, la solución se tornara a un color pardo oscuro, luego titular con solución de tiosulfato de sodio, usando aproximadamente 1 ml de solución de almidón como indicador.

El color pardo deberá desaparecer al agregar el almidón, que este tomara un color violeta. Al titular con el tiosulfato de sodio el precipitado de CuI^- en suspensión después de terminar la titulación deberá de tener un color marfil.

Preparación de la solución de tiosulfato de sodio

Pesar 19.5 g de tiosulfato de sodio pentahidratado extra puro o calidad reactivo en un vaso de 1 L

Disolver completamente el tiosulfato en agua destilada fría agitándolo constantemente en aproximadamente 2 horas.

Preparación de la solución estándar de cobre

En una balanza analítica pesar menos de 0.1 g de cobre 99.99 % de pureza; quitar con una lija de agua las impurezas presentes. En caso de estar oxidado se lima hasta dejar su superficie libre de óxido. Cabe señalar que se hace en corridas de 2 pruebas y se saca la media.

Se vierten 5 ml de ácido perclórico y se pone en la estufa hasta que el mismo vaso no se vea opaco; cuando el vaso esta cristalino, es cuando ha terminado de reaccionar el ácido perclórico con el cobre y éste ha tomado un color azul celeste.

Se agrega agua destilada hasta aforar el vaso a 100 ml y se vuelve a colocar en la estufa.

Con lo restante en el vaso de precipitado se hace la iodometría.

Método del cálculo

Peso del cobre metálico= 0.1084g y 0.1067 g

Consumo de tiosulfato de sodio= 21.7 ml y 21.1 ml

Factor de cálculo de la solución de tiosulfato de sodio= (1ml=0.005056872g de cobre)

Cálculos:

Donde:

V=volumen medio gastado de tiosulfato de sodio

f= Factor de cálculo de la solución de tiosulfato de sodio (0.005056872g de Cu)

A=alícuota

CONV.=volumen a 1000ml para la conversión a g/L

— —————
(Cabe señalar que esa fórmula se utiliza para todas las muestras en los experimentos)

Preparación de soluciones

Para preparar las diferentes soluciones lixiviantes a 500 ml con una concentración de 0.5 y 1.25 Mol·L⁻¹ de ácido sulfúrico, se determinó la cantidad de soluto necesario considerando que es un soluto líquido con una densidad igual a 1.844 g·ml⁻¹ y una pureza del 96 % para lo cual se determina la molaridad para obtener una concentración de 1.25 molar.

$$\text{Mol soluto } 1.25 \text{ Mol}\cdot\text{L}^{-1} (0.5 \text{ L}) = 0.625 \text{ Mol H}_2\text{SO}_4$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.625 \text{ Mol (—————)} = 61.25 \text{ g H}_2\text{SO}_4 \text{ puro}$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{ impuro} = 61.25 \text{ g (—————)} = 63.80 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ impuro}$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 63.80 \text{ g (—————)} = 34.59 \text{ ml H}_2\text{SO}_4$$

Porcentaje de extracción de cobre presente en las muestras minerales

El porcentaje de cobre por tonelada de mineral fue de 13.13 % en el análisis de cabeza.

Por lo tanto:

$$13.13 \text{ (—————)} = 2.626 \text{ g de cobre}$$

$$20.3654 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} (0.08 \text{ L}) = 1.6292 \text{ g de Cu}$$

$$\% \text{ Extracción} = \text{ ————— } \text{ en Cu}$$

Se toman los valores del experimento de lixiviación con ultrasonido con una temperatura de 25 °C, una concentración de 1.25 Mol·L⁻¹, y una relación sólido – líquido de 4g/ml (80 ml de solución ácida).

Calculo del diseño estadístico experimental

Por medio de la ecuación de regresión lineal se calcula todos los resultados en el experimento que, en este caso fue el de lixiviación con ultrasonido

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3$$

$$\beta_0 = [28.34 + 36.97 + 37.89 + 47.14 + 62.04 + 72.71 + 74.40 + 83.65] - = 55.3925$$

$$\beta_1 = [-28.34 - 36.97 - 37.89 - 47.14 + 62.04 + 72.71 + 74.40 + 83.65] - = 17.8075$$

$$\beta_2 = [-y_1 - y_2 + y_3 + y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8] - = 5.3775$$

$$\beta_3 = [-y_1 + y_2 - y_3 + y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8] - = 4.725$$

$$\beta_{12} = [+y_1 + y_2 - y_3 - y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8] - = 0.4475$$

$$\beta_{13} = [+y_1 - y_2 + y_3 - y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8] - = 0.255$$

$$\beta_{23} = [+y_1 - y_2 - y_3 + y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8] - = - 0.1$$

$$\beta_{123} = [-y_1 + y_2 + y_3 - y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8] - = - 0.255$$

Calculo del punto intermedio y del punto lateral

Normalización de la variable (entre -1 y +1)

$$X_C = \frac{X - X_i}{X_j - X_i}$$

Donde:

X_C = Variable normalizada

X = Valor actual

X_i = Valor intermedio

X_{alta} = Valor más alto de la variable

X_{baja} = Valor más bajo de la variable

X_i = —

Temperatura

Si, $X = 25$

$X_C = 2$ —

Si. $X = 60$

$X_C = 2$ —

X_i = —

Concentración de ácido

Si $X = 0.5$

$X_C = 2$ —

Si $X = 1.25$

$X_C = 2$ —

X_i = —

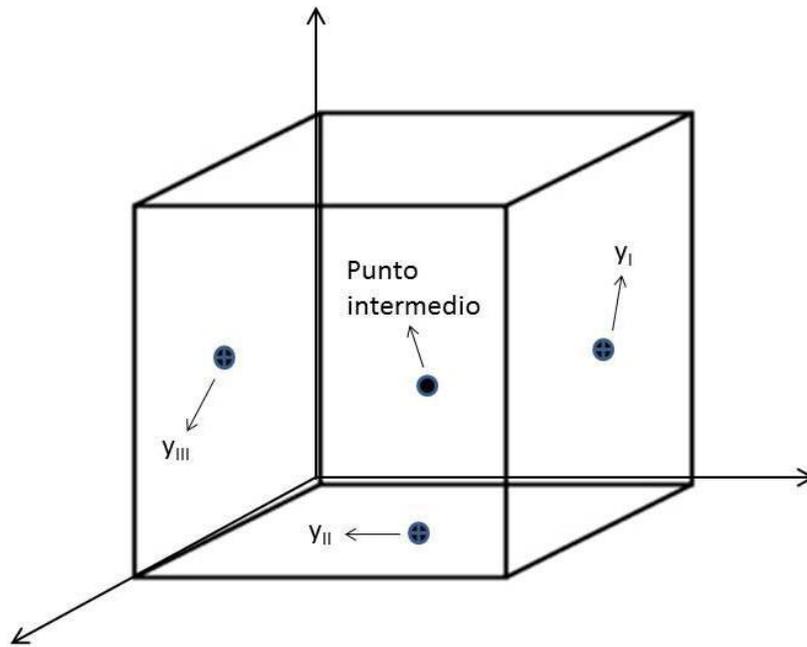
Relación sólido - líquido

Si $X = 4$

$X_C = 2$ —

Si $X = 6$

$X_C = 2$ —



Puntos laterales

$y = \beta_0$	punto intermedio
$y_I = \beta_0 + \beta_2 = 54.69$	lixiviación con ultrasonido
$y_{II} = \beta_0 + \beta_1 = 70.87$	lixiviación con agitación
$y_{III} = \beta_0 - \beta_3 = 84.13$	lixiviación con agitación y ultrasonido

El cubo representa todas las comprobaciones que se les realizaron a los experimentos con sus diferentes vértices.

Cálculo de errores

- Error absoluto. Es la diferencia entre el valor de la medida y el valor tomado como exacto. Puede ser positivo o negativo, según si la medida es superior al valor real

o inferior (la resta sale positiva o negativa). Tiene unidades, las mismas que las de la medida.

•Error relativo. Es el cociente (la división) entre el error absoluto y el valor exacto. Si se multiplica por 100 se obtiene el tanto por ciento (%) de error. Al igual que el error absoluto puede ser positivo o negativo (según lo sea el error absoluto) porque puede ser por exceso o por defecto. no tiene unidades.

Calculo para la prueba de lixiviación con agitación

Error absoluto

$$84.89 - 74.25 = 10.64$$

Error relativo

—

Eficiencia

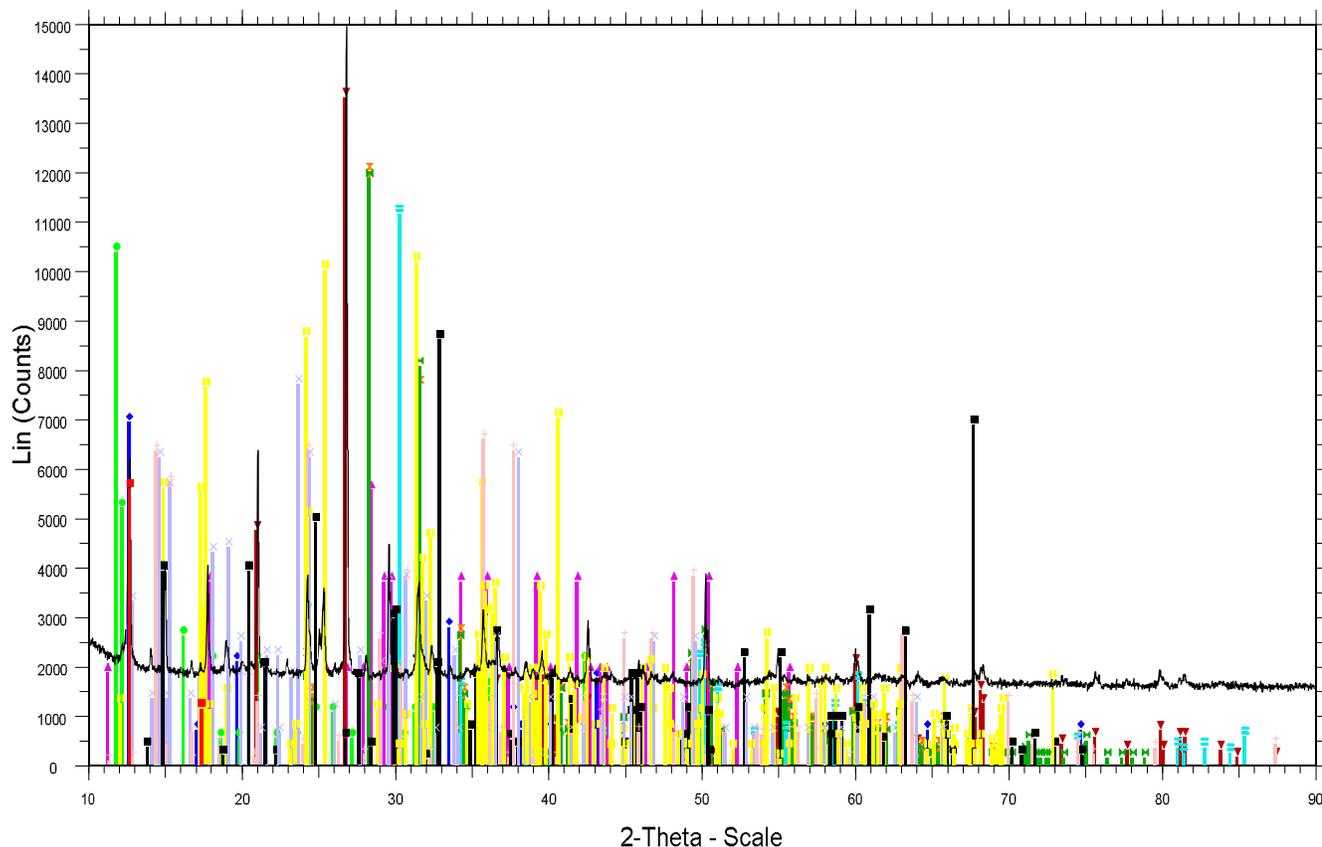
Tabla de potencial electromotriz

Elemento	Reacción de electrodos	Potencial de reducción E°, en volts
Li	$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3,045
K	$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	- 2,925
Ca	$\text{Ca}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	- 2,870
Na	$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2,714
Mg	$\text{Mg}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2,370
Al	$\text{Al}^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1,660
Zn	$\text{Zn}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,763
Cr	$\text{Cr}^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0,740
Fe	$\text{Fe}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,440
Cd	$\text{Cd}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	- 0,403
Ni	$\text{Ni}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0,250
Sn	$\text{Sn}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0,140
Pb	$\text{Pb}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0,126
H ₂	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
Cu	$\text{Cu}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0,337
I ₂	$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+ 0,535
Hg	$\text{Hg}^{+2} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+ 0,789
Ag	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0,799
Br ₂	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1,080
Cl ₂	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1,360
Au	$\text{Au}^{+3} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+ 1,500
F ₂	$\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+ 2,870

Minerales presentes en la malaquita:	Formula química
Malaquita	$\text{CuCO}_3(\text{OH})_2$
Baddeleyita	ZrO_2
Oxido de fierro	Fe_2O_3
Oxalato de calcio	C_2CaO_4
Azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
Cuarzo	SiO_2
Formiato de cobre	CHCuO_2

Acetato de cobre	$C_2H_3CuO_2/Cu(CH_3)$
Magnetita	Fe_2O_3

Muestra DX-100# J-005



- Muestra DX-100# J-005 - File: Muestra DX-100# J-005.ra
Operations: Import
- | | | |
|--|---|---|
| 00-039-1773 (Q) - Copper bis(1,3-di(p-n-heptanoxyphe | 00-037-1484 (*) - Baddeleyite, syn - ZrO2 - Y: 79.25 % - | 00-021-0838 (N) - Calcium Oxalate - alpha-C2CaO4/CaC |
| 00-014-0804 (D) - Copper Formate - CHCuO2 - Y: 46.29 | 00-037-1413 (I) - Zirconium Oxide - ZrO2 - Y: 74.50 % - d | 00-011-0682 (*) - Azurite - Cu3(CO3)2(OH)2 - Y: 66.93 % |
| 00-026-1767 (I) - Copper succinate hydrate - C4H4CuO4 | 00-010-0399 (D) - Malachite, syn - Cu2CO3(OH)2 - Y: 68 | |
| 00-028-0392 (N) - Copper Acetate - C2H3CuO2/Cu(CH3 | 00-009-0814 (N) - Malachite green - C23H25ClN2 - Y: 73 | |
| 00-005-0490 (D) - Quartz, low - alpha-SiO2 - Y: 90.28 % | 00-025-1402 (I) - Maghemite-Q, syn - Fe2O3 - Y: 44.03 | |
| 00-036-0420 (D) - Baddeleyite, syn - ZrO2 - Y: 80.17 % - | 00-021-0920 (N) - Iron Oxide - eta-Fe2O3 - Y: 32.71 % - | |
| | 00-016-0653 (N) - Iron Oxide - epsilon-Fe2O3 - Y: 57.42 | |
| | 00-018-0296 (N) - Calcium Oxalate - beta-C2CaO4 - Y: 4 | |

Difractograma de la malaquita.