

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO

Colegio de Ciencias e Ingeniería

**Disolución de Sulfuros Metálicos Utilizando Peróxido de Hidrógeno
como Agente Oxidante en Medio Ácido**

**Diego Esteban Landázuri Gaponchuk
Gustavo Muñoz Rivadeneira, Ph.D., Director de Tesis**

Tesis de Grado presentada como requisito para la obtención del título de
Ingeniero Químico

Quito, diciembre de 2013

**Universidad San Francisco de Quito
Colegio Ciencias e Ingeniería**

HOJA DE APROBACIÓN DE TESIS

**Disolución de Sulfuros Metálicos Utilizando Peróxido de Hidrógeno
como Agente Oxidante en Medio Ácido**

Diego Esteban Landázuri Gaponchuk

Gustavo Muñoz Rivadeneira, Ph.D.
Director de Tesis

Carlos Fabara, M.Sc.
Miembro del Comité de Tesis

Diego Gangotena, M.Sc.
Miembro del Comité de Tesis

Ximena Córdova, Ph.D.
Decana de la Escuela de Ingeniería
Colegio de Ciencias e Ingeniería

Quito, diciembre de 2013

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído la Política de Propiedad Intelectual de la Universidad San Francisco de Quito y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo de investigación quedan sujetos a lo dispuesto en la Política.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo de investigación en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma:

Nombre: Diego Esteban Landázuri Gaponchuk

C. I.: 1714558010

Fecha: Quito, diciembre de 2013

Este trabajo es parte del Proyecto de Investigación “Modificación del comportamiento reológico de los pasivos ambientales mineros almacenados en diques o piscinas de relaves,” financiado por los Chancellor Grants 2012 de la Universidad San Francisco de Quito

DEDICATORIA

A mis padres, que me apoyaron desde el principio,

A mis hermanos, que son mi inspiración,

A mis amigos más cercanos, que considero parte de mi familia.

A mis profesores,

Que supieron guiarme a través de una carrera tan demandante como es la

Ingeniería Química.

RESUMEN

La minería actual requiere de métodos más eficientes y amigables con el medio ambiente para poder recuperar metales preciosos a partir de menas que contienen metales preciosos encapsulados en sulfuros de hierro. Al ser los sulfuros de hierro, cobre y cinc los más encontrados en estas menas, se ha decidido estudiar la disolución de éstos mediante una lixiviación utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante y ácido sulfúrico como agente lixivante.

En este estudio, se realizaron experimentos variando las concentraciones tanto de peróxido de hidrógeno como de ácido sulfúrico, monitoreando sus concentraciones mediante métodos de titulación durante el transcurso de los experimentos, luego se procedió a analizar mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica la cantidad de iones de hierro, cobre y cinc disueltos en cada experimento alcanzándose los valores máximos de disolución de 6,53% para el hierro, 37% para el cobre y 48% para el cinc.

Como aplicación final se realizaron experimentos utilizando etilenglicol como agente dispersante del azufre elemental que se deposita en la superficie de las partículas de sulfuros. Se probaron diferentes concentraciones de etilenglicol con la combinación de concentraciones que resultó con más alto rendimiento de los experimentos anteriores encontrándose que el peróxido se descompone con más lentitud en presencia de etilenglicol. Además, los resultados sugieren que este compuesto controla la alta reactividad del peróxido de hidrógeno.

ABSTRACT

The current mining industry requires more efficient and environmentally friendly methods in order to recover precious metals encapsulated in sulphide ores. As sulphides of iron, copper and zinc are most found in these mines, the study of its dissolution by leaching using hydrogen peroxide as oxidizing agent and a sulfuric acid as leaching agent has been proposed.

In this study, experiments were conducted by varying the concentration of hydrogen peroxide and sulfuric acid. The concentration of the reactants was monitored by titration methods during the course of the experiments, and the samples were analyzed by Atomic Absorption Spectrophotometry to measure the amount of iron, copper and zinc dissolved in each experiment, reaching to a maximum dissolution value of 6,53% for iron, 37% for copper and 48% for zinc.

As a final application, experiments were performed using ethylene glycol as dispersing agent for the elemental sulfur that deposits in the surface of the sulphide particles. Different concentrations of ethylene glycol were tested with the combination of concentrations which resulted in higher yields of earlier experiments getting to the conclusion that the hydrogen peroxide reacts slower in presence of ethylene glycol. In addition, there have been made studies that suggest that this compound controls the high reactivity of hydrogen peroxide which would produce a higher reaction yield.

TABLA DE CONTENIDOS

	Resumen	7
	Abstract	8
1.	Introducción	15
	1.1. Objetivos Generales.	21
	1.2. Objetivos Específicos.....	21
2.	Fundamentos teóricos	22
	2.1. Definiciones.	22
	2.2. Fundamentos Químicos.....	23
3.	Metodología.....	29
	3.1. Materiales Empleados.	29
	3.1.1. Equipos.....	29
	3.1.2. Accesorios.	31
	3.1.3. Reactivos.	32
	3.2. Métodos de Análisis.....	33
	3.2.1. Fundamentos de las reacciones de titulación.	33
	3.2.2. Fundamentos de absorción atómica.	35
	3.3. Procedimiento Experimental.	35
4.	Resultados.....	39
	4.1. Composición del mineral.....	39
	4.2. Efecto de la variación de la concentración de peróxido de hidrógeno manteniendo constante la concentración de ácido sulfúrico.	39
	4.2.1. Concentración de ácido sulfúrico (0,5 M).....	40
	4.2.2. Concentración de ácido sulfúrico (1 M).....	45
	4.2.3. Concentración de ácido sulfúrico (1,5 M).....	48
	4.3. Efecto de la variación de la concentración de ácido sulfúrico manteniendo constante la concentración de peróxido de hidrógeno	52
	4.3.1. Concentración de peróxido de hidrógeno (0,5 M).	52
	4.3.2. Concentración de peróxido de hidrógeno (1 M).	55
	4.3.3. Concentración de peróxido de hidrógeno (2 M).	57

4.3.4.	Concentración de peróxido de hidrógeno (3 M).....	58
4.4.	Efecto de la variación de la concentración de etilenglicol manteniendo constante la concentración de peróxido en 3M y de ácido en 1M.	60
4.5.	Efecto de la variación de la concentración de ácido sulfúrico cuando se mantiene constante la concentración de peróxido en 3M y de etilenglicol en 1M.	64
4.6.	Pruebas añadiendo el peróxido de hidrógeno en intervalos de tiempo uniformes.	69
4.7.	Pruebas a concentración constante de peróxido en 1M.	72
4.8.	Cantidad global de metales en solución.	75
5.	Conclusiones y recomendaciones	77
6.	Bibliografía.....	83
	ANEXOS.....	85

LISTA DE TABLAS

1.	Experimentos realizados	36
2.	Condiciones generales de operación para todos los experimentos.....	37
3.	Estándares de calibración de absorción atómica	38
4.	Resultados globales de los experimentos realizados sin etilenglicol.....	78
5.	Resultados globales del experimento realizado variando el método de adición del H_2O_2	79
6.	Resultados globales de los experimentos realizados con etilenglicol.....	79
7.	Resultados globales de los experimentos realizados con etilenglicol variando $[H_2SO_4]$	81
8.	Resultados globales de los experimentos realizados con etilenglicol variando el método de adición del H_2O_2 [60 min]	81

LISTA DE FIGURAS

1.	Reactor utilizado en el proyecto	30
2.	Agitación del medio reactivo.....	30
3.	Materiales complementarios para la realización del proyecto	31
4.	Composición estándar de la muestra del mineral analizado.....	40
5.	Disolución de sulfuros de Fe con $[H_2SO_4] = 0,5 M$	41
6.	Disolución de sulfuros de Cu con $[H_2SO_4] = 0,5 M$	41
7.	Disolución de sulfuros de Zn con $[H_2SO_4] = 0,5 M$	42
8.	Variación de $[H_2O_2]$ en el tiempo con $[H_2SO_4] = 0,5 M$	43
9.	Variación de $[H_2SO_4]$ en el tiempo = $0,5M$	43
10.	Disolución de sulfuros de Fe con $[H_2SO_4] = 1M$	45
11.	Disolución de sulfuros de Cu con $[H_2SO_4] = 1M$	46
12.	Disolución de sulfuros de Zn con $[H_2SO_4] = 1M$	46
13.	Variación de $[H_2O_2]$ en el tiempo con $[H_2SO_4] = 1 M$	47
14.	Variación de $[H_2SO_4]$ en el tiempo = $1M$	48
15.	Disolución de sulfuros de Fe con $[H_2SO_4] = 1,5M$	49
16.	Disolución de sulfuros de Cu con $[H_2SO_4] = 1,5M$	49
17.	Disolución de sulfuros de Zn con $[H_2SO_4] = 1,5M$	50
18.	Variación de $[H_2O_2]$ en el tiempo con $[H_2SO_4] = 1,5 M$	51
19.	Variación de $[H_2SO_4]$ en el tiempo = $1,5M$	51
20.	Disolución de sulfuros de Fe con $[H_2O_2] = 0,5 M$	53
21.	Disolución de sulfuros de Cu con $[H_2O_2] = 0,5 M$	53
22.	Disolución de sulfuros de Zn con $[H_2O_2] = 0,5 M$	54
23.	Disolución de sulfuros de Fe con $[H_2O_2] = 1 M$	55
24.	Disolución de sulfuros de Cu con $[H_2O_2] = 1 M$	55
25.	Disolución de sulfuros de Zn con $[H_2O_2] = 1 M$	56
26.	Disolución de sulfuros de Fe con $[H_2O_2] = 2 M$	57
27.	Disolución de sulfuros de Cu con $[H_2O_2] = 2 M$	57
28.	Disolución de sulfuros de Zn con $[H_2O_2] = 2 M$	58
29.	Disolución de sulfuros de Fe con $[H_2O_2] = 3 M$	59
30.	Disolución de sulfuros de Cu con $[H_2O_2] = 3 M$	59
31.	Disolución de sulfuros de Zn con $[H_2O_2] = 3 M$	60
32.	Disolución de sulfuros de Fe con $[H_2O_2] = 3 M$ y $[H_2SO_4] = 1 M$	61
33.	Disolución de sulfuros de Cu con $[H_2O_2] = 3 M$ y $[H_2SO_4] = 1 M$	62
34.	Disolución de sulfuros de Zn con $[H_2O_2] = 3 M$ y $[H_2SO_4] = 1 M$	62

35.	Variación de $[H_2O_2]$ en el tiempo con $[H_2SO_4] = 1\text{ M}$ variando la concentración de etilenglicol.....	64
36.	Disolución de sulfuros de Fe con $[H_2O_2] = 3\text{ M}$ y $[C_2H_6O_2] = 1\text{ M}$	65
37.	Disolución de sulfuros de Cu con $[H_2O_2] = 3\text{ M}$ y $[C_2H_6O_2] = 1\text{ M}$	65
38.	Disolución de sulfuros de Zn con $[H_2O_2] = 3\text{ M}$ y $[C_2H_6O_2] = 1\text{ M}$	66
39.	Variación de $[H_2O_2]$ en el tiempo con $[C_2H_6O_2] = 1\text{ M}$ variando la concentración de ácido sulfúrico	67
40.	Medio reactivo en proceso de ebullición.....	68
41.	Disolución de sulfuros de Fe con $[H_2SO_4] = 0,25\text{ M}$ añadiendo 1 mol de $[H_2O_2]$ cada 20 minutos	69
42.	Disolución de sulfuros de Cu con $[H_2SO_4] = 0,25\text{ M}$ añadiendo 1 mol de $[H_2O_2]$ cada 20 minutos	70
43.	Disolución de sulfuros de Zn con $[H_2SO_4] = 0,25\text{ M}$ añadiendo 1 mol de $[H_2O_2]$ cada 20 minutos	70
44.	$[H_2O_2]$ con $[H_2SO_4] = 0,5\text{ M}$ y añadiendo 1 mol de H_2O_2 cada 20 minutos	72
45.	Disolución de sulfuros de Fe con $[H_2SO_4] = 0,5\text{ M}$ añadiendo 0,5 mol de H_2O_2 para mantener $[H_2O_2] = 1\text{ M}$	73
46.	Disolución de sulfuros de Cu con $[H_2SO_4] = 0,5\text{ M}$ añadiendo 0,5 mol de H_2O_2 para mantener $[H_2O_2] = 1\text{ M}$	73
47.	Disolución de sulfuros de Zn con $[H_2SO_4] = 0,5\text{ M}$ añadiendo 0,5 mol de H_2O_2 para mantener $[H_2O_2] = 1\text{ M}$	74
48.	$[H_2O_2]$ con $[H_2SO_4] = 0,5\text{ M}$ añadiendo 0,5 mol de H_2O_2 cuando $[H_2O_2] = 0,5\text{ M}$	75
49.	Cantidad global de metales en solución para el experimento final.	76

LISTA DE ECUACIONES

1.	Reacción de oxidación de pirita.....	24
2.	Reacción de reducción de peróxido de hidrógeno.....	24
3.	Reacción redox global de la pirita.....	24
4.	Reacción de oxidación de azufre elemental	25
5.	Reacción redox global del azufre elemental	25
6.	Reacción global de lixiviación de la pirita	25
7.	Reacción de oxidación de la calcopirita.....	26
8.	Reacción redox global de la calcopirita	26
9.	Reacción global de lixiviación de la calcopirita	26
10.	Reacción de oxidación de la esfalerita	26
11.	Reacción redox global de la esfalerita	26
12.	Reacción global de lixiviación de la esfalerita.....	27
13.	Reacción de neutralización de peróxido de hidrógeno	34
14.	Reacción de neutralización del ácido sulfúrico	34

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La necesidad de diversificación de la economía ecuatoriana, el incremento de los precios de los metales, y el gran potencial mineral del territorio ecuatoriano justifican un mayor estudio de los yacimientos de metales valiosos presentes en el Ecuador (Mancheno y Muñoz, 2009). Un yacimiento es aquel lugar en el cual la calidad y cantidad de los minerales presentes justifica un mayor estudio, que tiene por objetivo definir la cantidad, calidad, profundidad y dimensión del yacimiento con el fin de desarrollar las actividades mineras para que la explotación del mineral sea económicamente rentable (Morral, 1985).

La mayoría de los elementos químicos naturales, incluso los menos abundantes, se encuentran en la corteza terrestre en cantidades considerables. Sin embargo, para que sean extraíbles se necesitan concentraciones que aparecen de manera excepcional. Algunos procesos geológicos internos como terremotos, movimientos tectónicos y externos como erupciones volcánicas e inundaciones pueden producir localmente concentraciones económicamente importantes de materiales valiosos. (Hagel, 1994.)

Una mena se define como una mezcla de minerales, de los que se puede extraer con provecho uno o más elementos. Un mineral se define como una sustancia natural,

homogénea, de origen inorgánico, de composición química establecida. Estas sustancias inorgánicas poseen una disposición ordenada de átomos de los elementos que están compuestos; tienen gran importancia por sus múltiples aplicaciones en los diversos campos de la actividad humana. La industria moderna depende directa o indirectamente de los minerales (Morral, 1985). Algunos se utilizan tal como se los encuentra en la naturaleza, como azufre, sal de mesa, entre otros. Mientras que, otros minerales deben ser sometidos a diversos procesos de concentración y extracción para poder utilizarlos en las industrias tal como hierro, cobre, aluminio, estaño, oro y plata. Los metales son considerados la base tecnológica de la civilización, y éstos se extraen casi exclusivamente de los minerales. La ganga, se define como el material sin valor comercial que acompaña al mineral valioso. Ésta está constituida generalmente por óxidos, carbonatos, silicatos o calizas, y se debe separar todo lo posible del mineral mediante procesos llamados de concentración, que consisten en métodos para eliminar progresivamente material de ganga para tener cada vez un material más rico en mineral hasta un proceso final de extracción (Duyvesteyn, 2009).

Solo pocos metales se encuentran nativos en las menas, entre los más valiosos y con una abundancia relativa tal que se puedan extraer industrialmente, se tiene: oro, cobre, plata, platino, mercurio, bismuto, estaño, entre otros. En la gran mayoría de los casos, estos metales se encuentran en las menas en combinaciones químicas de gran estabilidad, por lo que se torna necesario realizar tratamientos físicos y químicos para poder liberarlos y aislarlos para su utilización (Morral, 1985).

En general la explotación minera de un yacimiento consiste principalmente de tres etapas antes del tratamiento final de extracción del mineral. La primera etapa es la de explotación propiamente dicha del yacimiento, se extrae mediante excavación o dinamitado el material directamente de la mina. La segunda etapa es la de reducción de tamaño, la misma que normalmente se produce en la planta de procesamiento final, aquí se disminuye el tamaño de partícula del material con tres finalidades principales: eliminar directamente el material de ganga que se pueda clasificar por simple inspección, reducir y homogeneizar el tamaño de las partículas que ingresan al proceso hasta un tamaño más apropiado para los procesos subsiguientes, y exponer el mineral deseado para facilitar el ataque químico o físico de manera que se libere el mineral con mayor facilidad (Duyvesteyn, 2009).

Después del proceso de reducción de tamaño se obtiene un concentrado con una mayor ley (contenido de mineral valioso / contenido de mena) que necesita ser procesada mediante varios métodos. Ésta es la parte crítica del proceso de extracción ya que aquí se obtiene el mineral en bruto que luego se refina para finalmente poder salir al mercado para su venta. Los procesos que se utilizan para realizar estas separaciones finales de mineral se mantienen con gran recelo en las diferentes patentes que poseen las empresas metalúrgicas, sin embargo, se pueden conceptualizar principalmente dos métodos de concentración final de mineral: procesos pirometalúrgicos y procesos hidrometalúrgicos (Duyvesteyn, 2009).

Los procesos pirometalúrgicos son aquellos que requieren de una temperatura muy elevada para extraer los metales de sus matrices minerales. Entre los principales

procesos pirometalúrgicos tenemos los procesos de calcinación, tostación, fusión y volatilización. (Duyvesteyn, 2009)

La hidrometalurgia comprende el conjunto de procesos de lixiviación y precipitación por medio de electrólisis, donde los procesos electroquímicos son precedidos por los procesos hidrometalúrgicos. Hay tres principales etapas de los procesos hidrometalúrgicos: (i) disolución del componente deseado presente en la fase sólida, (ii) concentración y/o purificación de la solución obtenida, y (iii) precipitación del metal deseado o sus compuestos.

Los reactivos químicos empleados (agentes lixiviantes) deben reunir dos propiedades fundamentales para poder usarse, por ejemplo: no deben ser muy costosos y deben ser selectivos para disolver determinados compuestos. Los procesos de lixiviación consisten en disolver los metales valiosos de una mena o concentrado hacia una solución acuosa de la que se puede recuperar con mayor facilidad el metal deseado (Duyvesteyn, 2009).

El agente lixivante mayormente utilizado en el Ecuador es el cianuro sódico, usado para disolver oro y plata de sus minerales portadores, los cuales, generalmente contienen una gran cantidad de sulfuros metálicos. Después de un tratamiento inicial de cianuración aún quedan remanentes de los metales valiosos encapsulados dentro de la ganga, por esto es necesario un tratamiento químico posterior para des encapsular el oro, cobre, plata, platino, mercurio, bismuto, estaño, entre otros que puedan quedar por extraer. Este tratamiento consiste en disolver el material que los

encapsula, en el caso del material de mina que se encuentra en las minas del Ecuador, se encuentra en gran abundancia los sulfuros de hierro, cobre y cinc.

La cianuración del oro consiste en disolver el oro sólido mediante un sistema complejo de reacciones entre el cianuro de sodio (NaCN) y el oro sólido en la mena. La disolución del oro se produce cuando éste reacciona con el ion cianuro, oxígeno molecular y agua para formar el complejo aurodicianuro, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, peróxido de hidrógeno e iones hidróxido (Mancheno y Muñoz, 2009).

El presente estudio pretende observar la eficiencia de la lixiviación de un material rico en calcopirita, pirita y esfalerita, utilizando como agente oxidante, al peróxido de hidrógeno, teniendo como lixiviante de la reacción una solución de ácido sulfúrico. Se ha estudiado anteriormente el efecto oxidativo del peróxido de hidrógeno en medio ácido pero tomando en cuenta un mineral que solamente estaba compuesto por calcopirita (Mahajan, 2007). En otro estudio se revisa el efecto oxidativo del peróxido de hidrógeno en sulfuros metálicos en presencia de ácido clorhídrico o ácido acético (Aydogan, 2007).

Se ha elegido el peróxido de hidrógeno como agente oxidante debido a varias razones. (i) Su estudio en esta aplicación se encuentra en desarrollo, por lo que genera un importante campo de investigación para avances en el proceso en el futuro; además, (ii) tiene una capacidad oxidativa alta ($E^0 [\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}] = +1,78 \text{ V}$). (iii) Es muy selectivo para los sulfuros estudiados. Y finalmente, al ser un tema de coyuntura global, (iv) es de importancia notar que se trata de una sustancia que al descomponerse genera muy poca o nula contaminación, ya que genera como

productos solamente agua y oxígeno; por lo que el impacto ambiental de los efluentes se reduce al mínimo, el cual es uno de los objetivos de la minería actual.

Al tratarse de una reacción de oxidación entre los sulfuros y el peróxido de hidrógeno se debe tomar en cuenta la necesidad de incluir ligandos que ayuden a la oxidación de sulfuros, MS , a azufre elemental, S^0 y posteriormente iones hidronio para pasar el azufre elemental a sulfatos solubles, MSO_4 , como componentes esenciales en la reacción, los cuales en este caso, serán donados por el medio. Se propone el ácido sulfúrico debido a que (i) es un producto de que cumple ambas condiciones y (ii) evita que haya competencia con otras sales no solubles. Se evaluará el impacto de la concentración de ácido sulfúrico en la reacción de disolución.

El objetivo principal de esta investigación es evaluar cualitativamente y cuantitativamente la efectividad del peróxido de hidrógeno para la disolución de sulfuros metálicos, específicamente sulfuros de hierro (pirita), sulfuros de cobre (calcopirita) y sulfuros de cinc (esfalerita); para sentar las bases de un posterior desarrollo e implementación a escala industrial.

Pruebas a nivel de laboratorio y a nivel industrial han demostrado que la oxidación de sulfuros metálicos en presencia de un lixivante adecuado generan S^0 , que se deposita sobre las partículas de mineral, lo que produce un efecto de pasivación sobre las reacciones de lixiviación e inclusive reduce la velocidad de oxidación del azufre elemental a SO_4^{2-} . Estudios realizados por Maharan et al. (2007) han demostrado la efectividad del etilenglicol como agente dispersante del azufre elemental producido en estos procesos de lixiviación de sulfuros.

1.1 Objetivos Generales.

El principal objetivo de este proyecto de tesis es estudiar la lixiviación de sulfuros metálicos mediante la oxidación con peróxido de hidrógeno en medio de ácido sulfúrico como agente lixivante.

1.2 Objetivos Específicos.

Observar los efectos de la variación de las concentraciones tanto de peróxido de hidrógeno como de ácido sulfúrico, utilizadas en las reacciones de disolución de sulfuros.

Observar el efecto del etilenglicol como agente dispersante de azufre elemental que se forma en la superficie de las partículas de sulfuros metálicos.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Definiciones.

La lixiviación es el proceso en el cual se produce la disolución de una sustancia que se encuentra en fase sólida, y ésta pasa a una fase líquida. La lixiviación se utiliza con el propósito de recuperar metales o especies a partir de un mineral determinado (Mancheno y Muñoz, 2009). La utilización de un proceso de lixiviación a escala industrial se ve determinada por: el grado de disolución, la selectividad de la disolución y el costo de los lixiviantes (Duyvesteyn, 2009).

En cualquier proceso de lixiviación son importantes tres factores principales: (i) asegurar el contacto entre el agente disolvente y el material que se ha de lixiviar para permitir la disolución efectiva del sulfuro metálico, esto se logra mediante procesos de agitación; (ii) obtener un tamaño de partícula mínimo para aumentar el área superficial del material y el área de contacto del mismo con el agente lixivante; (iii) escoger un agente lixivante que sea selectivo con el material que se va a lixiviar.

Existe una serie de variables que influyen decisivamente en la elección del lixivante apropiado para cada operación, como: (i) la naturaleza de la mena o del material que hay que disolver, (ii) las posibilidades de regeneración de agente lixivante, (iii) el

precio, (iv) su acción corrosiva y (v) las condiciones operacionales, tales como la temperatura, el tiempo de contacto, la concentración y el pH.

Los agentes lixiviantes más utilizados son varios, el agua se utiliza para las disoluciones de algunas sales solubles (sulfato férrico, carbonato sódico, cloruro sódico, cianuro sódico, sulfato sódico, tiosulfato sódico, entre otros), agua de cloro, ácidos (sulfúrico, clorhídrico y nítrico) y bases (hidróxidos sódico y amónico) (Morral, 1985).

El agua se utiliza principalmente como el medio de disolución de muchas soluciones, pues en la naturaleza los minerales solubles en agua son relativamente escasos. En la práctica industrial, este agente se emplea para disolver el sulfato de cinc y las cenizas de las piritas previamente calcinadas (Morral, 1985).

2.2 Fundamentos Químicos.

En estudios anteriores se ha propuesto como alternativa la utilización de peróxido de hidrógeno como agente oxidante. (Antonijevic, 2004) (Mahajan, 2007) (Aydogan, 2007) (Pemsler, 1975). Antonijevic et al. concluyeron que la oxidación de la pirita se ve acelerada considerablemente por la concentración de peróxido de hidrógeno y que la reacción sigue un modelo de reacción de primer orden con respecto a la concentración de peróxido de hidrógeno. Mahajan et al. incluyeron en la lixiviación de la calcopirita el etilenglicol con la conclusión de que éste reduce la velocidad de disociación del peróxido de hidrógeno manteniéndolo por más tiempo en el medio reactivo, lo que finalmente incrementa la tasa de oxidación de la pirita. Finalmente Aydogan et al. utilizaron peróxido de hidrógeno en presencia de ácido acético para la

lixiviación de la galena concluyendo que la tasa de disociación de la galena se incrementa con el aumento de la concentración de ácido acético y de peróxido de hidrógeno obteniendo un orden de reacción de 0,79 con respecto al peróxido y de 0,31 con respecto al ácido acético.

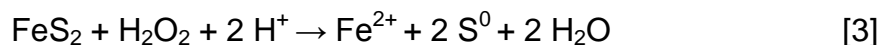
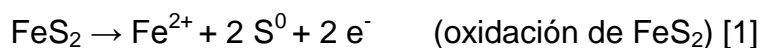
En base a estos estudios preliminares se realiza el siguiente proyecto en el que se desea disociar un mineral concentrado que contiene pirita (FeS_2), calcopirita (CuFeS_2) y esfalerita (ZnS).

Como se nota en este caso la muestra que se va a procesar está constituida principalmente por material sulfurado refractario por lo que es necesaria una reacción de oxidación para transformar los sulfuros no solubles a azufre elemental, y posteriormente éste a sulfatos solubles, los cuales permiten la solubilización de los metales asociados a los mismos y su posterior aprovechamiento.

El sistema de reacción global para cada sulfuro metálico se describe a continuación en una serie de reacciones Redox:

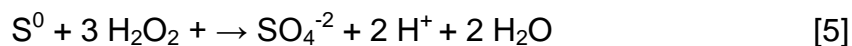
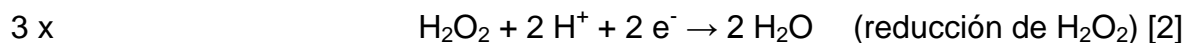
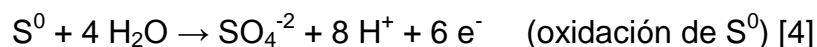
Para la pirita (FeS_2) se tiene el siguiente sistema de reacciones:

Oxidación del azufre en la pirita:

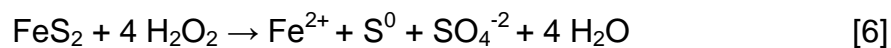
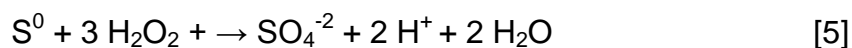
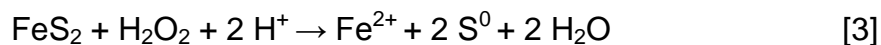


Como se puede observar en las ecuaciones anteriores el azufre se oxida de S_2^{-2} a S^0 en la ecuación [1] y el oxígeno del peróxido se reduce de O_2^{-2} a O^{-2} [2] dando como resultado la ecuación [3].

Pero el S^0 posteriormente se oxida a SO_4^{-2} como se muestra en las ecuaciones [4] y [5] a continuación.



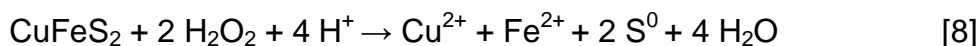
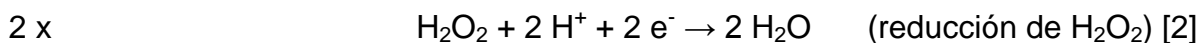
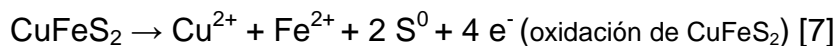
Finalmente, para obtener la reacción global de la pirita, se suman las reacciones [3] y [5] para obtener la reacción [6] a continuación.



Como se observa en la reacción [6] se forman como producto de la lixiviación de la pirita S^0 y SO_4^{-2} junto con Fe^{2+} .

Para la calcopirita ($CuFeS_2$) el sistema de reacción es muy similar al anterior.

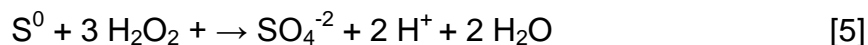
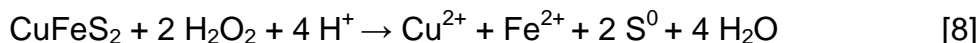
Oxidación del azufre en la pirita:



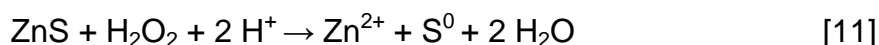
De manera análoga a la reacción [1], en la reacción [7] se puede observar la oxidación del azufre de la calcopirita. Mientras que, la reacción [8] es el resultado de la oxidación [7] y la reducción [2] mencionada anteriormente.

Al igual que en la pirita el S^0 se oxida a SO_4^{-2} como se muestra en las ecuaciones [4] y [5] citadas anteriormente.

Como resultado final se tiene la reacción [9] que combina las reacciones [8] y [5].

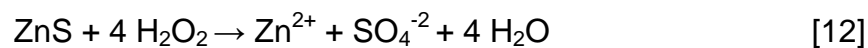
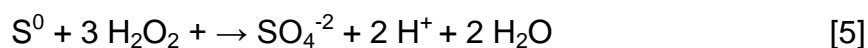
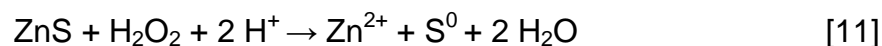


Para la esfalerita (ZnS) el caso es muy similar a los casos anteriores como se muestra en las ecuaciones [10] y [11].



Igualmente el S^0 se oxida a SO_4^{-2} como se muestra en las ecuaciones [4] y [5] citadas anteriormente.

La reacción global de la esfalerita se observa en la reacción [12].



Por otro lado, en base al estudio presentado en 2007 por Mahajan et al. Se realizaron experimentos añadiendo etilenglicol al sistema con la premisa de que este reactivo mejoraría el desempeño de la reacción de disolución de la calcopirita. Concluyendo que la presencia de etilenglicol en el sistema desacelera la descomposición del peróxido de hidrógeno y, al estar el peróxido más tiempo en el medio reactivo, la tasa de lixiviación del cobre en la calcopirita se incrementa. Se adaptó la idea propuesta y se la aplicará a dos experimentos de este proyecto.

El estudio citado anteriormente se realizó en base a que el azufre elemental se va acumulando en la superficie de las partículas, lo cual disminuye el área de contacto entre el agente lixivante y los sulfuros, que finalmente produce un efecto de pasivación en la reacción (Mahajan, 2007).

Al añadir etilenglicol en el sistema se espera que el mismo actúe dispersando el azufre elemental y de esta manera aumente el rendimiento de la reacción de disociación de los sulfuros. El experimento propuesto por estos autores se extendió a

realizar las pruebas analizando también los porcentajes de disolución de pirita y de esfalerita. En ese estudio no se especifica bajo qué modelo de reacción reacciona el etilenglicol pero se concluye que éste desacelera la descomposición del peróxido de hidrogeno manteniéndolo en la solución por más tiempo por lo que produce mejores resultados al disolver la calcopirita.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 Materiales Empleados.

Los materiales que fueron necesarios para este proyecto de investigación se pueden resumir en tres categorías: (i) equipos, (ii) accesorios y (iii) reactivos.

3.1.1 Equipos.

Para el montaje y operación del experimento se requieren materiales mecánicos, los elementos necesarios para este estudio de investigación consisten en un equipo de agitación, luego del estudio de varios diseños se escogió utilizar un taladro vertical de mesa con regulación de velocidades que se operó a aproximadamente 700 rpm (mínima velocidad); un elemento de agitación, teniendo las medidas del acople del equipo de agitación se diseñó y fabricó un agitador hecho a la medida de acero inoxidable. Se utilizó este material ya que el medio de reacción es muy corrosivo (ácido sulfúrico); y para el reactor, se utilizó un vaso de precipitación de 4 L de vidrio templado de laboratorio que se colocó en la mesa del equipo. El reactor se muestra en las Figuras 1 y 2.



Figura 1. Reactor utilizado en el proyecto



Figura 2. Agitación del medio reactivo

3.1.2 Accesorios.

Para el proceso de experimentación y análisis se requieren ciertos accesorios de laboratorio, para el análisis de las muestras se utilizó un equipo de absorción atómica junto con las respectivas lámparas catódicas para los diferentes metales analizados.

Para los procedimientos complementarios se utilizó material básico de laboratorio como pipetas de 5ml, 10ml, 25ml; buretas de 25ml; termómetro; cronómetro; balanza; balones aforados de 100ml; picetas; botellas de muestreo de 250 ml; espátulas; vasos de precipitación de 500 ml; agitador magnético; material de etiquetado; embudos; papel filtro de 5 micras; equipo de absorción atómica; lámpara de cátodo hueco de hierro; lámpara de cátodo hueco de cobre; lámpara de cátodo hueco de cinc y un chispero; envases para almacenamiento de muestras de 50 ml; entre otros. Algunos de estos elementos se muestran en la Figura 3 a continuación.



Figura 3. Materiales complementarios para la realización del proyecto

3.1.3 Reactivos.

Solución de peróxido de hidrógeno al 50%, se utilizó como agente oxidante. Luego de determinar su concentración en unidades molares mediante titulación con permanganato de potasio, se procedió a realizar las soluciones con las concentraciones necesarias para cada experimento.

Solución de ácido sulfúrico (al 50%), se utilizó como agente lixivante y generador del medio ácido para los experimentos. De igual manera se procedió a obtener la concentración en unidades molares de la sustancia pura para poder determinar los volúmenes necesarios de dilución en cada experimento.

Permanganato de potasio se utilizó como agente titulante del peróxido de hidrógeno. Se usa esta sustancia en una solución con concentración de 0,05 M. Para esto se disuelven ~7,9 g de permanganato de potasio en 1L de agua caliente desmineralizada (para mejorar la disolución).

Hidróxido de Sodio (sólido en escamas), se utilizó como agente titulante de ácido sulfúrico. Se preparó una solución con una concentración de 0,5 M disolviendo ~20 g en 1L de agua desmineralizada.

Azul de bromotimol (al 5%), se utilizó como agente indicador para determinar el punto de neutralización de la titulación ácido-base ya que éste tiene un punto de viraje a alcalino en un pH de 7,6 aproximadamente.

Agua desmineralizada. Se utilizó como agente solvente para todas las soluciones y disoluciones necesarias en el proyecto.

Etilenglicol, se utilizó concentrado diluido a diferentes concentraciones en agua desmineralizada para los dos últimos experimentos.

Metales en fase sólida, se disolvieron en agua regia cantidades conocidas de cobre, hierro y cinc para obtener las soluciones estándar para las respectivas curvas de calibración del análisis de absorción atómica.

3.2 Métodos de Análisis.

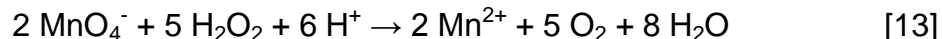
3.2.1 Fundamentos de las reacciones de titulación.

Para un correcto seguimiento de las reacciones implicadas en estos experimentos se torna indispensable tomar muestras periódicas y analizar las concentraciones tanto de peróxido de hidrogeno como de ácido sulfúrico para así monitorear el progreso de las reacciones y el consumo de los reactivos. Para esto se utilizó un método rápido y eficiente como la titulación, que consiste en un proceso de valoración por neutralización que depende de una reacción química entre el analito y el reactivo patrón, el punto de equivalencia química se detecta por medio de un indicador químico o un método experimental.

Para este proyecto de investigación se utilizaron dos reacciones de titulación ya que fue necesario conocer los valores de concentración a través del tiempo de dos componentes.

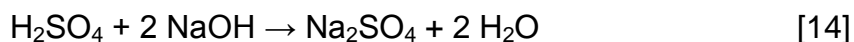
Para obtener la concentración de peróxido de hidrógeno, tanto para el material inicial como para los diluidos ya en los experimentos se realiza una titulación con permanganato de potasio 0,05 M mediante la reacción en la que el permanganato

reacciona con el peróxido de hidrógeno liberando el manganeso en solución, oxígeno y moléculas de agua, tal como se describe en la ecuación 13:



El proceso de titulación consiste en dosificar el permanganato (color púrpura intenso) de manera tal que vaya reaccionando con el peróxido de hidrógeno para formar iones manganeso (incolores) de manera que la solución se mantenga incolora hasta el punto en el que se consumen todas las moléculas de peróxido de hidrógeno y la solución se colorea por el permanganato, lo cual determina el punto final de la reacción, y realizando los cálculos estequiométricos respectivos se obtiene la concentración de peróxido presente en el sistema, cabe recalcar que es importante mantener un exceso de ácido debido a que en medios neutros el manganeso tiende a formar óxidos de color anaranjado que dificultan la visibilidad del punto de viraje por lo que en medio ácido el manganeso se mantiene como ion (sulfato) y es incoloro.

Por otro lado, para obtener la concentración del ácido sulfúrico se realiza una titulación simple ácido-base con indicador de azul de bromo timol, de manera que al añadir varias gotas a la solución ácida ésta se torna amarillenta y al alcanzar un pH neutro la muestra se torna azul. La reacción de neutralización es bastante simple y se resume en la ecuación 14:



Al alcanzarse un pH neutro (~7) el ácido sulfúrico se ha consumido completamente, anotando la cantidad de hidróxido de sodio utilizado y realizando los cálculos necesarios se obtiene las concentraciones de ácido sulfúrico a través del tiempo del experimento.

3.2.2 Fundamentos de absorción atómica.

La determinación de concentraciones mediante absorción atómica solo puede efectuarse en medio gaseoso, es decir, en donde están muy separados entre sí los átomos o iones elementales, como Fe^{2+} , Cu^{2+} , y Zn^{2+} . Por consiguiente, el primer paso en todo procedimiento en la espectroscopia atómica es la atomización, proceso en el que una muestra se volatiliza y descompone de manera que se produzcan átomos e iones en fase gaseosa. La eficacia y reproducibilidad de la etapa de atomización puede influir mucho en la sensibilidad, precisión y exactitud del método (Skoog, 2005).

Para cada metal a analizar se debe utilizar una fuente de energía diferente, son lámparas de cátodo hueco, cada una específica para un metal, luego de instalar la lámpara adecuada se procede a regular la longitud de onda mediante la variación de la inclinación de los instrumentos receptores de la señal y se procede a ingresar los valores de calibración mediante la utilización de soluciones previamente preparadas con concentraciones conocidas del metal a analizar (Skoog, 2005).

3.3 Procedimiento Experimental.

El primer paso fue el de diseñar los experimentos tomando como referencia los rangos de concentraciones a los que se realizaron los estudios previos consultados.

Así se tiene la Tabla 1 en la que se enumeran los experimentos realizados y sus condiciones específicas.

Posteriormente se procedió a analizar las condiciones básicas de operación en las que se llevarán a cabo todos los experimentos que se detallan en la Tabla 2.

Luego de conocerse las condiciones generales de todos los experimentos y las condiciones específicas de cada uno, se procedió a realizarlos siguiendo un modelo estándar para todos los experimentos que se detalla en el Anexo 1.

Tabla 1. Experimentos realizados

Experimento	H₂SO₄ [M]	H₂O₂ [M]	C₂H₄(OH)₂ [M]
1	0,5	0,5	--
2	0,5	1	--
3	0,5	2	--
4	0,5	3	--
5	1	0,5	--
6	1	1	--
7	1	2	--
8	1	3	--
9	1,5	0,5	--
10	1,5	1	--
11	1,5	2	--
12	1,5	3	--
13	1	3	1
14	1	3	2
15	0,5	3	1
16	0,25	3	1
17	0,25	3 (3x1)	--
18	0,5	1 (constante)	--

Tabla 2. Condiciones generales de operación para todos los experimentos

Parámetro	Valor
Temperatura (ambiente)	298 K
Velocidad de agitación	700 rpm
Concentración de permanganato de potasio para titular el Peróxido de Hidrógeno	0,05 M
Concentración de hidróxido de sodio para titular el ácido sulfúrico	0,5 M
Volumen de mezcla reactiva	3 L
Volumen de muestreo	25 mL
Intervalo de muestreo	Variable
Muestra de material analizada en cada experimento	300 g
Concentración del peróxido de hidrógeno de 18,5 volúmenes	~18M
Concentración del ácido sulfúrico al 96%	~7,4M

Al principio del proyecto se realizaron los experimentos con intervalos de 15 minutos y con una duración total de 180 minutos, pero luego de analizar los primeros resultados se notó que las concentraciones varían significativamente solamente durante los primeros 90 minutos por lo que se redujo el intervalo de muestreo a 10 minutos y el tiempo total de experimentación a 90 minutos.

Para poder obtener mediciones de concentración en equipos de absorción atómica es necesario realizar curvas de calibración del equipo con soluciones de concentración conocida, para esto es necesario preparar soluciones estándar con una concentración de 1000 ppm de las cuales se van a realizar las diluciones necesarias para alcanzar los rangos de medición de las muestras. Para esto se disolvió 1000 mg de cada uno de los metales en fase sólida en agua regia y luego se aforó a 1 L hasta generar una disolución con 1000 ppm de cada elemento con

realizaron las diluciones necesarias para generar soluciones con las concentraciones descritas en la Tabla 3.

En el medio reactivo la concentración de peróxido de hidrógeno y de ácido sulfúrico son muy altas como para medirlas directamente, además al tomar muestras de solamente 25 ml, medida tomada para no alterar las concentraciones de la mezcla reactiva, no se puede realizar una titulación en un volumen tan pequeño, por lo que es necesario realizar procedimiento de dilución detallado en el Anexo 2 para poder realizar las titulaciones correctamente.

Finalmente para obtener las concentraciones de los metales en solución a ser analizados en el equipo de absorción atómica se detalla en el Anexo 3.

Tabla 3. Estándares de calibración de absorción atómica

	Metales		
	Hierro	Cobre	Cinc
Estándares (ppm)	5	0,2	0,1
	4	0,4	0,2
	3	0,6	0,3
	2	0,8	0,4
	1	1	0,5

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 Composición del mineral.

Como referencia se procedió a generar los valores estándar contra los cuales se van a comparar los resultados en los experimentos siguientes, para esto se procedió a disolver una muestra de 0,2 g de mineral en agua regia y posteriormente filtrar la solución para retirar toda la sílice no disuelta y cuantificar la cantidad de metales en solución mediante espectrofotometría de absorción atómica. Se obtuvieron los siguientes resultados reflejados en la Figura 4 en la que podemos observar que la mayor cantidad del mineral está conformado por pirita (64,47%), seguido por sílice no disuelta (32,89%) y muy por debajo de estos valores se encuentra la esfalerita (1,10%), calcopirita (0,93%) y galena (0,61%).

4.2 Efecto de la variación de la concentración de peróxido de hidrógeno manteniendo constante la concentración de ácido sulfúrico.

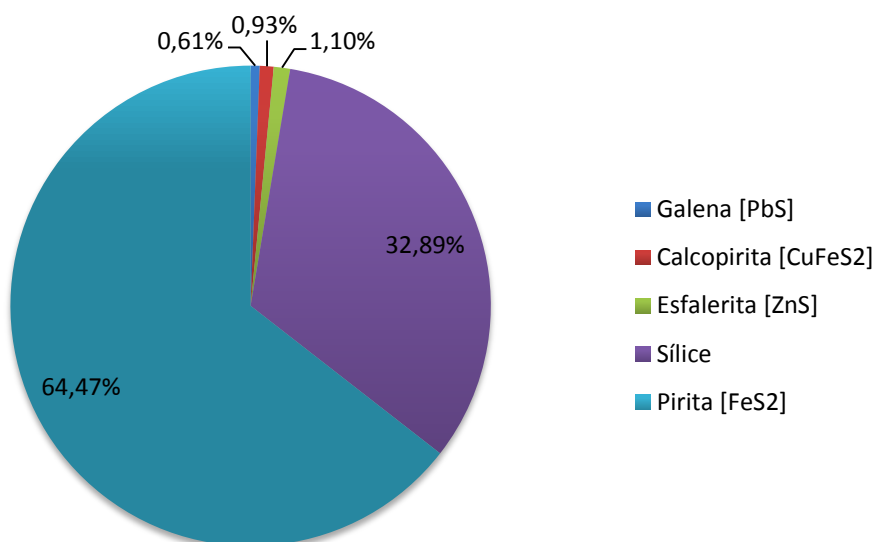


Figura 4. Composición de la muestra del mineral analizado

4.2.1 Concentración de ácido sulfúrico (0,5 M).

Se van a analizar 5 parámetros para cada set de experimentos, éstos son: (i) Porcentaje de disolución de sulfuros de hierro en el tiempo; (ii) Porcentaje de disolución de sulfuros de cobre en el tiempo, (iii) Porcentaje de disolución de sulfuros de cinc en el tiempo; (iv) Consumo de peróxido de hidrógeno en el tiempo; (v) Consumo de ácido sulfúrico en el tiempo.

Así, tabulando la información recolectada en gráficos para el porcentaje de disolución de sulfuros metálicos se tienen las Figuras 5, 6 y 7:

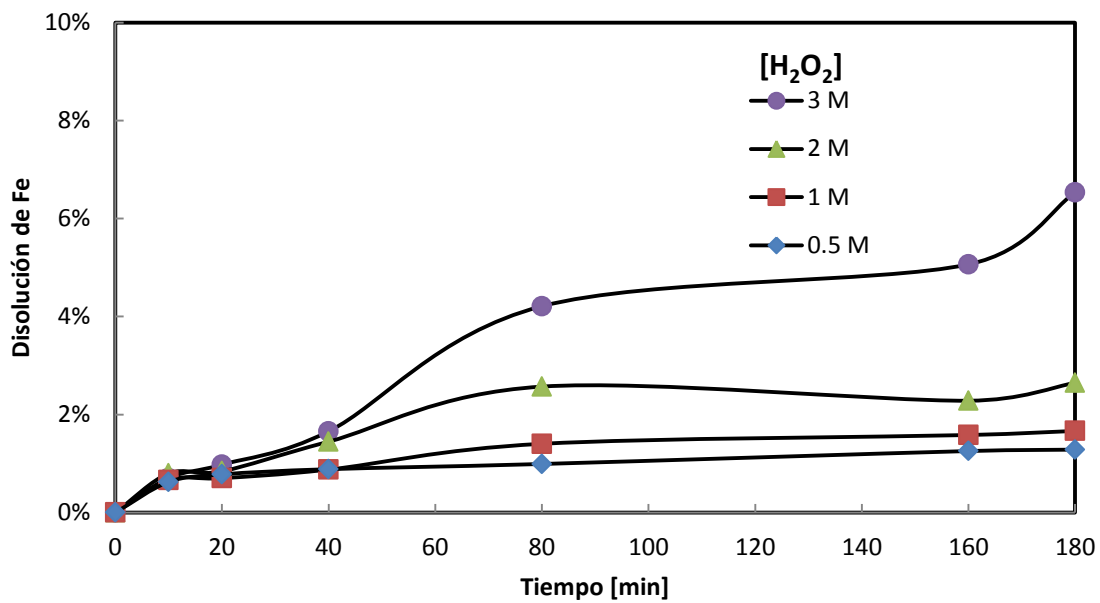


Figura 5. Disolución de sulfuros de Fe con $[H_2SO_4] = 0,5 M$

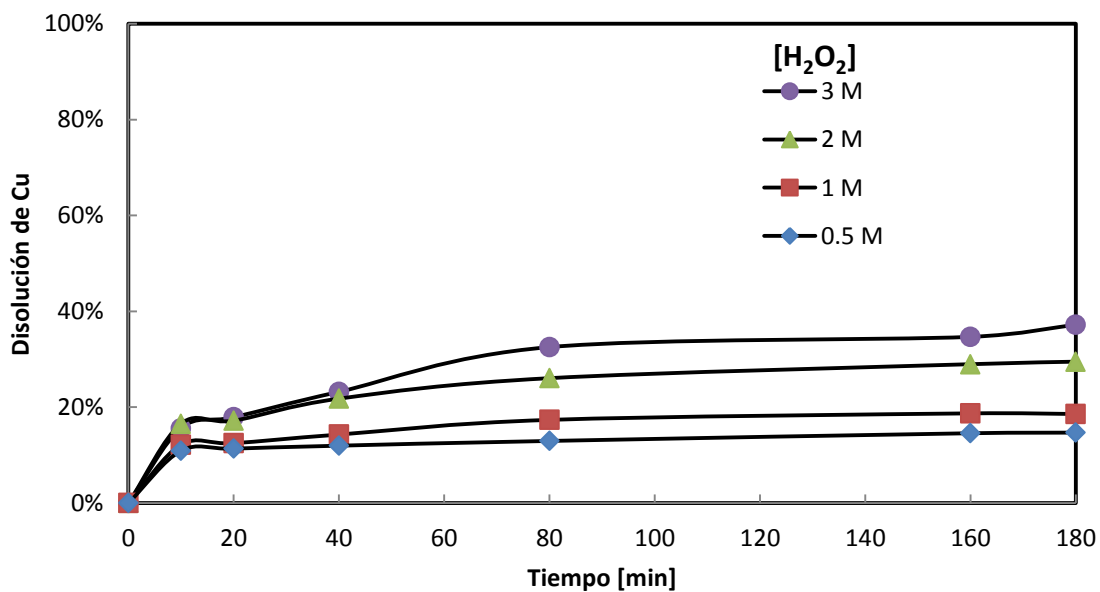


Figura 6. Disolución de sulfuros de Cu con $[H_2SO_4] = 0,5 M$

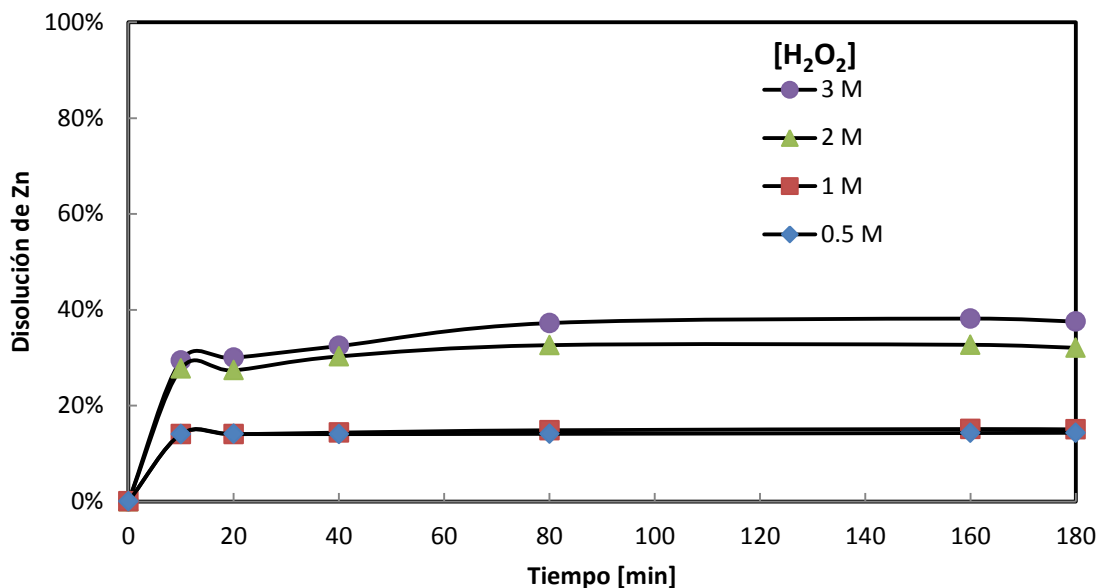


Figura 7. Disolución de sulfuros de Zn con $[H_2SO_4] = 0,5 M$

Como se puede observar en las 3 Figuras anteriores, la concentración de peróxido de hidrógeno influye positivamente en el porcentaje de disolución de hierro, cobre y cinc, en los tres casos la mayor disolución se alcanza con una concentración de peróxido de hidrógeno de 3 M. Para el hierro se alcanza un máximo de 6,53%; para el cobre un 37% y para el cinc un máximo de 38%, todos con la concentración más alta de peróxido de hidrógeno.

De igual manera se puede observar que durante los primeros 10 minutos de operación es cuando se produce la mayor disolución y es prácticamente igual a todas las concentraciones estudiadas.

A continuación se tienen las Figuras 8 y 9 de concentración versus tiempo para los reactivos analizados en este experimento, peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico:

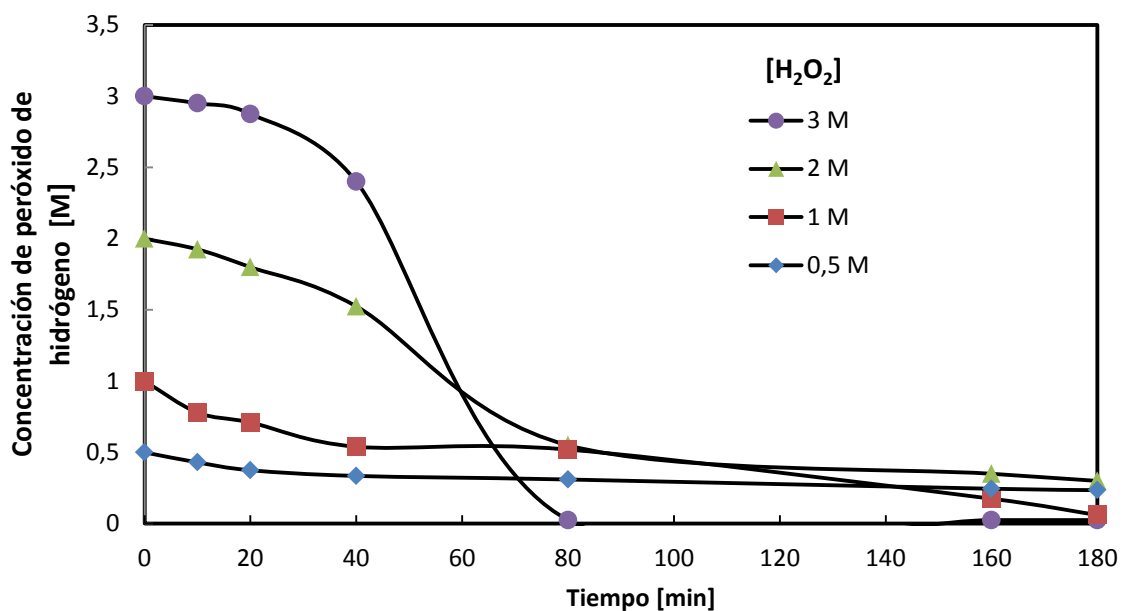


Figura 8. Variación de $[H_2O_2]$ en el tiempo con $[H_2SO_4] = 0,5 M$

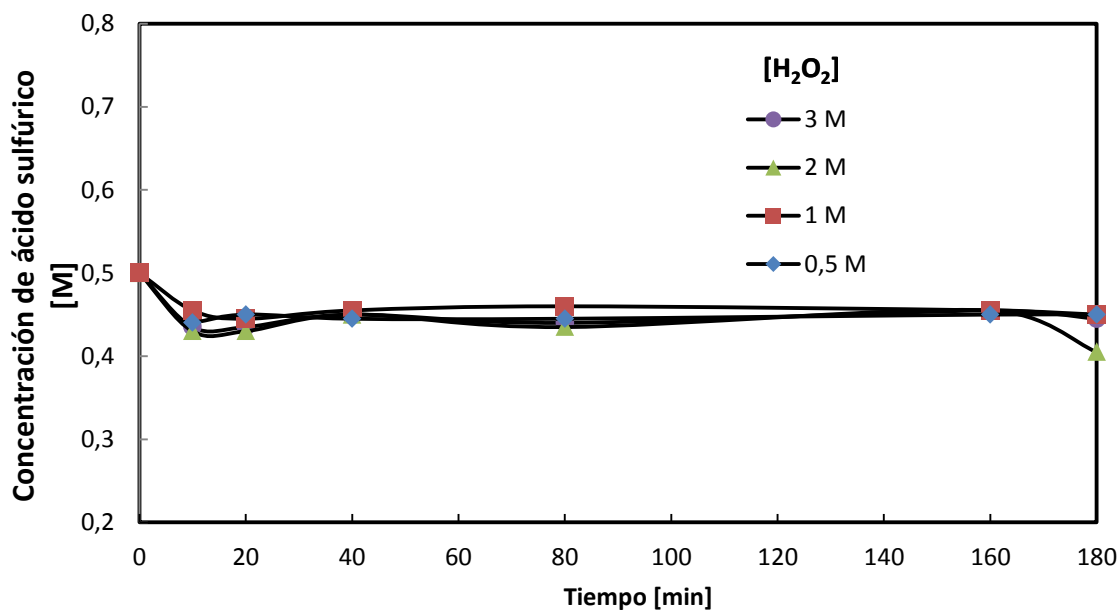


Figura 9. Variación de $[H_2SO_4]$ en el tiempo = 0,5M

Como se puede extraer de las Figuras de concentración versus tiempo (Figuras 8 y 9), la concentración de peróxido de hidrógeno decae rápidamente, sobre todo cuando la concentración inicial del mismo aumenta, como se puede ver decae casi

en su totalidad a los 80 minutos para una concentración inicial de 3 M, esto se debe a que al ser mayor la concentración al inicio se genera calor, lo que acelera aún más la reacción de tal manera que al finalizar la reacción se ha consumido todo el peróxido de hidrógeno presente al inicio; algo similar ocurre para una concentración de 2 M, ésta decae en un 75% aproximadamente.

Sin embargo, para los casos de menor concentración 1 M y 0,5 M ocurre algo diferente, en el primer caso la concentración de H_2O_2 decae solamente hasta la mitad, y para el segundo caso, ésta prácticamente se mantiene constante. Se puede concluir que mientras más alta es la concentración inicial la reacción se llevará a cabo a mayor velocidad por lo que alcanzará una disolución más rápida de los sulfuros pero que después de consumido todo el peróxido de hidrógeno, ésta se detendrá completamente. Mientras que, para concentraciones bajas la reacción continuará lentamente hasta consumirse todo el peróxido de hidrógeno, que en este caso se demuestra que tomaría más de 180 minutos.

En cuanto al ácido sulfúrico se puede notar que al principio ocurre una pequeña disminución en la concentración, lo que se debe a que el ácido sulfúrico actúa activamente en la disolución de los óxidos de cinc presentes en la muestra. De igual manera al ser los iones hidronio parte de las reacciones principales de disolución se reduce ligeramente la concentración global de ácido sulfúrico.

Otra conclusión importante que se puede obtener de las Figuras 5, 6 y 7 es la que denota que la disolución se alcanza en promedio durante los primeros 90 minutos, esto es el tiempo que se tomará para los siguientes experimentos ya que no se notan

cambios relevantes en las concentraciones de todos los componentes de estos experimentos para tiempos mayores a 90 minutos.

4.2.2 Concentración de ácido sulfúrico (1 M).

Analizando los mismos parámetros que en la sección anterior se presentan las siguientes Figuras 10, 11 y 12, todos los experimentos presentados en esta sección se realizaron con una concentración inicial de 1 M de ácido sulfúrico y se varió la concentración de peróxido de hidrógeno.

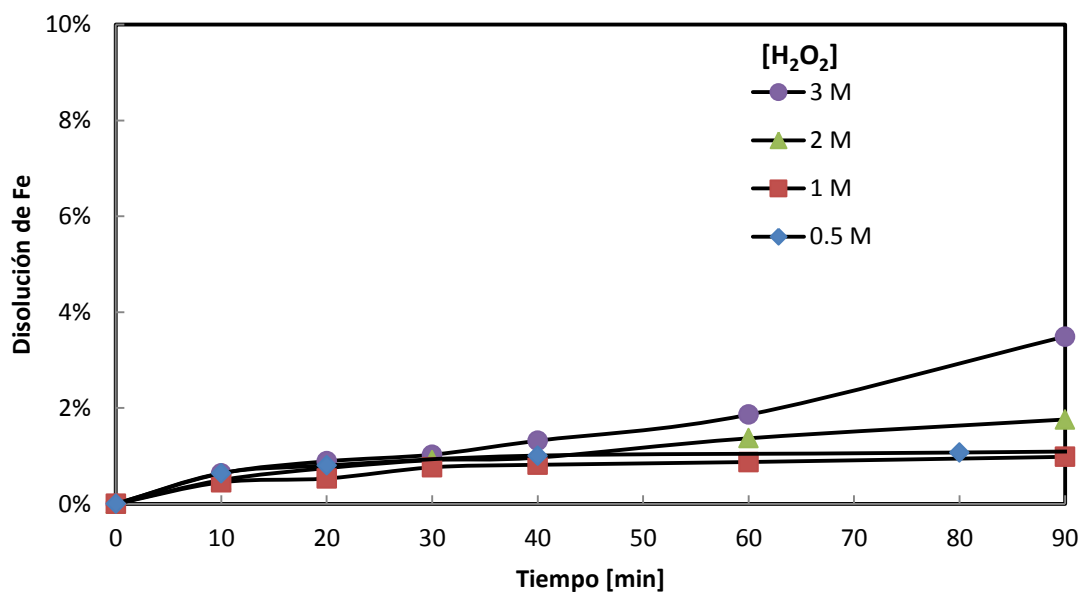


Figura 10. Disolución de sulfuros de Fe con $[H_2SO_4] = 1M$

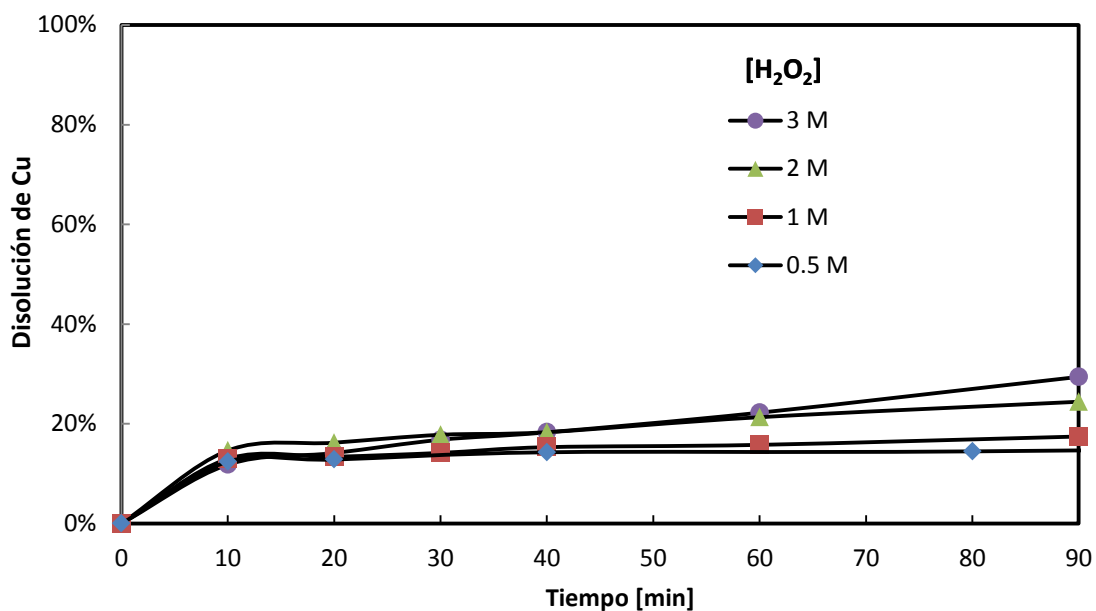


Figura 11. Disolución de sulfuros de Cu con [H₂SO₄] = 1M

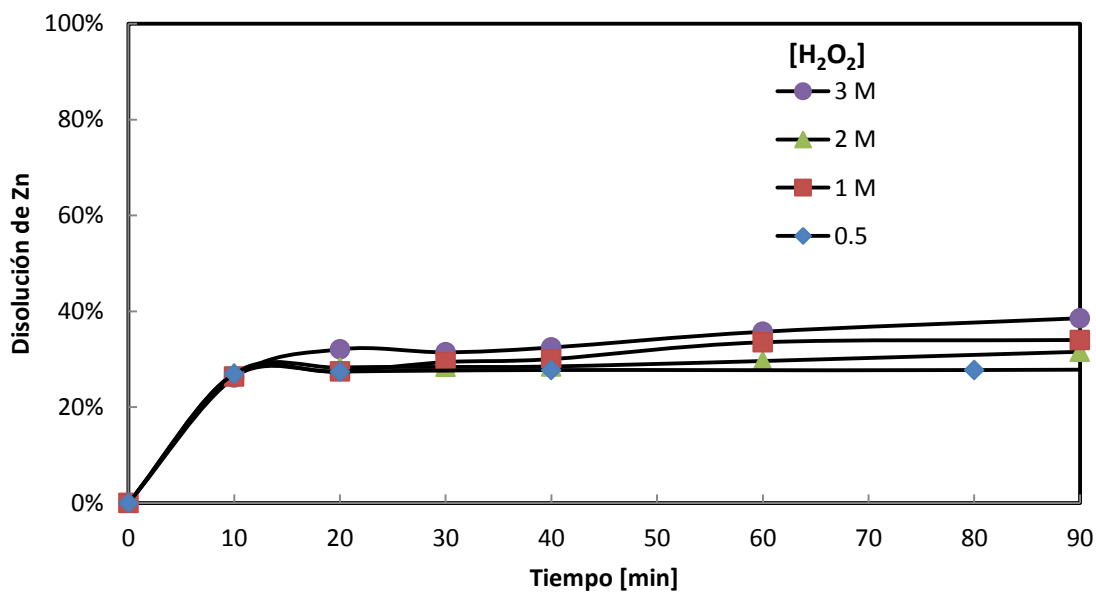


Figura 12. Disolución de sulfuros de Zn con [H₂SO₄] = 1M

Como se puede apreciar en las Figuras 10, 11 y 12; la tendencia de la sección anterior se mantiene, es decir, a mayor concentración inicial de peróxido de hidrógeno, mayor el porcentaje de disolución de los sulfuros metálicos.

Transcurridos 90 minutos del experimento y con una concentración de 3 M de peróxido de hidrógeno (mayor % de disolución de las tres especies), se alcanzó una disolución máxima de 3,49% para el hierro, 29% para el cobre y 39% para el cinc. Comparando estos resultados frente al set anterior de experimentos se tiene que la disolución a 90 minutos de transcurrido el experimento es menor para el hierro (4,21% en el anterior set) y para el cobre (33%) pero mayor para el cinc (37%). La causa de esto puede ser que la existencia de mayor cantidad de moléculas de ácido sulfúrico parece presentar una inhibición en el efecto oxidativo del peróxido de hidrógeno pero favorece la disociación de los óxidos de cinc presentes en la muestra.

En cuanto al consumo de reactivos lixivante y oxidante, se tienen las Figuras 13 y 14:

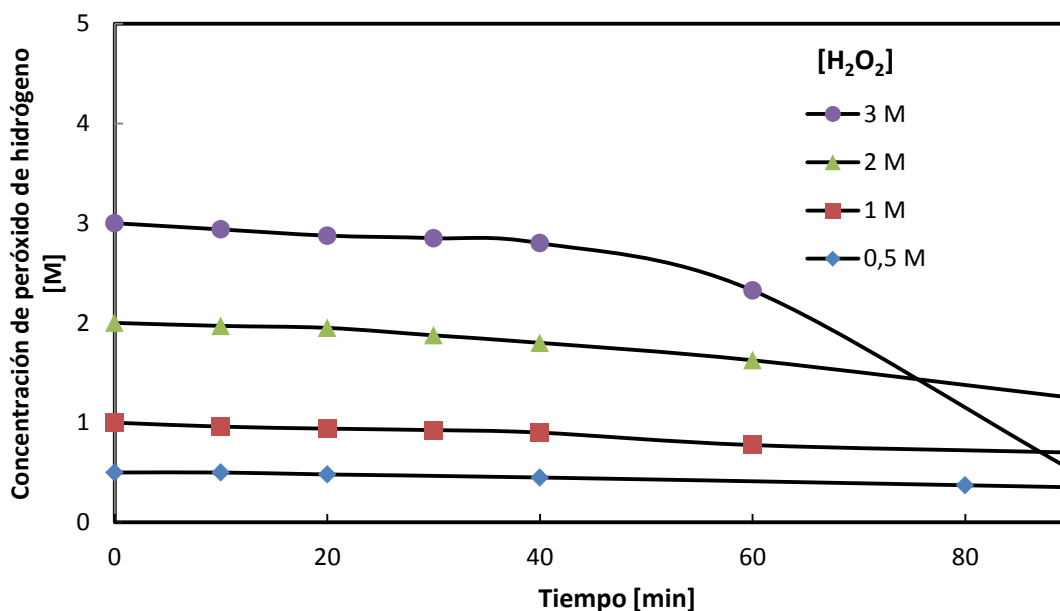


Figura 13. Variación de [H₂O₂] en el tiempo con [H₂SO₄] = 1 M

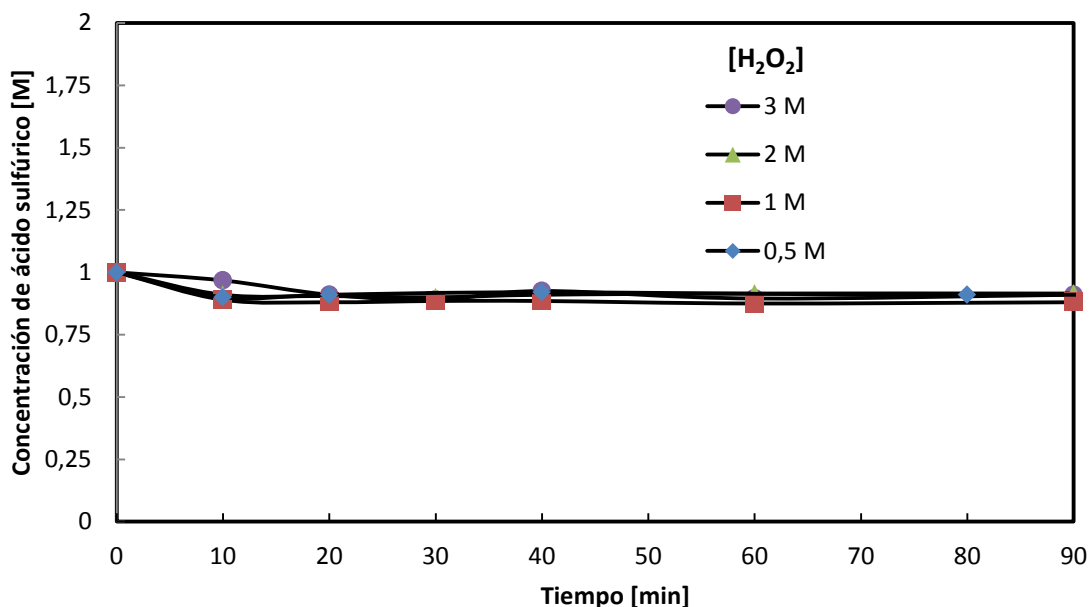


Figura 14. Variación de [H₂SO₄] en el tiempo = 1M

Se puede observar que se mantiene la misma tendencia de la anterior sección en la que se observó que a mayor concentración inicial de peróxido de hidrógeno mayor es el consumo del mismo al final de los experimentos, nuevamente se observa que a bajas concentraciones (0,5 M y 1 M) no se puede notar un consumo muy excesivo del peróxido de hidrógeno y que su concentración disminuye lentamente.

Al igual que en los anteriores experimentos prácticamente no existe consumo de ácido sulfúrico ya que éste actúa solo como medio catalizador de las reacciones de oxidación y reducción. El ligero consumo se debe a su actuación dentro de la reacción de disolución del óxido de cinc.

4.2.3 Concentración de ácido sulfúrico (1,5 M).

Aumentando la concentración de ácido sulfúrico a 1,5 M se tiene las Figuras 15, 16 y 17 de disolución de los sulfuros metálicos:

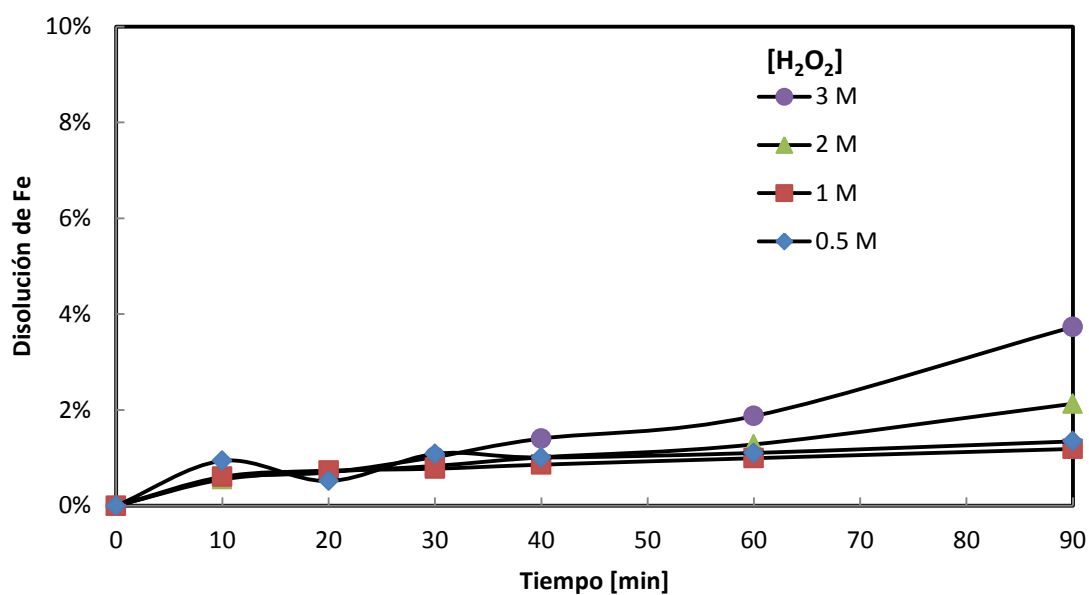


Figura 15. Disolución de sulfuros de Fe con $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,5\text{M}$

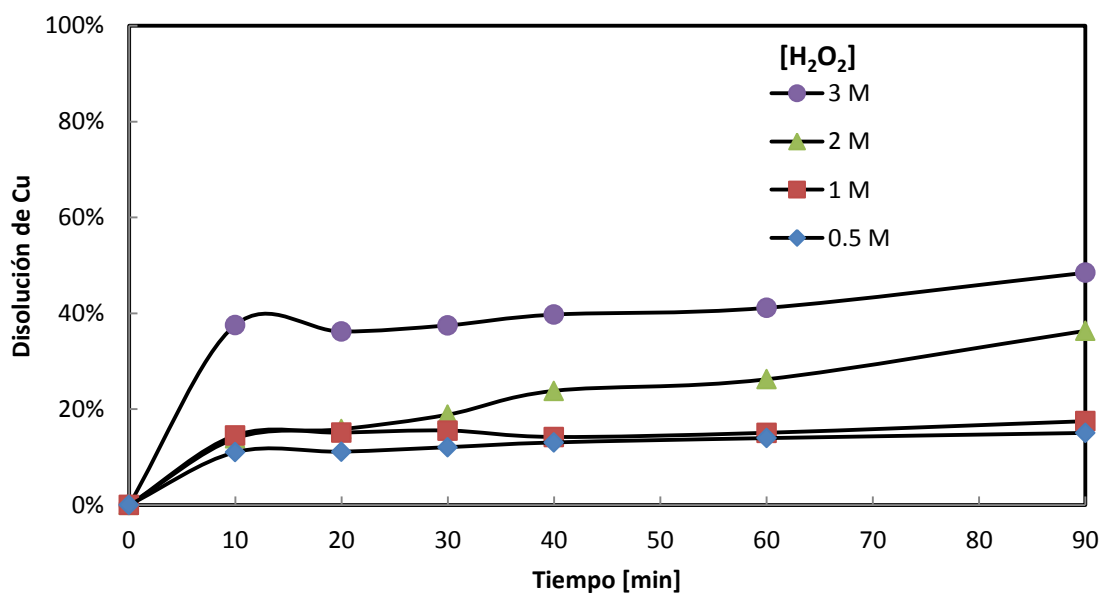


Figura 16. Disolución de sulfuros de Cu con $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,5\text{M}$

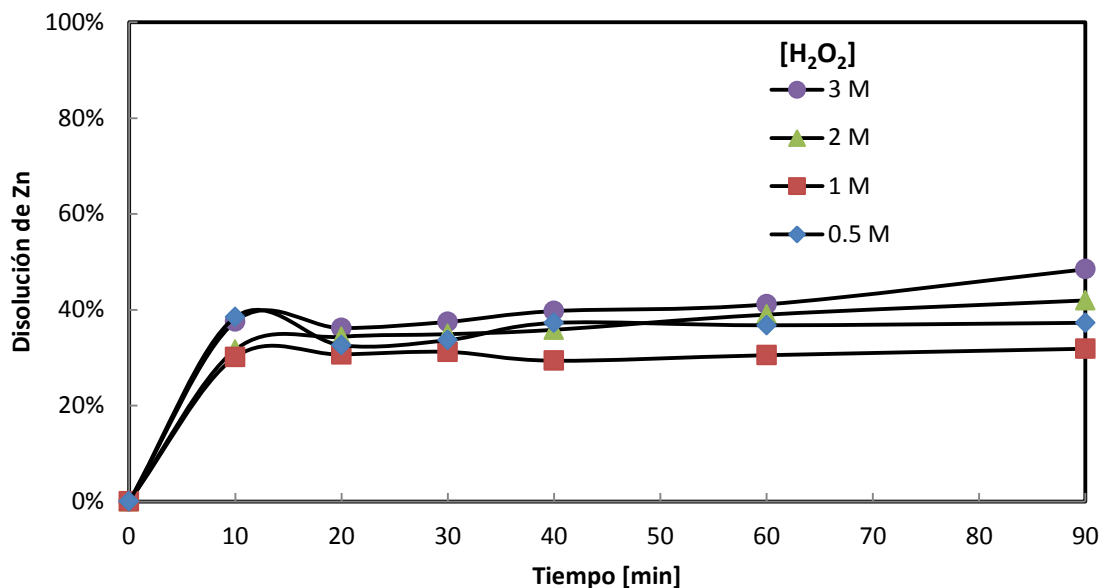


Figura 17. Disolución de sulfuros de Zn con $[H_2SO_4] = 1,5M$

En las Figuras 15, 16 y 17, se observa que se mantiene la tendencia antes mencionada en la que a mayor concentración de peróxido de hidrógeno existe mayor disolución de los sulfuros metálicos.

Manteniendo la concentración inicial de ácido sulfúrico en 1,5 M se obtuvo una disolución máxima de hierro de 3,73%, de cobre de 48% y de cinc de 48%. Los tres valores son superiores a los experimentos en los que la concentración de ácido sulfúrico estaba fijada en 1 M y también en los experimentos con 0,5 M. Todo esto tomando en cuenta la mayor disolución que ocurrió en el experimento con concentración de peróxido de hidrógeno de 3 M.

Nuevamente se observa que la mayor disolución ocurre durante los primeros 10 minutos cuando la concentración de peróxido de hidrógeno es la mayor. A continuación se presentan los las Figuras 18 y 19 de concentración de los reactivos utilizados:

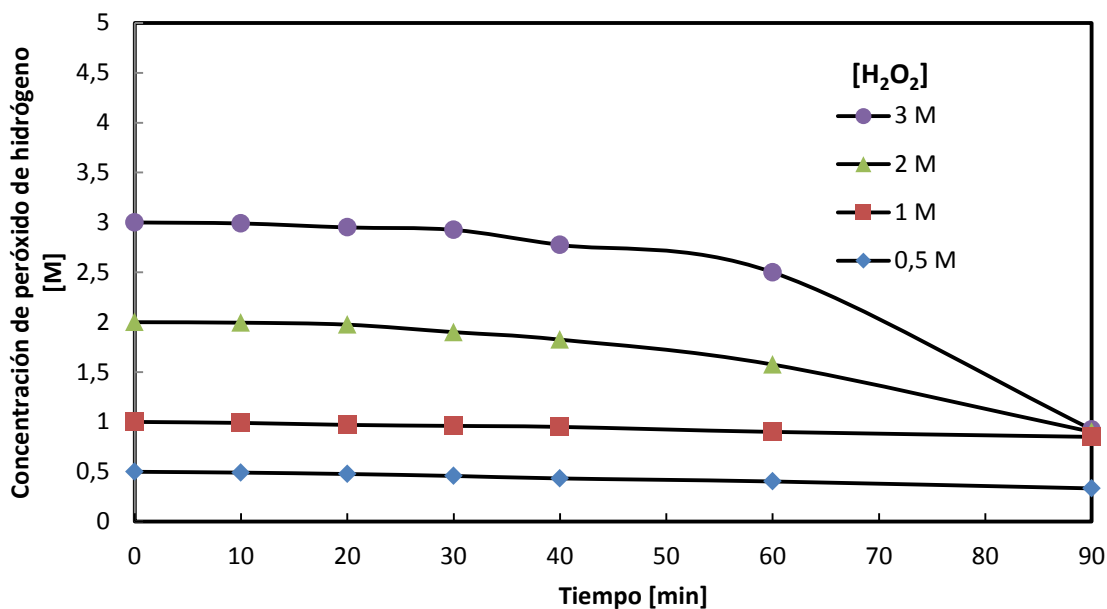


Figura 18. Variación de [H₂O₂] en el tiempo con [H₂SO₄] = 1,5 M

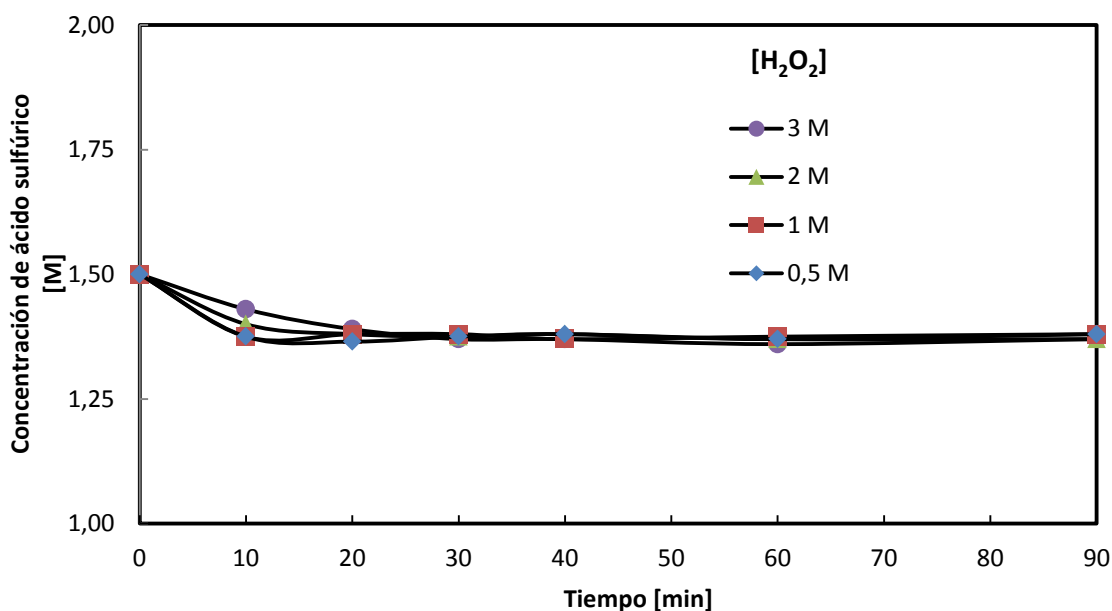


Figura 19. Variación de [H₂SO₄] en el tiempo = 1,5M

Al analizar las Figuras 18 y 19 se llega a las mismas conclusiones que en las secciones anteriores, a mayor concentración inicial de peróxido de hidrógeno se genera un consumo mayor del reactivo.

En cuanto al ácido sulfúrico, se llega nuevamente a la conclusión de que su concentración se mantiene relativamente estable y que el poco consumo se debe a la reacción de disolución de los óxidos metálicos presentes en la solución.

4.3 Efecto de la variación de la concentración de ácido sulfúrico manteniendo constante la concentración de peróxido de hidrógeno.

En la sección anterior se pudo observar el efecto que tiene la variación de concentración del peróxido de hidrógeno manteniendo fija la concentración de ácido sulfúrico. Ahora se van a invertir los datos de manera que se pueda establecer el efecto de la variación del ácido sulfúrico manteniendo constante la concentración de peróxido de hidrógeno.

4.3.1 Concentración de peróxido de hidrógeno (0,5 M).

De las secciones anteriores se puede concluir que la concentración de peróxido de hidrógeno decae a mayor velocidad y con mayor magnitud cuando su concentración inicial es mayor; también se pudo observar que la concentración de ácido sulfúrico prácticamente no varía con el tiempo en estos experimentos por lo que se procede a analizar en esta sección solamente los siguientes parámetros: (i) % de disolución de sulfuros de hierro en el tiempo; (ii) % de disolución de sulfuros de cobre en el tiempo y (iii) % de disolución de sulfuros de cinc en el tiempo.

Así se tienen las Figuras 20, 21 y 22 para una concentración inicial de 0,5 M de peróxido de hidrógeno:

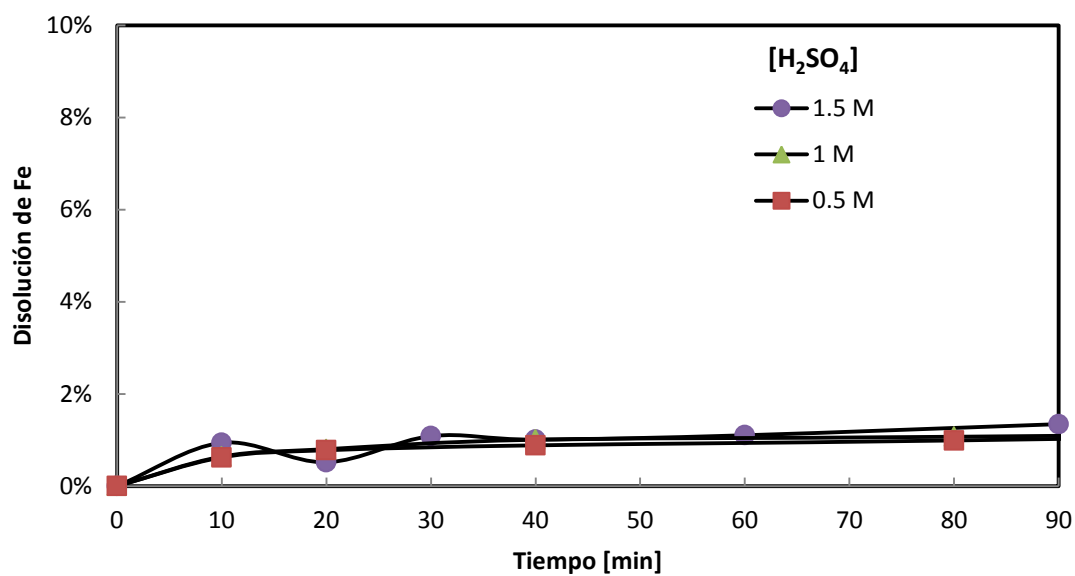


Figura 20. Disolución de sulfuros de Fe con [H₂O₂] = 0,5 M

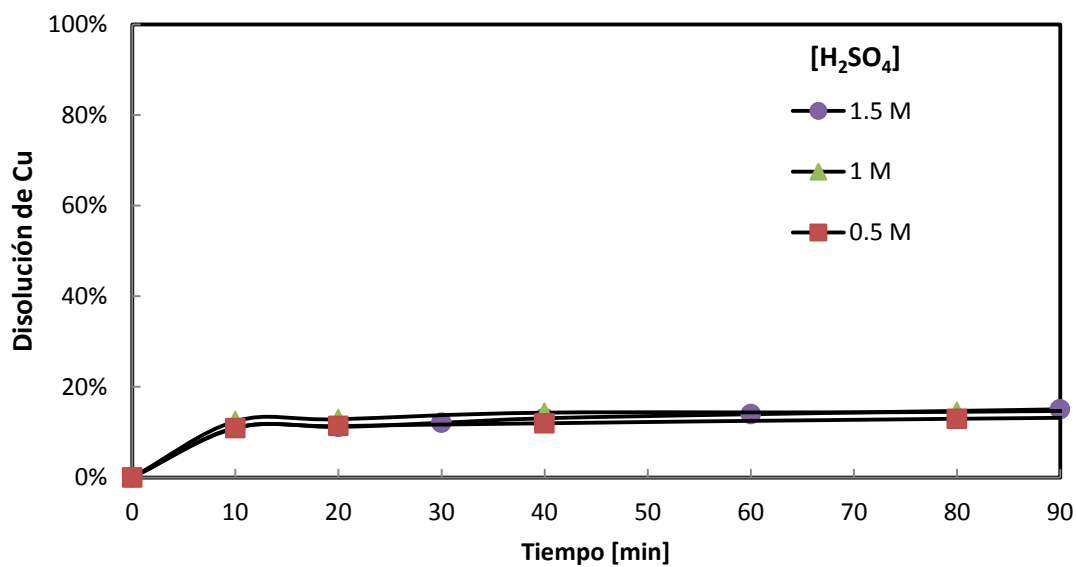


Figura 21. Disolución de sulfuros de Cu con [H₂O₂] = 0,5 M

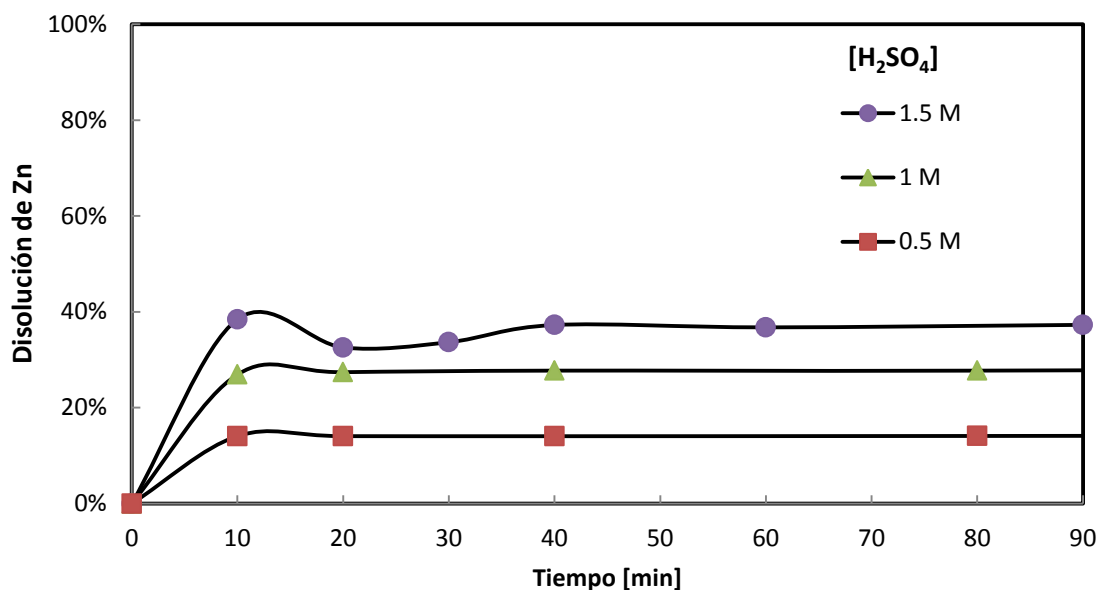


Figura 22. Disolución de sulfuros de Zn con $[H_2O_2] = 0,5 M$

Se deduce que para el hierro y el cobre prácticamente no hay variación de la concentración de metales en solución al variar la concentración de ácido sulfúrico. Se encuentra la máxima disolución con una concentración de ácido de 1,5 M de 1,34% para el hierro y de 15% para el cobre, en el caso del cobre el porcentaje de disolución es el mismo con una concentración de ácido sulfúrico de 1 M y de 1,5 M.

En cuanto al porcentaje de disolución de cinc sí se puede observar gran dependencia de la concentración de ácido sulfúrico, lo que respalda la hipótesis de que existen óxidos de cinc en la muestra tratada y que éstos son solubilizados por el ácido sulfúrico y no oxidados por el peróxido de hidrógeno como los sulfuros de hierro y de cobre. A una concentración de ácido sulfúrico de 1,5 M se alcanza una disolución del 37% de óxidos de cinc.

4.3.2 Concentración de peróxido de hidrógeno (1 M).

Aumentando la concentración a 1 M se tiene los siguientes resultados en las Figuras 23, 24 y 25:

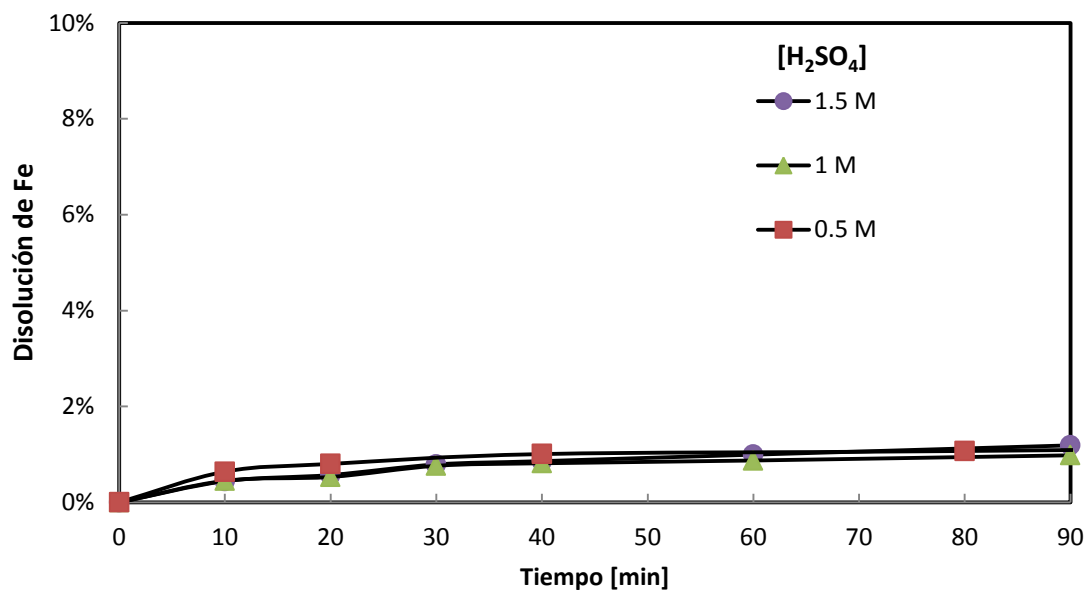


Figura 23. Disolución de sulfuros de Fe con $[H_2O_2] = 1 M$

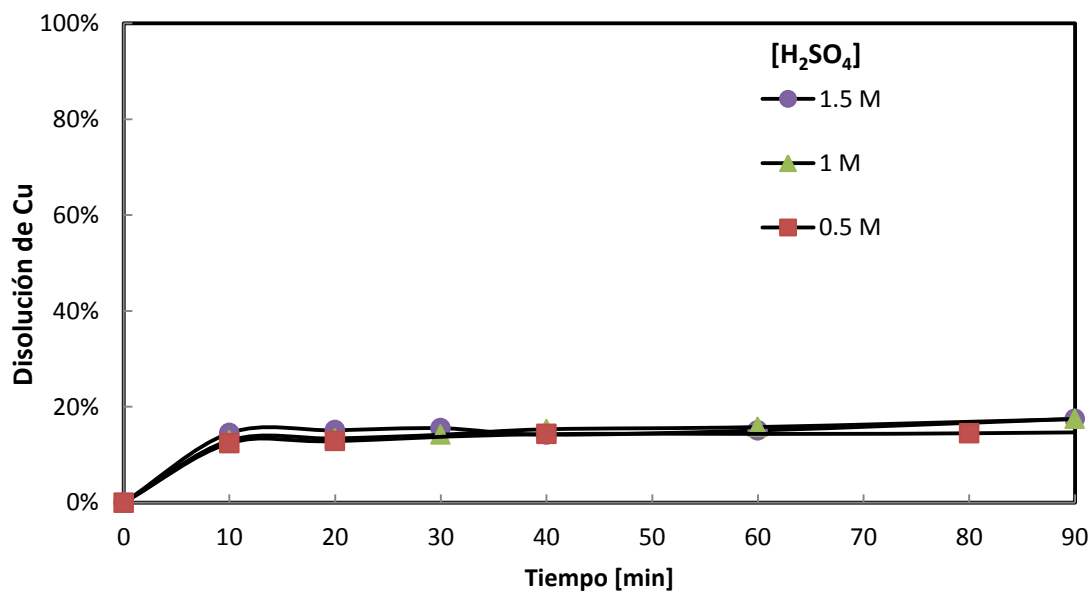


Figura 24. Disolución de sulfuros de Cu con $[H_2O_2] = 1 M$

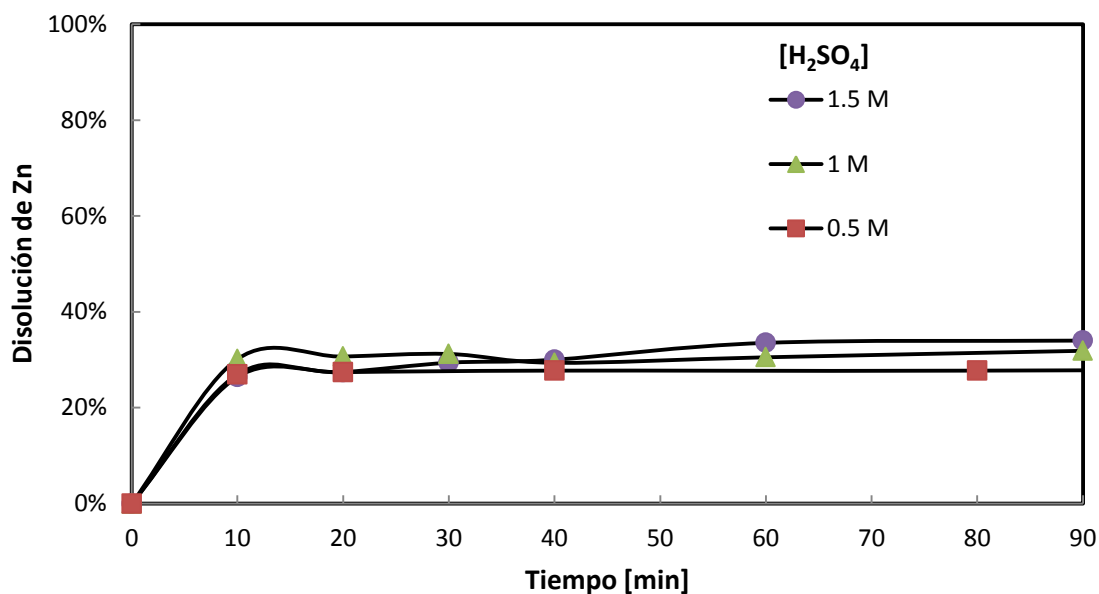


Figura 25. Disolución de sulfuros de Zn con $[H_2O_2] = 1 M$

Como se observa en las Figuras 23, 24 y 25 se mantienen las tendencias para el hierro y el cobre (0,98% y 17% respectivamente como máximas), mientras que para el cinc se alcanzan valores muy parecidos para las tres concentraciones de ácido sulfúrico (34%, 32% y 28% de mayor a menor), sin embargo continúa la tendencia a que a mayor concentración de ácido sulfúrico se genera una mayor concentración de cinc en solución. La variabilidad se puede deber a que al ser la reacción de oxidación de los sulfuros de cinc producida por el oxígeno del aire, no puede ser controlada ni mantenida constante en la muestra ya que las capas exteriores de la muestra presentarán más óxido de cinc que sulfuros, mientras que al interior de la muestra se presentará mayor cantidad de sulfuros de cinc.

4.3.3 Concentración de peróxido de hidrógeno (2 M).

Se repite el ejercicio para una concentración constante de 2 M de peróxido de hidrógeno obteniendo los resultados presentados en las Figuras 26, 27 y 28:

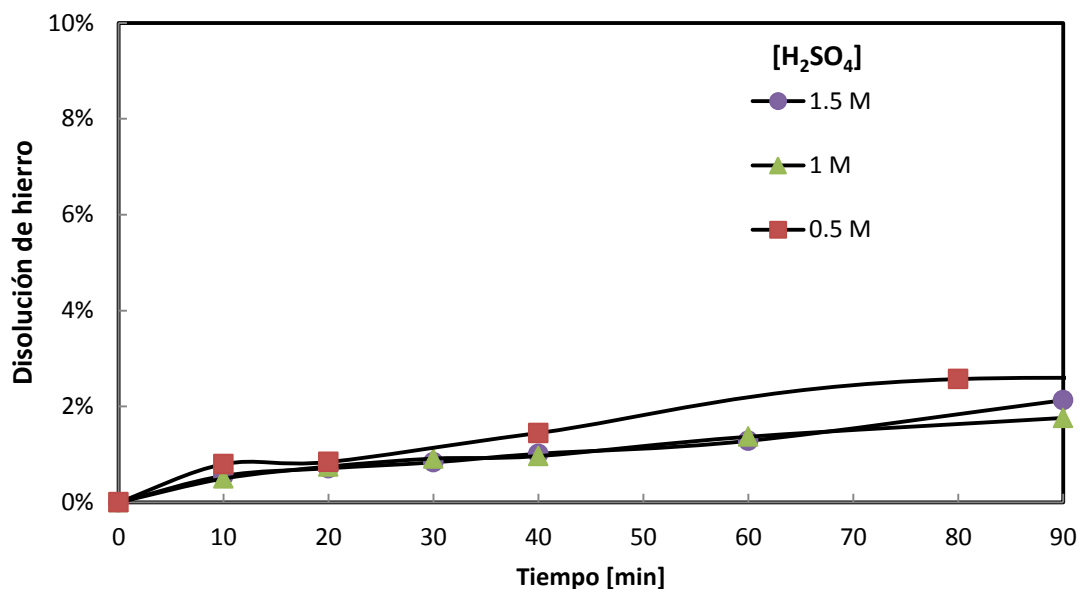


Figura 26. Disolución de sulfuros de Fe con $[H_2O_2] = 2\text{ M}$

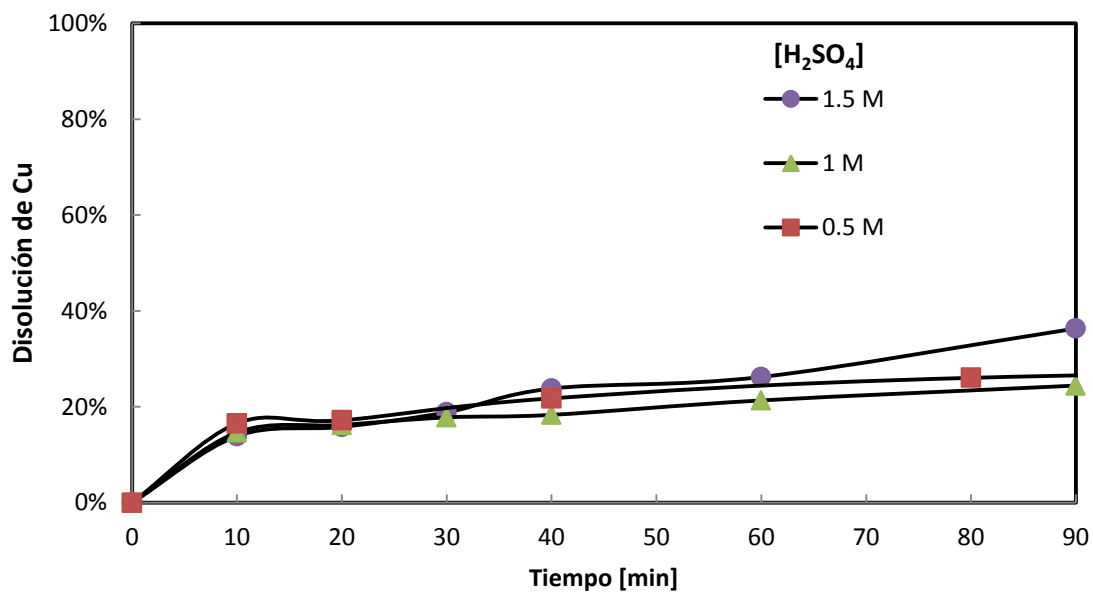


Figura 27. Disolución de sulfuros de Cu con $[H_2O_2] = 2\text{ M}$

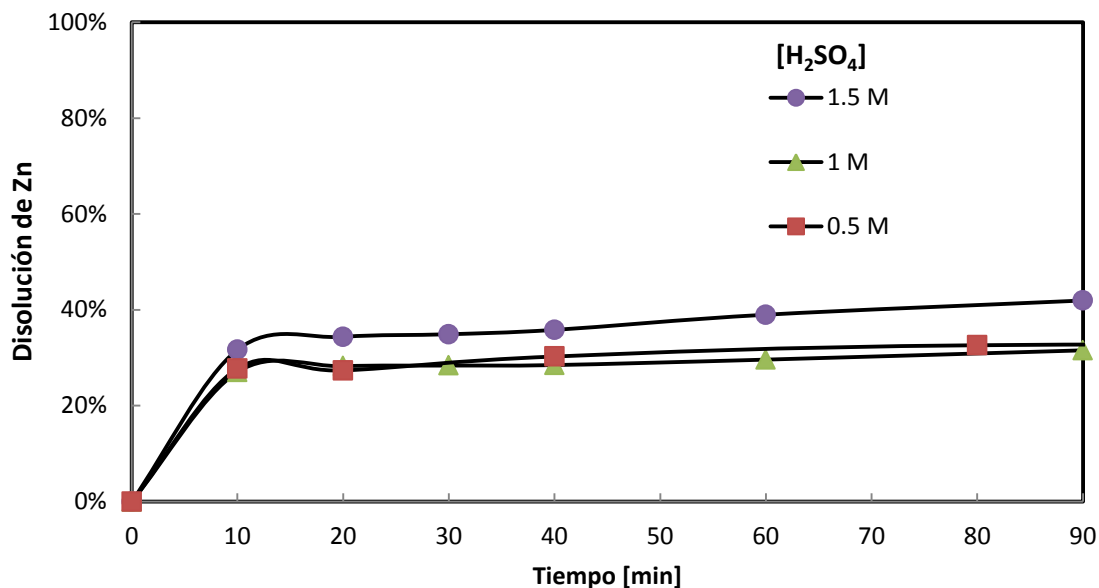


Figura 28. Disolución de sulfuros de Zn con $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \text{ M}$

En Figuras 26, 27 y 28 se puede observar una pequeña variación a la tendencia presentada anteriormente, en el caso del hierro la mayor disolución se dio en el caso en el que la concentración de ácido sulfúrico fue de 0,5 M (la menor) y fue de 2,57%. Para el caso del cobre y del cinc se mantienen las tendencias anteriormente observadas, una ligera variación para el porcentaje de disolución del cobre 36%, y una marcada superioridad de la disolución del cinc a la concentración más alta de ácido sulfúrico (~40%).

4.3.4 Concentración de peróxido de hidrógeno (3 M).

Ahora tomando la máxima concentración de peróxido de hidrógeno considerada se tiene los siguientes resultados presentados en las Figuras 29, 30 y 31:

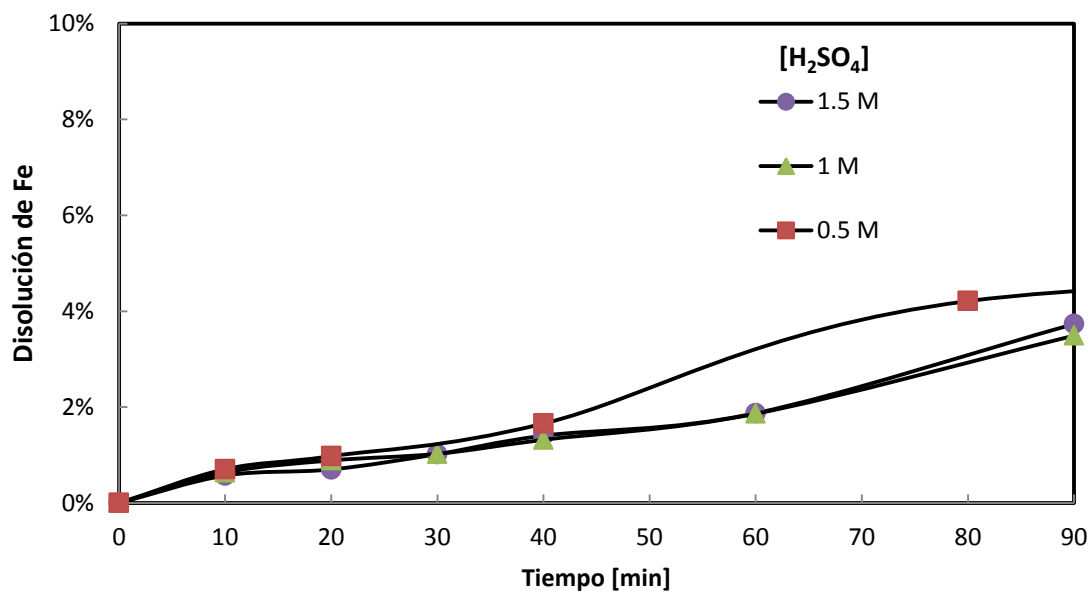


Figura 29. Disolución de sulfuros de Fe con [H₂O₂] = 3 M

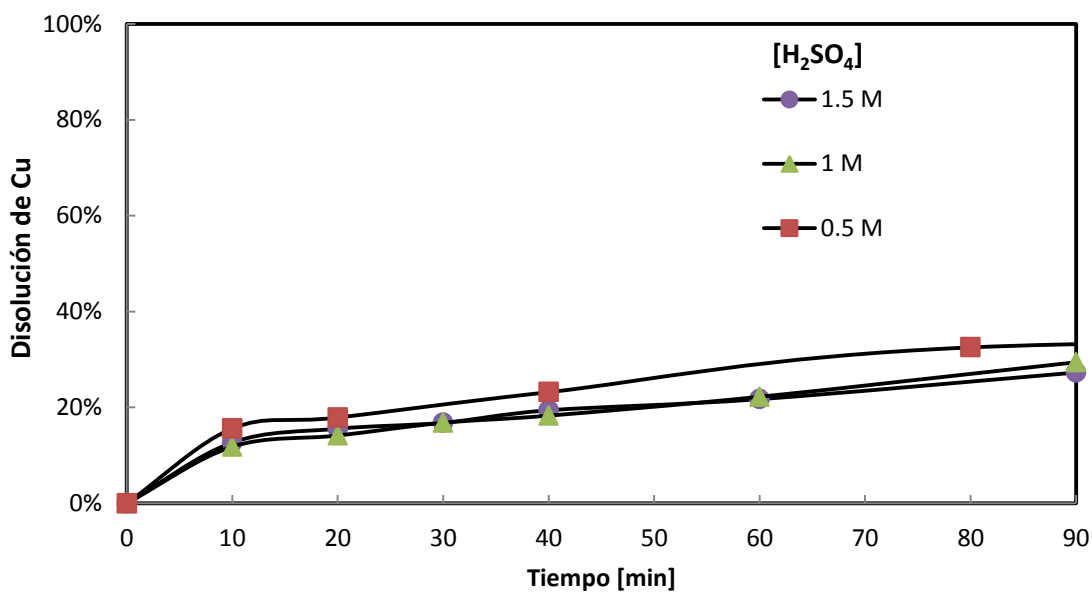


Figura 30. Disolución de sulfuros de Cu con [H₂O₂] = 3 M

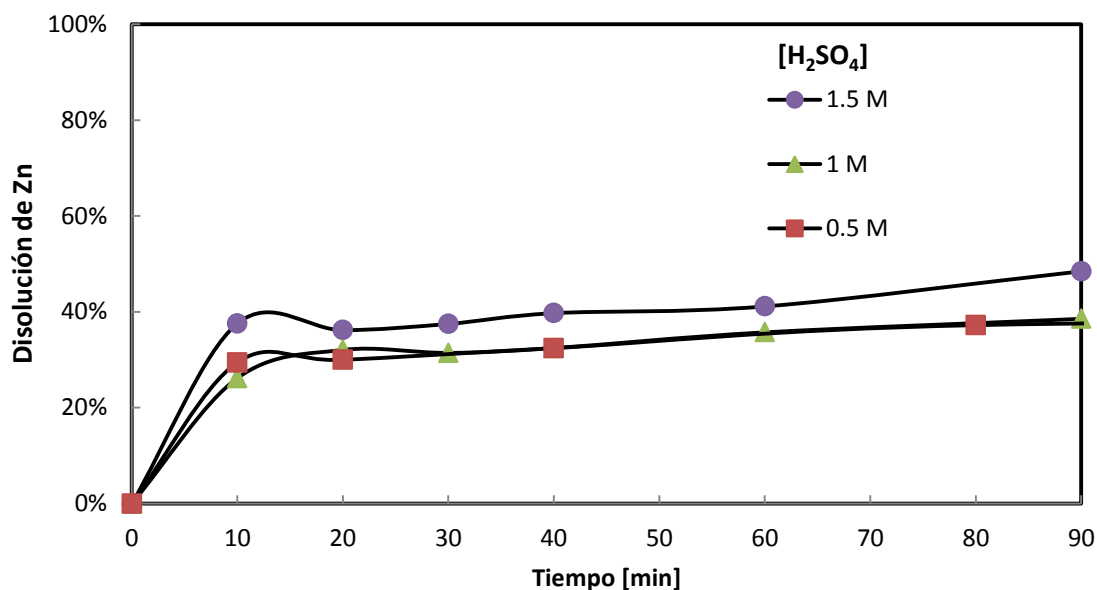


Figura 31. Disolución de sulfuros de Zn con [H₂O₂] = 3 M

Al observar las Figuras 29, 30 y 31 se puede observar que la tendencia (concentración de peróxido de hidrógeno 2 M) se acentúa, ya que tanto para el hierro como para el cobre, el mayor porcentaje de disolución se alcanza con una concentración de ácido sulfúrico de 0,5 M (4,21% y 33% respectivamente).

En cuanto al cinc se observa nuevamente que la concentración de ácido sulfúrico más alta favorece la disolución de los óxidos de cinc presentes en la muestra aumentando su concentración al final del experimento hasta llegar a 48%, que es la mayor concentración observada para todos los experimentos.

4.4 Efecto de la variación de la concentración de etilenglicol manteniendo constante la concentración de peróxido en 3M y de ácido en 1M.

De acuerdo a una investigación realizada en 2007, se observó que el efecto oxidativo se ve mejorado en presencia de etilenglicol. (Mahajan, 2007). Por lo que se decidió

realizar dos experimentos manteniendo las concentraciones de peróxido de hidrógeno en 3 M y la de ácido sulfúrico en 1 M ya que éstas fueron las que dieron los resultados más consistentes en cuanto a la disolución de hierro, cobre y cinc (3,49 %; 29%; 39% respectivamente).

Se debe tener en cuenta de que el efecto del etilenglicol reportado en ese estudio es el de dispersar el sulfuro molecular que se forma en las capas externas de las partículas por lo que es necesario analizar los siguientes componentes de éstos experimentos: (i) % de disolución de sulfuros de hierro en el tiempo; (ii) % de disolución de sulfuros de cobre en el tiempo; (iii) % de disolución de sulfuros de cinc en el tiempo.

Así se tienen los siguientes resultados presentados en las Figuras 32, 33 y 34:

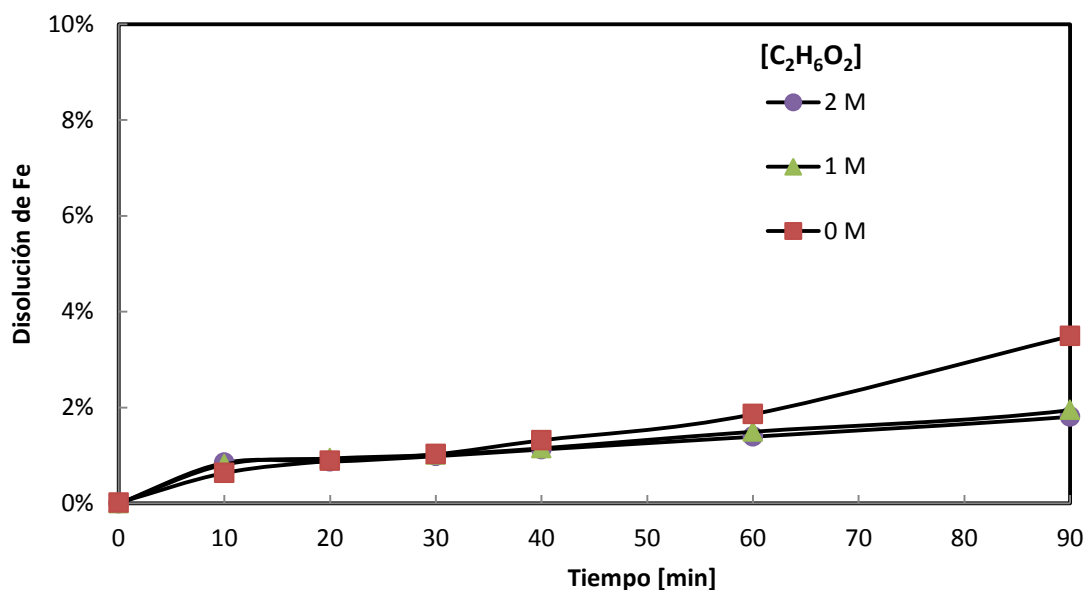


Figura 32. Disolución de sulfuros de Fe con $[H_2O_2] = 3 \text{ M}$ y $[H_2SO_4] = 1 \text{ M}$

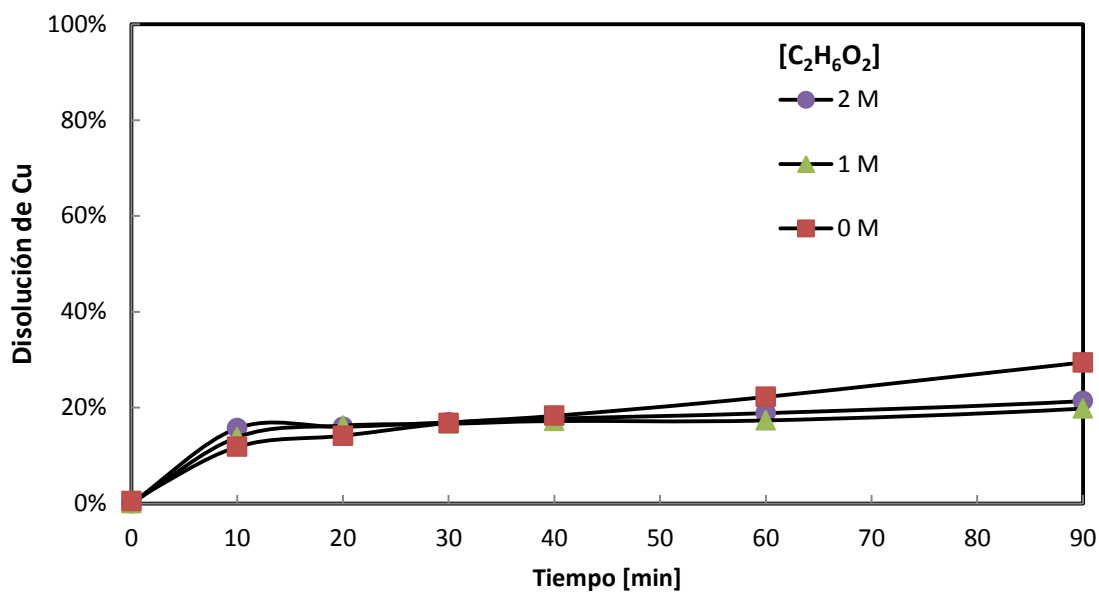


Figura 33. Disolución de sulfuros de Cu con $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \text{ M}$ y $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$

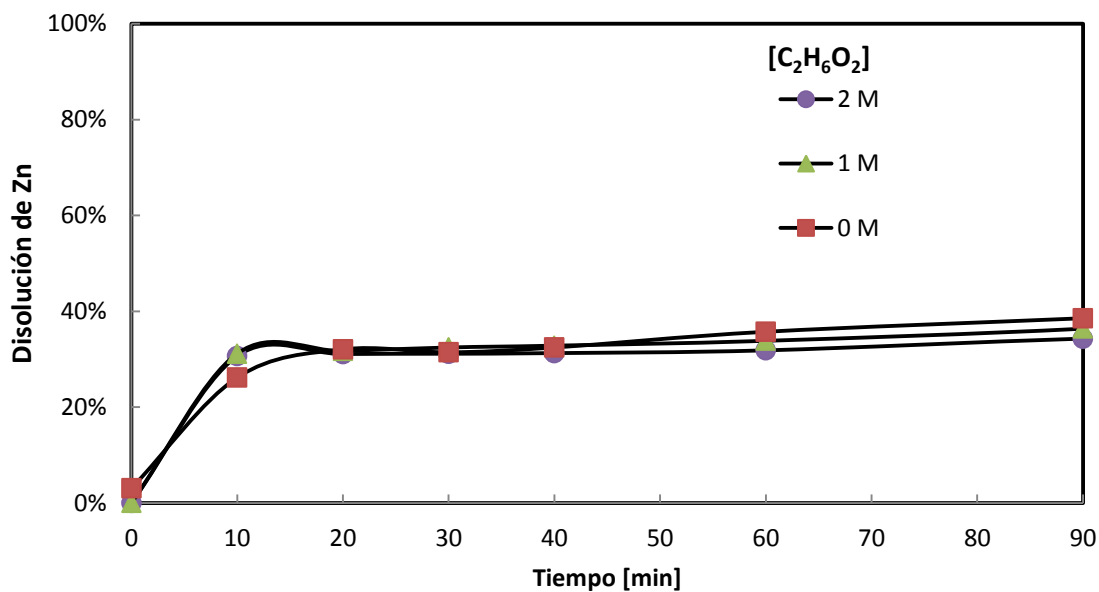


Figura 34. Disolución de sulfuros de Zn con $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \text{ M}$ y $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$

De las Figuras 32, 33 y 34 se puede observar que tanto para el hierro como para el cobre, la presencia de etilenglicol reduce la concentración final de metales en solución (de 3,49% a 1,95% y de 29% a 20% para el hierro y el cobre

respectivamente), pero es independiente de su concentración y como se observa en las Figuras 33 y 34 la concentración de etilenglicol no influye significativamente, es decir a 1 M y 2 M de etilenglicol el resultado es prácticamente el mismo (aproximadamente 1,95% para el hierro y 20% para el cobre).

En el caso del cinc se observa una notoria paridad entre los tres experimentos, lo que sustenta que el principal actor de la disolución de óxidos de cinc es el ácido sulfúrico mas no el peróxido de hidrógeno, al no haber influencia del etilenglicol sobre el ácido sulfúrico, los valores de cinc en solución son muy parejos (36% - 39%).

Para apreciar el verdadero efecto esperado del etilenglicol sobre el peróxido de hidrógeno se debe representar gráficamente su concentración a través del tiempo. Como se observa en la Figura 35 efectivamente el etilenglicol estabiliza al peróxido de hidrógeno de manera que éste reacciona más lentamente que en ausencia de etilenglicol. Esto en la práctica puede favorecer la disolución de sulfuros de hierro, cobre y cinc, pero es necesario aumentar el tiempo de reacción de manera tal que el peróxido de hidrógeno tenga más tiempo para oxidar los sulfuros y aumentar la concentración final de metales en solución.

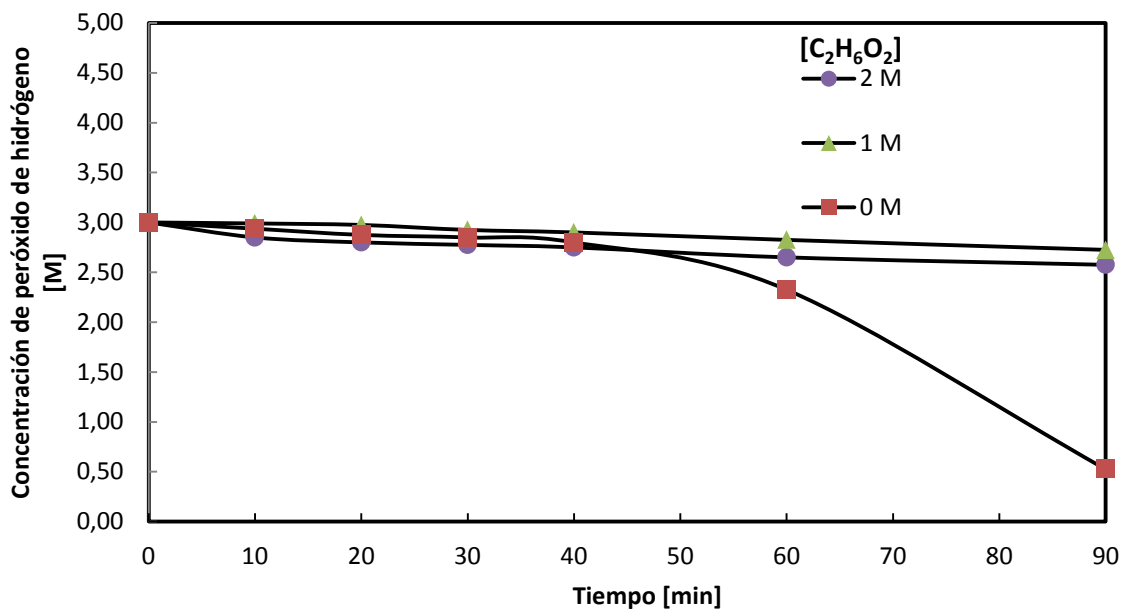


Figura 35. Variación de $[H_2O_2]$ en el tiempo con $[H_2SO_4] = 1 M$ variando la concentración de etilenglicol

4.5 Efecto de la variación de la concentración de ácido sulfúrico manteniendo constante la concentración de peróxido en 3M y de etilenglicol en 1M.

Se procedió también a estudiar el efecto de la concentración de ácido sulfúrico en el sistema peróxido de hidrógeno / etilenglicol de manera de que se pueda obtener la combinación idónea de estos tres componentes para obtener el mejor resultado de disolución de sulfuros de hierro, cobre y cinc. Luego de realizados los experimentos se obtuvieron las Figuras 36, 37 y 38:

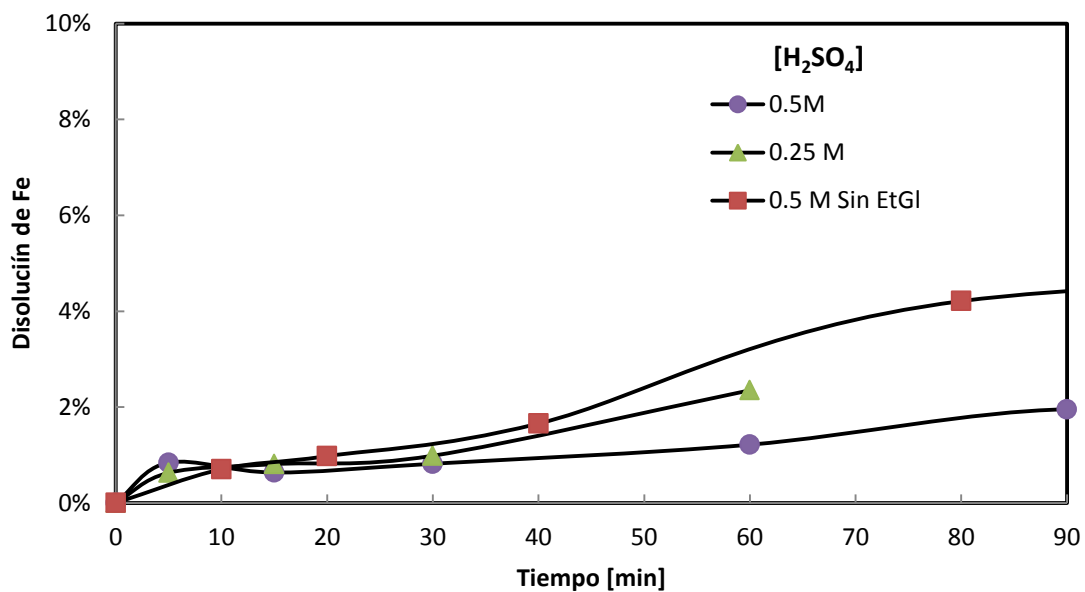


Figura 36. Disolución de sulfuros de Fe con $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \text{ M}$ y $[\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2] = 1 \text{ M}$

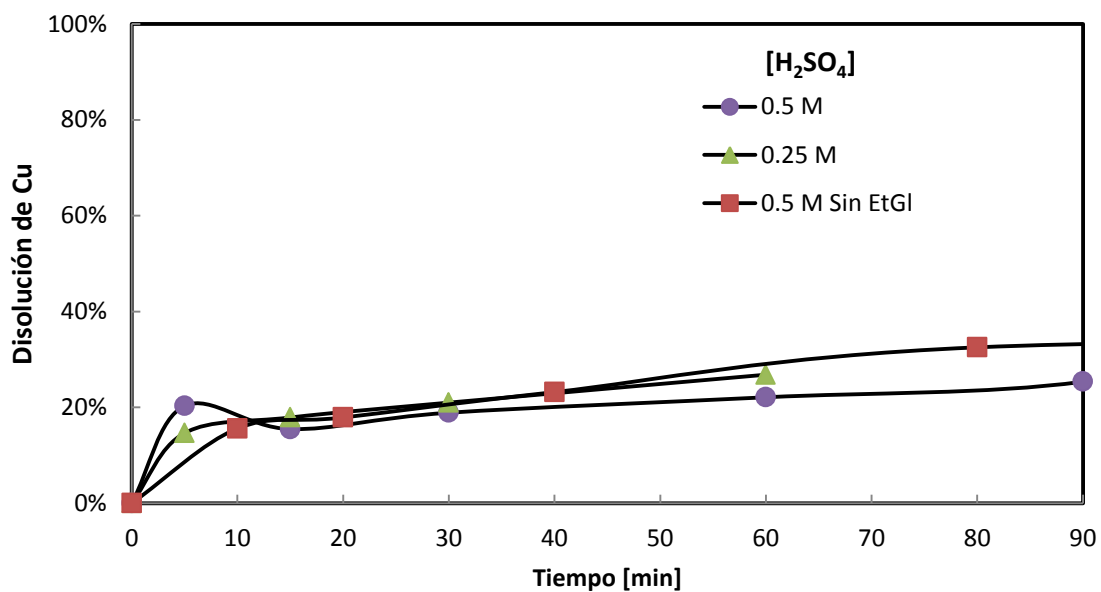


Figura 37. Disolución de sulfuros de Cu con $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \text{ M}$ y $[\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2] = 1 \text{ M}$

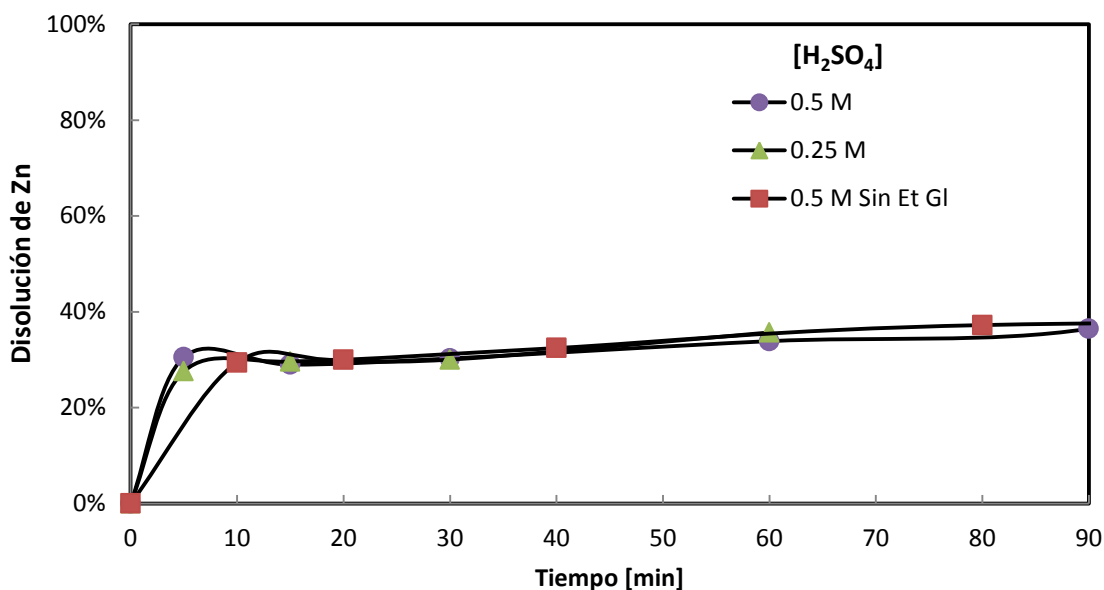


Figura 38. Disolución de sulfuros de Zn con $[H_2O_2] = 3\text{ M}$ y $[C_2H_6O_2] = 1\text{ M}$

Al analizar las Figuras 36, 37 y 38 se observa claramente que en ausencia de etilenglicol la disolución de sulfuros de hierro y cobre es más rápida que en presencia del mismo; esto no ocurre para el caso del cinc ya que la disolución es casi la misma para los tres casos (aproximadamente 38%).

En el caso en el que la concentración de ácido sulfúrico es de 0,25 M ocurrió una ebullición del medio reactivo a los 60 minutos por lo que los datos solamente demuestran el tiempo transcurrido hasta ese incidente. Esto se debió probablemente a que al no ser suficiente la concentración de ácido sulfúrico para generar un medio ácido que propicie la reacción de oxidación de los sulfuros, el peróxido se disoció rápidamente sin reaccionar aumentando rápidamente la temperatura y con esto lograr la ebullición prematura del medio reactivo.

El hecho de que con una concentración de ácido sulfúrico de 0,5 M haya menor disolución de sulfuros de cobre y de hierro que con una concentración de 0,25 M

sugiere que el ácido sulfúrico también actúa como estabilizante de la reacción oxidativa. Pero definitivamente la mayor estabilización la da el etilenglicol ya que, para el cobre y el hierro, existe una notable diferencia (2% para el hierro y 10% para el cobre) entre el experimento en ausencia de etilenglicol y el experimento en el que se incluye el etilenglicol en el medio reactivo.

Para el caso del cinc se demuestra nuevamente que la presencia de etilenglicol en el medio reactivo no influye representativamente en los porcentajes de disolución.

Al analizar también la variación de la concentración de peróxido de hidrógeno con el tiempo se tiene la Figura 39. Como se muestra, en ausencia de etilenglicol el peróxido de hidrógeno se descompone a gran velocidad y casi en su totalidad, mientras que cuando existe etilenglicol en el medio reactivo, éste actúa como estabilizante del peróxido permitiendo que no se disocie tan rápido y así pueda seguir oxidando los sulfuros metálicos durante más tiempo.

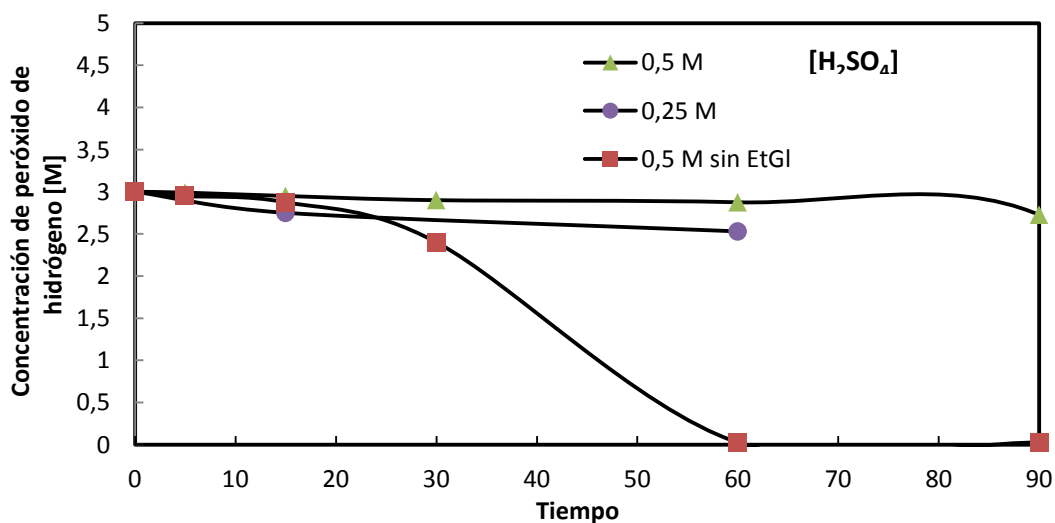


Figura 39. Variación de [H₂O₂] en el tiempo con [C₂H₆O₂] = 1 M variando la concentración de ácido sulfúrico

En la Figura 39 se puede observar que se pierde la curva después del minuto 60 para los datos correspondientes a una concentración de ácido sulfúrico de 0,25 M, esto se debe a que en ese momento el medio reactivo alcanzó una temperatura de alrededor de 70°C con lo que comenzó a ebullición. Esto se puede observar mejor en la Figura 40 a continuación.



Figura 40. Medio reactivo en proceso de ebullición.

4.6 Pruebas añadiendo el peróxido de hidrógeno en intervalos de tiempo uniformes.

Se estudió también la influencia de la forma de dosificación del agente oxidante, de esta manera se diseñó un experimento en el cual se añade 1 mol de peróxido de hidrógeno en intervalos de 20 minutos para de ésta manera tratar de mantener la concentración de peróxido lo más alta posible y posiblemente aumentar los porcentajes de disolución de los metales analizados. Este experimento fue llevado a cabo con una concentración de ácido sulfúrico de 0,25 M y se comparan los resultados con los obtenidos al agregar etilenglicol en una concentración de 1 M. Los resultados se presentan en las Figuras 41, 42 y 43:

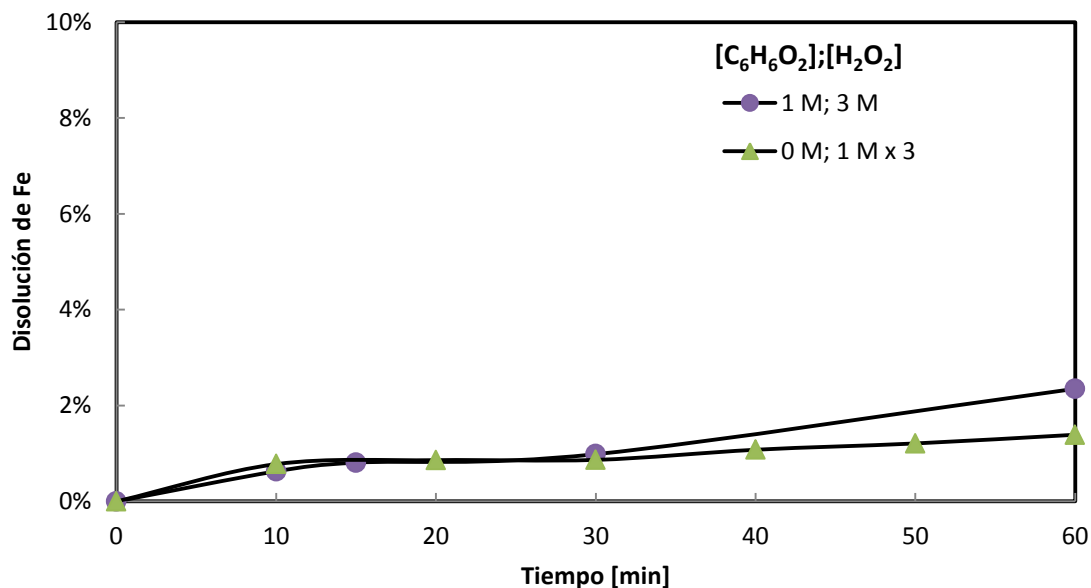


Figura 41. Disolución de sulfuros de Fe con $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,25 \text{ M}$ añadiendo 1 mol de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ cada 20 minutos

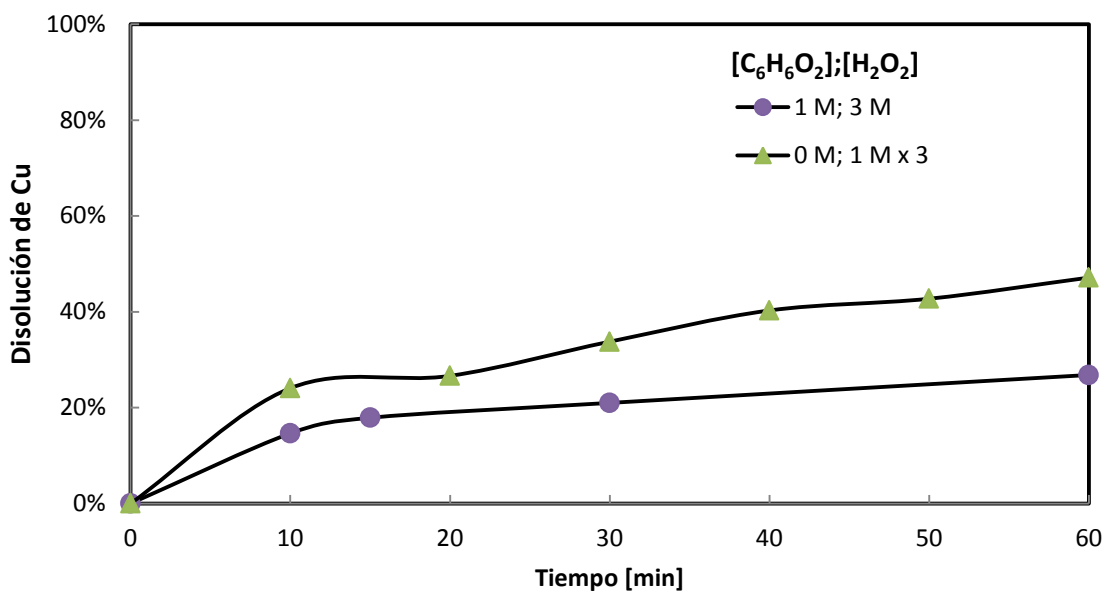


Figura 42. Disolución de sulfuros de Cu con $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,25 \text{ M}$ añadiendo 1 mol de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ cada 20 minutos

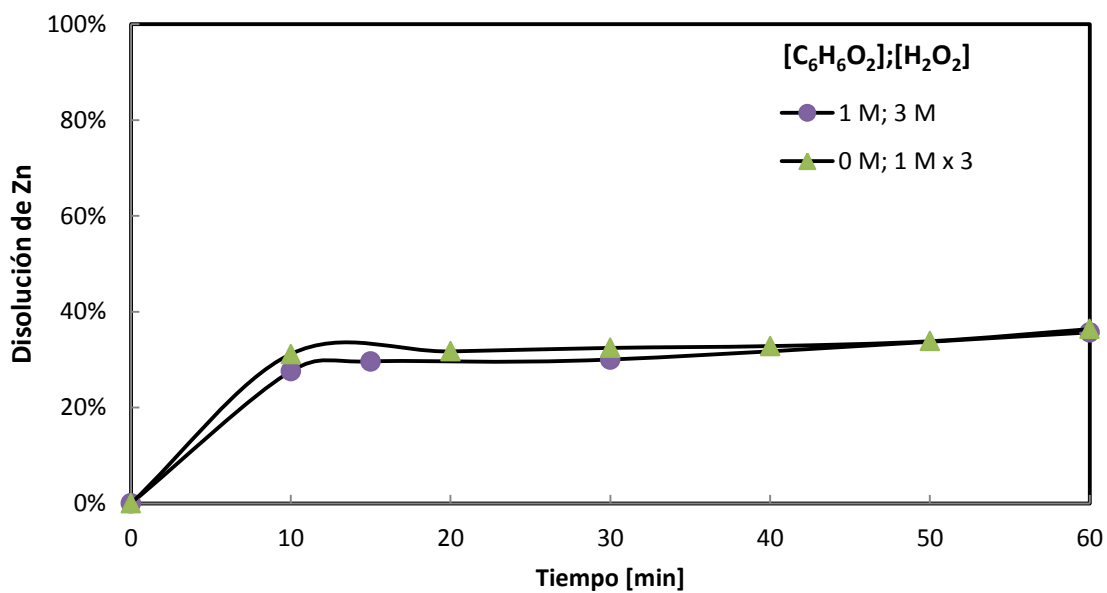


Figura 43. Disolución de sulfuros de Zn con $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,25 \text{ M}$ añadiendo 1 mol de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ cada 20 minutos

En las Figuras 41, 42 y 43 se presentan los datos solamente hasta un tiempo de 60 minutos, esto se debe a que al añadir la tercera parte del peróxido de hidrógeno, el medio reactivo entró en ebullición y se terminó el experimento.

Para el hierro se tiene un grado de disolución menor que el presentado con una concentración de 3 M de peróxido de hidrógeno, esto es lógico ya que al añadir el peróxido de hidrógeno un mol a la vez, en ningún momento se alcanza una concentración de 3 M por lo que la disolución a esta concentración será siempre mayor.

Un caso muy diferente se observa con el cobre, ya que se mejoró la disolución de éste metal al añadir el peróxido una mol a la vez, esto se puede deber a que la reacción que disuelve el cobre puede ser más rápida apenas éste entra en contacto con el peróxido haciendo que al entrar peróxido fresco en intervalos de tiempo, los porcentajes de disolución de cobre sean mayores que cuando se añade todo el peróxido en un solo momento.

En el caso del cinc prácticamente no hay diferencia, lo que se debe a que la concentración del agente que actúa en la disolución de óxidos de cinc (el ácido sulfúrico) no varía, por lo tanto el resultado de las mediciones es muy similar.

Analizando también la variación de la concentración de peróxido de hidrógeno se tiene la Figura 44:

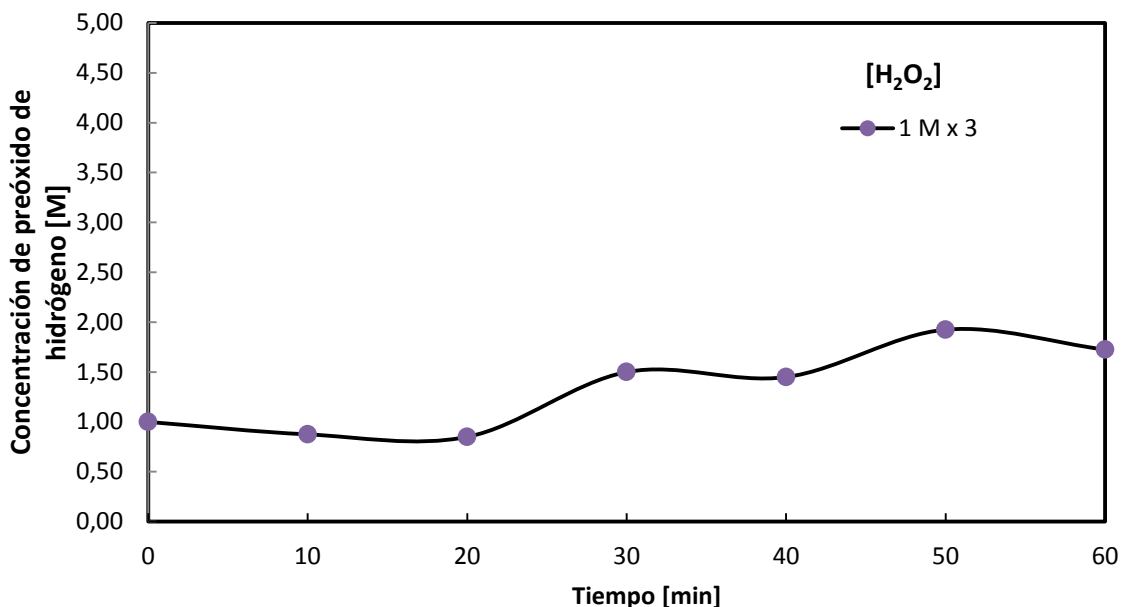


Figura 44. $[\text{H}_2\text{O}_2]$ con $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ M}$ y añadiendo 1 mol de H_2O_2 cada 20 minutos

En la Figura 44 se observa claramente que la concentración de peróxido de hidrógeno aumenta tras añadirlo cada 20 minutos, luego del tercer ingreso de peróxido de hidrógeno el medio reactivo entró en ebullición por lo que no se pudieron recopilar más datos experimentales.

4.7 Pruebas a concentración constante de peróxido en 1M.

Como alternativa al experimento anterior se diseñó un procedimiento en el cual se pretende mantener una concentración constante de 1 M de peróxido de hidrógeno de manera tal que éste actúe de manera uniforme sobre todos los sulfuros metálicos presentes en la muestra, se mide la concentración de peróxido de hidrógeno y cuando ésta baja hasta 0,5 M se añade 0,5 mol de peróxido de hidrógeno para volver a la concentración estándar de 1 M. Se utiliza también una concentración de 0,5 M de ácido sulfúrico. Así, se tienen los siguientes resultados en las Figuras 45, 46 y 47:

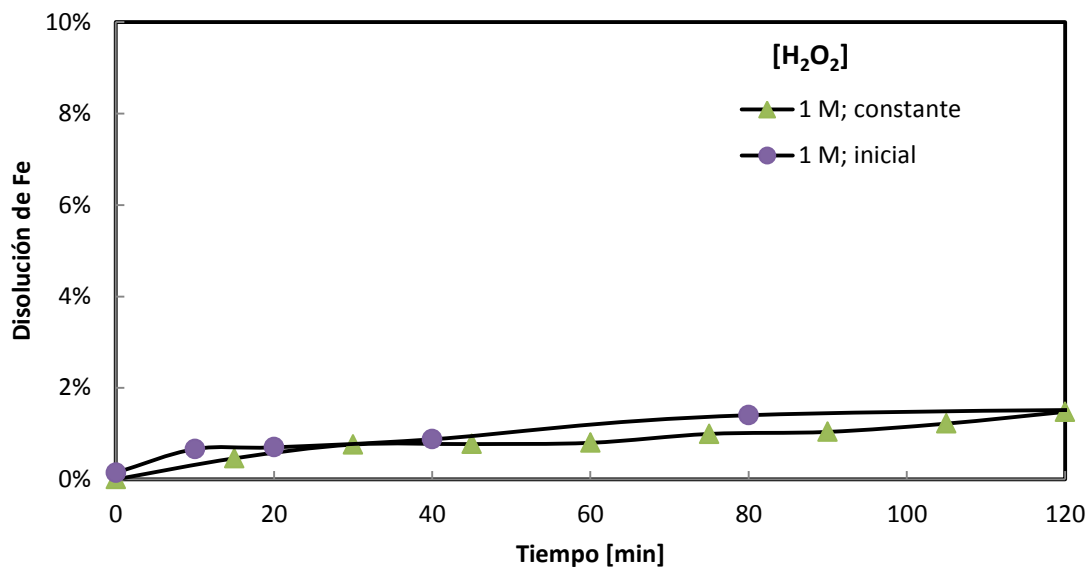


Figura 45. Disolución de sulfuros de Fe con $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ M}$ añadiendo $0,5 \text{ mol}$ de H_2O_2 para mantener $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ M}$

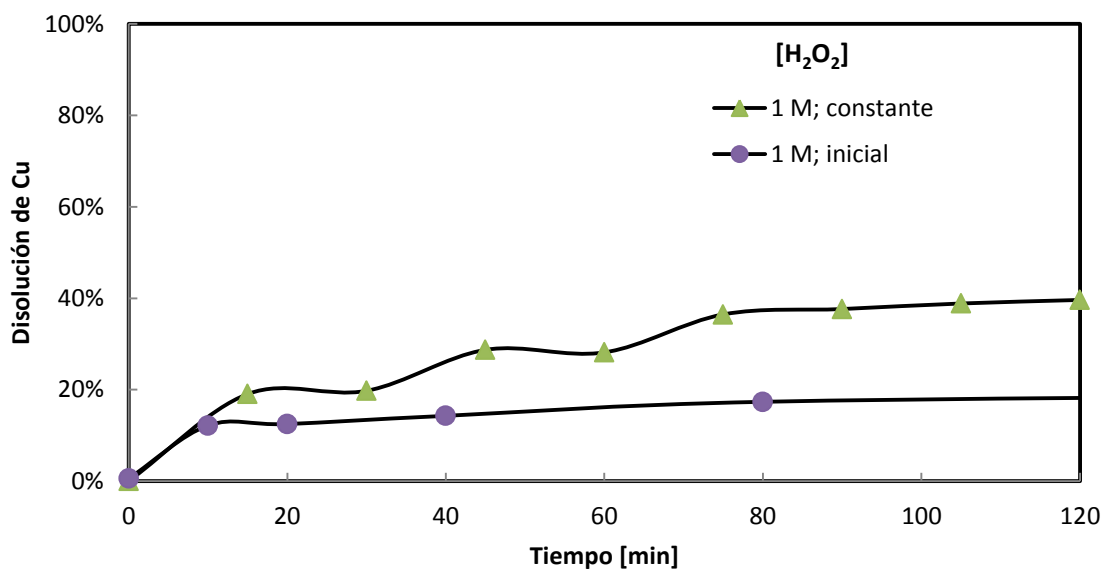


Figura 46. Disolución de sulfuros de Cu con $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ M}$ añadiendo $0,5 \text{ mol}$ de H_2O_2 para mantener $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ M}$

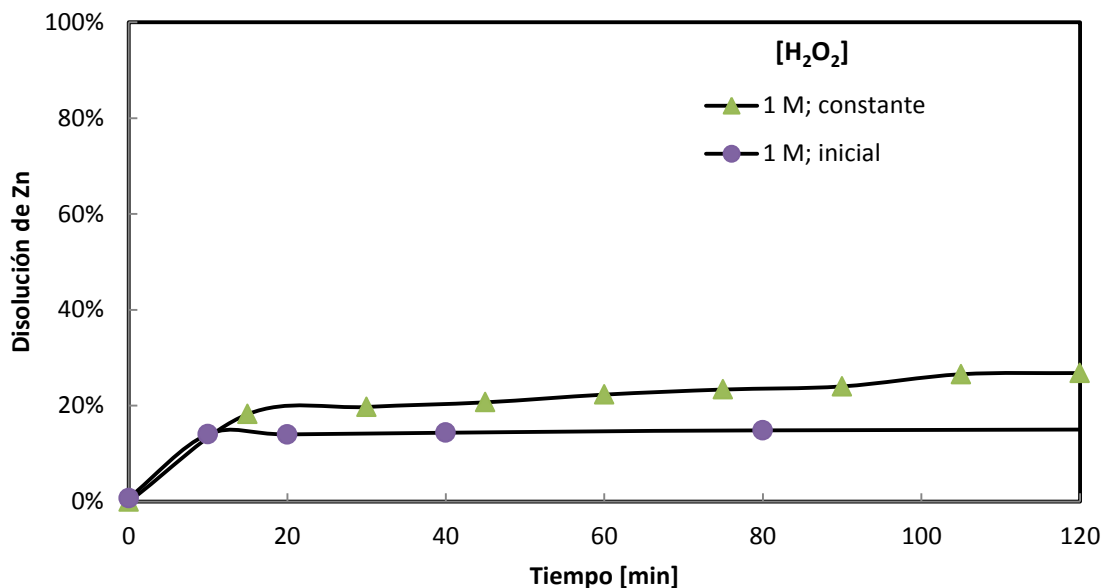


Figura 47. Disolución de sulfuros de Zn con $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ M}$ añadiendo $0,5 \text{ mol}$ de H_2O_2 para mantener $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ M}$

Se puede observar en la Figura 45 que para el hierro la manera en la que se añade el peróxido de hidrógeno no influye en la cantidad final de sulfuros de hierro disueltos ya que en ambos casos se alcanza una disolución de aproximadamente 1,58%, mientras que para los casos del cobre y del cinc, Figuras 46 y 47 respectivamente, sí existe una marcada diferencia (40%-19% para el cobre y 27%-15% para el cinc) lo que se puede justificar mediante la suposición de que al principio hay muchas más moléculas de peróxido de hidrógeno disponibles para reaccionar con los sulfuros, y que esto se repite cada vez que se añade nuevamente el peróxido de hidrógeno.

Se presenta también la Figura 48 que representa la concentración de peróxido de hidrógeno vs el tiempo:

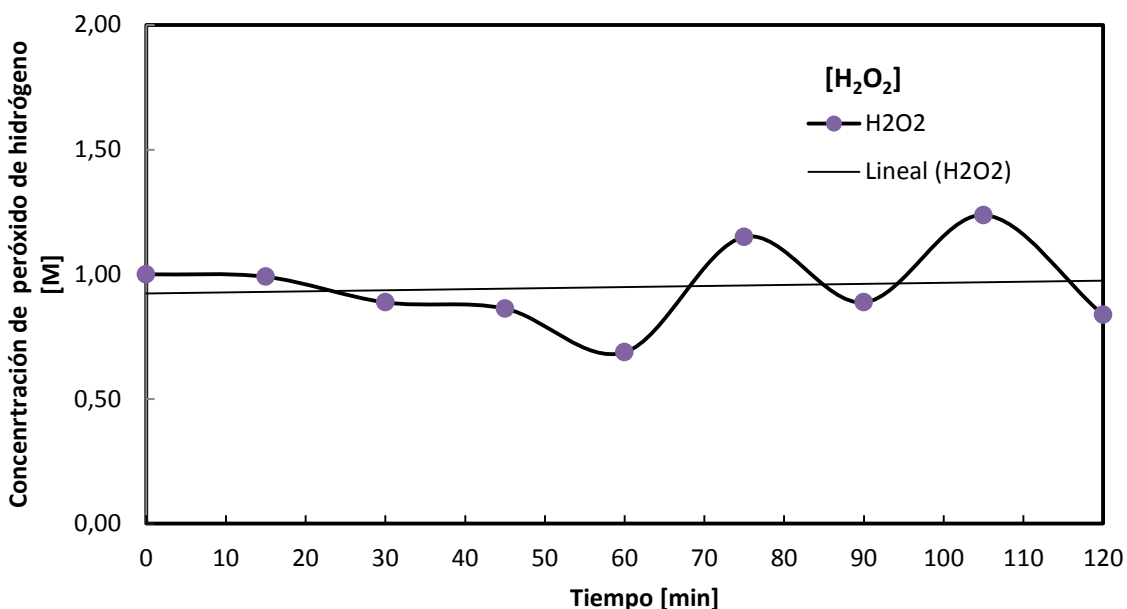


Figura 48. [H₂O₂] con [H₂SO₄] = 0,5 M añadiendo 0,5 mol de H₂O₂ cuando [H₂O₂] = 0,5 M

Como se puede extraer de la Figura 48, la tendencia de la curva es a mantener la concentración en 1M con lo que se logra el objetivo experimental de la prueba.

4.8 Cantidad global de metales en solución.

Como punto principal para la discusión de los resultados se tiene que con este método experimental no se obtiene la disolución completa de los sulfuros metálicos, es más con los sulfuros de hierro no se alcanza ni si quiera un 5% de disolución, esto se debe a la gran cantidad de hierro presente ya que si se observa la Figura 49, se puede ver que hay una mayor cantidad de iones hierro en solución que de iones cobre y cinc. Existe una relación de 1 a 4 aproximadamente (1300 a 400) entre la cantidad de hierro en solución y la cantidad de cobre en solución, y sin embargo la cantidad de sulfuros disueltos de hierro es de 1,58% y la de cobre es de 40%, algo

similar ocurre con el cinc. Esto se debe a que la cantidad inicial de sulfuros de hierro es mucho mayor a la de sulfuros de cobre y de cinc.

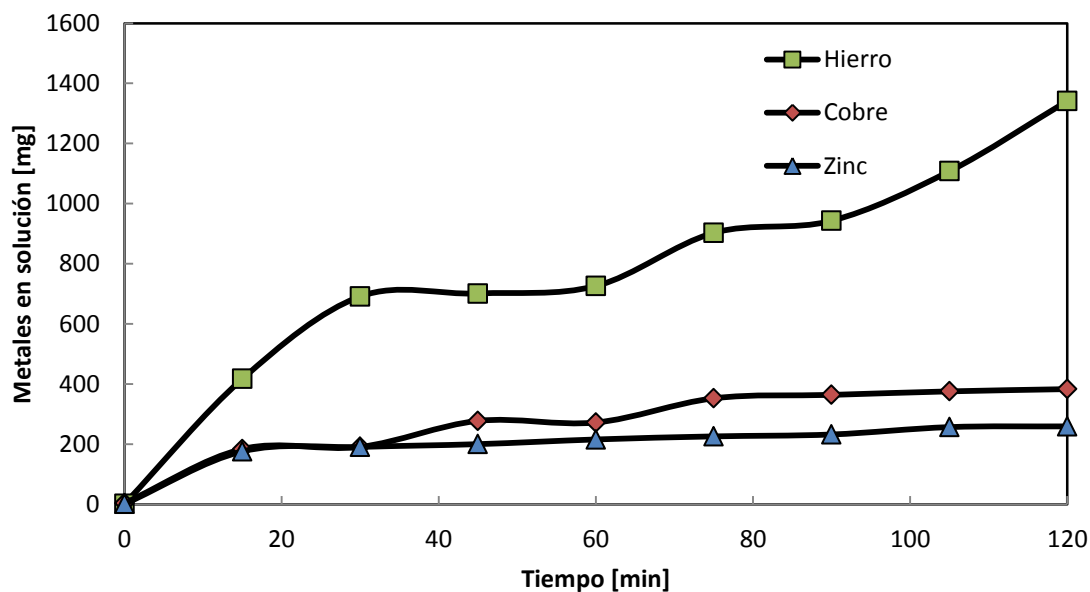


Figura 49. Cantidad global de metales en solución para el experimento final.

El hecho de que no exista una disolución de sulfuros de hierro mayor al 4% puede deberse a que existe una saturación de hierro en la solución lo que de cierta manera inhibe la reacción de oxidación/reducción para que siga ocurriendo.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En casi todos los experimentos se observó que la concentración de cobre y de cinc estuvo muy cercana entre sí, esto se puede atribuir a que las cantidades iniciales de los mismos son muy similares.

De las pruebas sin etilenglicol se concluye que al mantener constante la concentración del ácido sulfúrico y aumentar la concentración del peróxido de hidrógeno aumentaba la disolución de los metales como se muestra en la Tabla 4. Es decir, el grado de disolución de los metales es directamente proporcional a la concentración de peróxido de hidrógeno, lo que comprueba la hipótesis de una reacción de oxidación / reducción para oxidar estos compuestos sulfurados.

Por otro lado al mantener constante la concentración del peróxido de hidrógeno y aumentando la concentración del ácido sulfúrico se reduce la disolución de los metales como se muestra igualmente en la Tabla 4. Es decir, el grado de disolución de los metales es inversamente proporcional a la concentración de ácido sulfúrico.

Tabla 4. Resultados globales de los experimentos realizados sin etilenglicol [* 180 min]

H ₂ SO ₄	(M)	H ₂ O ₂			
		0,5	1	2	3
0,5	Fe (%)	1,28 *	1,67 *	2,65 *	6,53 *
	Cu (%)	15 *	19 *	29 *	37 *
	Zn (%)	14 *	15 *	32 *	38 *
1	Fe (%)	1,34	0,98	1,76	3,49
	Cu (%)	17	17	24	29
	Zn (%)	29	34	32	39
1,5	Fe (%)	1,34	1,19	2,13	3,73
	Cu (%)	15	17	36	27
	Zn (%)	37	32	42	48

Existe una particularidad en cuanto al cinc en solución, se comprobó en varios experimentos que la concentración de ácido sulfúrico es más influyente sobre los compuestos de cinc que la concentración de peróxido de hidrógeno, lo que corrobora la suposición de que el material al estar expuesto a la interperie, ya sea en el sitio de extracción como en el almacenamiento, reacciona con el oxígeno del aire para formar óxidos de cinc, los cuales son disueltos por el ácido sulfúrico al realizar los experimentos.

Para el experimento en el que se mantiene constante la concentración de peróxido de hidrógeno añadiendo la cantidad necesaria de peróxido cuando sea necesario se concluye que para el hierro la disolución es mayor cuando se añade el peróxido inicialmente, mientras que para el cobre y el cinc el efecto es el inverso, es decir, al mantener la concentración constante de peróxido de hidrógeno se favorece la disolución de calcopirita y esfalerita. Esto se muestra en la Tabla 5 a continuación:

Tabla 5. Resultados globales del experimento realizado variando el método de adición del H₂O₂

H ₂ O ₂	Fe (%)	Cu (%)	Zn (%)
1 constante	1,48	40	27
1 inicial	1,67	19	15
H ₂ SO ₄	0,5		(M)

De los experimentos en los que se incluye el etilenglicol se concluye que:

En el experimento en el que se mantienen constantes las concentraciones de ácido sulfúrico y de peróxido de hidrógeno, se tiene que se aumenta el grado de disolución tal como se observa en la Tabla 6.

Se concluye que en presencia de etilenglicol se reduce la velocidad inicial de reacción pero, al contrario de lo que ocurre sin etilenglicol, la reacción no entra en una meseta que luego comienza a descender sino que tiene una pendiente constante por lo que se presupone que la misma continuará estable durante más tiempo, esto se evidencia también en la Figura 39 que demuestra que la concentración de peróxido de hidrógeno no desciende tan dramáticamente con etilenglicol como sin él.

Tabla 6. Resultados globales de los experimentos realizados con etilenglicol

Etilenglicol (M)	Fe (%)	Cu (%)	Zn (%)
0	3,49	29	39
1	3,05	25	41
2	2,4	26	36
H ₂ O ₂	3		(M)
H ₂ SO ₄	1		(M)

Otra conclusión de estos experimentos es que el etilenglicol no logró eliminar por completo el efecto de pasivación ya que se veía azufre elemental flotando en el medio reactivo.

Se sugiere que para futuras investigaciones con este sistema reactivo se aumente el tiempo de observación para poder medir la reacción completa y ver el rendimiento global de la misma.

Para los experimentos en los que se varió la concentración de ácido sulfúrico pero se mantuvo la concentración de etilenglicol y peróxido de hidrógeno se concluye que para la pirita y la calcopirita, a menor concentración de ácido sulfúrico, el grado de disolución es el mayor, mientras que para la esfalerita estos valores son casi iguales tal como se muestra en la Tabla 7.

Para el experimento realizado añadiendo 1 M de peróxido de hidrógeno en intervalos de 20 minutos se concluye que para la pirita la disolución es mayor cuando se añaden al principio los 3 M de peróxido de hidrógeno, mientras que para la calcopirita el resultado es inverso, es decir, se disuelve mejor el cobre cuando se añade el peróxido en intervalos regulares. El resultado para la esfalerita es el mismo en ambos casos. Estos resultados se observan de mejor manera en la Tabla 8.

Tabla 7. Resultados globales de los experimentos realizados con etilenglicol variando [H₂SO₄]

H ₂ SO ₄	Fe (%)	Cu (%)	Zn (%)
0,25	2,35	27	36
0,5	1,22	22	34
1	1,5	17	34
H ₂ O ₂	3		(M)
Etilenglicol	1		(M)

Tabla 8. Resultados globales de los experimentos realizados con etilenglicol variando el método de adición del H₂O₂ [60 minn]

Etilenglicol	H ₂ O ₂ (M)	Fe (%)	Cu (%)	Zn (%)
1	3	2,35	27	36
0	1 x 3	1,39	47	36
H ₂ SO ₄		0,25		(M)

Debido a los bajos porcentajes de disolución de sulfuros metálicos obtenidos en este proyecto se puede concluir que este procedimiento, bajo las condiciones estipuladas en el mismo no es viable para su implementación industrial, sin embargo en el caso de material ya procesado mediante cianuración, que prácticamente solo tiene oro encapsulado en sulfuros, se podría analizar el costo beneficio de este procedimiento ya que actualmente es material que no puede ser extraído de otra manera. Además el impacto ambiental de esta lixiviación es mínimo.

En algunos casos se observa que la temperatura juega un papel importante en estas reacciones, a pesar de que en este proyecto no se documentó metódicamente la temperatura se pudo observar en algunos experimentos que al final del tiempo

determinado, el reactor se calentaba y la concentración de metales en solución aumentaba. Se recomienda realizar experimentos con un control sistemático de la temperatura, se pueden diseñar reactores que mantengan la temperatura constante, o reactores que estén sellados de manera que se evite el derrame del medio reactivo cuando éste entra en ebullición.

Como se puede concluir teóricamente después de observar las reacciones y empíricamente al observar los experimentos, el azufre elemental tiende a generar un efecto de pasivación sobre las reacciones de lixiviación de los sulfuros metálicos ya que se deposita en la superficie de las partículas y reduce el área de contacto entre las fases reactivas; es necesario buscar métodos que dispersen el azufre elemental de manera tal que se puedan maximizar las tasas de disolución de los sulfuros metálicos.

Se recomienda también realizar experimentos controlado la temperatura mediante reactores isotérmicos de manera que permita estudiar el efecto de la temperatura en estas reacciones.

BIBLIOGRAFÍA

Antonijevic, M. (2004). Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 329-334.

Atacama, U. d. (s.f.). *Hidrometalurgia*.

Aydogan, A. A. (2007). Dissolution kinetics of galena in acetic acid solutions with hydrogen peroxide. *Science Direct*, 189-195.

Dean, J. (s.f.). *Lange's Handbook of Chemistry*. New York: Mc Graw Hill.

Duyvesteyn, S. (2009). *Introduction to Extractive Metallurgy*. Utah: University of Utah.

Hagel, I. E. (1994.). *Minería del oro*. Concepción.: Instituto de Geología Económica Aplicada: Serie Monografías y Textos.

Mahajan, V. (2007). Enhanced leaching of copper from chalcopyrite in hydrogen peroxide-glycol system. *Minerals Engineering.*, 670 - 674.

Mancheno y Muñoz. (2009). *Recuperación de oro de soluciones post-lixiviación con cianuro de sodio mediante cementación con cinc y adsorción en carbón activado*. Quito: Tesis USFQ.

Martínez, S. (2000). *Metalurgia del Cinc*.

Morral, F. (1985). *Metalurgia General Volumen II*. Reverte.

Pemsler, J. P. (1975). Thermodynamic investigations on chalcopyrite. *Metallurgical Transactions B*, 311-320.

Skoog, D. A. (2005). *Fundamentos de química analítica*. Barcelona: Thomson.

Vignes, A. (2011). *Extractive Metallurgy 2: Metallurgical Reaction Processes*. London: John Wiley & Sons.

ANEXO 1.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL ESTÁNDAR.

- 1 Se especifican las concentraciones de los reactivos a utilizar.
- 2 Se preparan las soluciones directamente en el reactor de vidrio con las especificaciones de cada experimento ya fijadas de manera que el volumen de la solución reactiva sea de 3 litros en total, es decir, calcular independientemente los volúmenes tanto del ácido sulfúrico como del peróxido de hidrógeno para generar 3 litros de solución a la concentración deseada, esto tomando en cuenta los valores de concentración hallados en la titulación de los reactivos concentrados.
- 3 Se pesan 300g del mineral a ser evaluado, esto genera una relación en peso de 1 a 10 con la solución. Asumiendo una densidad de la solución reactiva de 1 kg/l.
- 4 Se coloca el reactor de vidrio en la base del taladro y acoplar el agitador a la cabeza del taladro.
- 5 Se acciona el taladro y se toma una muestra de la solución para comprobar las concentraciones iniciales de cada reactivo.
- 6 Con el taladro en marcha, se añade la muestra de manera que ésta se mezcle completamente dentro del reactor. Éste será el tiempo t_0 de todos los experimentos.
- 7 Se toman las muestras en intervalos regulares.

- 8 Se realizan las diluciones necesarias para cada caso de manera que se puedan preparar soluciones de 100 ml para ambas titulaciones y aproximadamente 40 ml para la lectura de absorción atómica.
- 9 Se realizan las titulaciones.
- 10 Se almacenan las muestras para ser analizadas en el equipo de absorción atómica.
- 11 Luego de realizar todos los análisis. Se debe tabular e interpretar los resultados.

ANEXO 2.

PROCEDIMIENTO DE DILUCIÓN PARA LAS TITULACIONES.

- 1 Se toma la muestra de 25 ml del medio reactivo.
- 2 Se deja filtrar esta solución ya que contiene muchos sólidos sin disolver.
- 3 Luego del filtrado se toman 5 ml y se los diluye hasta llegar a 100 ml en un balón aforado, lo que nos da una relación de 1/20 para esta muestra. Esta solución será titulada para determinación de peróxido de hidrógeno.
- 4 Se toman 10 ml y se los diluye hasta llegar a 100 ml en un balón aforado, lo que llega a una relación de 1/10 para la muestra. Esta solución será utilizada para la valoración de ácido sulfúrico.
- 5 Se toman 5 ml del filtrado y se los diluye hasta 100 ml en un balón aforado, se agita y luego se toman 10 ml de la segunda solución y se los diluye nuevamente hasta 100 ml en un balón aforado de manera de que ésta solución se encuentre con una relación de 1/200, ésta muestra se la almacena para su posterior análisis en el equipo de absorción atómica, en casos en los que los valores de medición se salgan del rango establecido fueron necesarias diluciones 1/10 adicionales.

ANEXO 3

PROCEDIMIENTO DE LECTURA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

- 1 Se preparan las soluciones estándar en los rangos establecidos para el metal a ser analizado.
- 2 Se coloca la lámpara adecuada en el equipo.
- 3 Se revisa que el equipo esté calibrado para la lectura del metal a ser analizado.
- 4 Se ajusta la inclinación de la lámpara para alcanzar la longitud de onda adecuada para el metal a ser analizado.
- 5 Se ingresan los valores estándar a ser medidos en el equipo.
- 6 Se realizan mediciones individuales de los estándares preparados e ingresarlos uno a uno al equipo.
- 7 Se genera la curva de calibración y se revisa que ésta se encuentre ajustada. En caso de haber variaciones importantes, se debe repetir la medición del estándar desviado.
- 8 Una vez calibrado el equipo para la lectura, se deben ordenar las muestras de manera que se evite cualquier confusión en la tabulación de los datos.
- 9 Se anotan las diluciones en las que se encuentran las muestras a ser analizadas. Al realizar las mediciones se deben anotar tres lecturas y luego se trabaja con el promedio para el análisis de los datos, en caso de que las muestras se salgan del

rango establecido es necesario realizar una dilución adicional de 1/10 para poder realizar la lectura.

- 10 Luego, de ser necesario, se repite todo el procedimiento para analizar otro metal.
- 11 Al finalizar las mediciones apagar el equipo y retirar las lámparas para ser almacenadas donde corresponda.
- 12 Revisar que las conexiones de gas se encuentren apagadas.