



RECUPERACIÓN DE COBRE A PARTIR DE LA MALAQUITA UTILIZANDO SOLUCIONES DE TARTRATO MEDIANTE PROCESO DE LIXIVIACIÓN, PUNO 2017

COPPER RECOVERY FROM THE MALAQUITA USING TARTRATE SOLUTIONS THROUGH THE LIXIVIATION PROCESS, PUNO 2017

Esteban Rey Chávez Gutiérrez¹

¹Universidad Nacional del Altiplano Puno, Facultad de Ingeniería Geológica e Ingeniería Metalúrgica, Av. Sesquicentenario 1145 rechavezguti@gmail.com

RESUMEN

El presente trabajo de investigación señala que la industria minera beneficia minerales oxidados de cobre como malaquita utilizando ácido sulfúrico, siendo la tendencia actual buscar reactivos alternativos menos agresivos con el medio ambiente, por lo que se propone como objetivos evaluar la influencia de soluciones de tartrato en la recuperación de cobre a partir de la malaquita en comparación al ácido sulfúrico. Como metodología se consideró 1170 g de mineral -3/8" en columnas de PVC de 4" de diámetro para cada prueba y como variables independientes tasa de riego, tiempo y concentración de tartrato según diseño experimental; las muestras fueron analizadas por espectrometría ultravioleta visible aplicando la ecuación de Beer-Lambert: $A = \epsilon I C$ y absorción atómica. Los resultados indican recuperaciones de 1.039 g de cobre por litro de solución en 5 días de proceso, 26.3% del total recuperado, y 2.909 g/l en 32 días, 73.7% del total recuperado, alcanzando 3.948 g/l en 37 días de proceso, mientras que el proceso con ácido sulfúrico respondió favorablemente en los primeros días alcanzando recuperaciones de 4.2 g/l en 5 días de proceso, 65.6% del total recuperado, disminuyendo la velocidad de extracción con el tiempo a 2.2 g/l en 32 días, 34.4% del total recuperado, lo que concuerda con lo mencionado por (Bingöl y Canbazoglu, 2004) y (Nicol, 2018), alcanzando 6.4 g/l de Cu^{2+} en 37 días; como conclusión la solución de tartrato además de ser una especie biodegradable y amigable con el medio ambiente se presenta como una nueva alternativa tecnológica para el procesamiento de cobre con lixiviación selectiva.

Palabras clave: Ácido sulfúrico, biodegradable, lixiviación, malaquita, tartrato.

ABSTRACT

The present research work indicates that the mining industry benefits oxidized copper ores such as malachite using sulfuric acid, the current trend being to look for less aggressive alternative reagents with the environment, for what is proposed as objectives to evaluate the influence of tartrate solutions on copper recovery from Malachite compared to sulfuric acid. As a methodology it was considered

1170 g of mineral -3/8" in PVC columns of 4" in diameter for each test and as independent variables irrigation rate, time and tartrate concentration according to experimental design; the samples were analyzed by visible ultraviolet spectrometry applying the Beer-Lambert equation: $A = \epsilon I C$ and atomic absorption. The results indicate recoveries of 1,039 g of copper per liter of solution in 5 days of process, 26.3% of the total recovered, and 2,909 g/l in 32 days, 73.7% of the total recovered, reaching 3,948 g/l in 37 days of process, while the sulfuric acid process responded favorably in the first days reaching recoveries of 4.2 g/l in 5 days of process, 65.6% of the total recovered, decreasing the extraction speed with the time at 2.2 g/l in 32 days, 34.4% of the total recovered, which is consistent with what was mentioned by (Bingöl and Canbazoglu, 2004) and (Nicol, 2018), reaching 6.4 g/l of Cu^{2+} in 37 days; In conclusion, the tartrate solution, in addition to being a biodegradable and environmentally friendly substance, is presented as a new technological alternative for copper processing with selective leaching.

Keywords: Biodegradable, leaching, malachite, sulfuric acid, tartrate.

*Autor para correspondencia: rechavezguti@gmail.com



INTRODUCCIÓN

En el nivel de investigación científica resulta importante evaluar el proceso de lixiviación de la malaquita a partir de minerales oxidados de cobre teniendo en consideración la ley de cobre en el mineral, el comportamiento metalúrgico y el impacto ambiental. Un proceso convencional de lixiviación de malaquita implica utilizar ácido sulfúrico que por su naturaleza genera contaminación ambiental, por lo que en el presente trabajo se investiga nuevas alternativas como lo son las soluciones de tartrato, además se debe indicar que para iniciar operaciones en la industria del procesamiento de minerales exigen cumplir con ciertos requisitos antes de obtener la concesión de beneficio (autorización), siendo uno de los más importantes el estudio de impacto ambiental, por lo que trabajando con ácido sulfúrico en los procesos de lixiviación se tiene el inconveniente de generar un impacto ambiental negativo, sin embargo, a pesar de ello se sigue utilizando este tipo de proceso en la industria minera, razón por la cual se propone formular un proceso alternativo que pueda producir iguales o mejores rendimientos en la recuperación de cobre y ser menos ofensivo del medio ambiente. Este tipo de proceso consiste en lixiviar minerales oxidados de cobre usando solución de tartrato en medio básico, con lo cual se alcanza obtener una lixiviación selectiva disminuyendo el impacto ambiental negativo por ser un producto orgánico biodegradable.

Se debe considerar que los procesos hidrometalúrgicos como una de las alternativas de beneficio de minerales oxidados es relativamente reciente y ha tomado gran importancia debido a su capacidad para procesar mineral a precios competitivos en comparación con otros métodos de procesamiento (Tejeda, Reyes y Karelovic, 2013), en base a los conocimientos y desarrollo de la química inorgánica y orgánica que ha permitido trabajar con reactivos convencionales apropiados como el ácido sulfúrico, ácido nítrico u otros que están siendo investigados en base a especies orgánicas como el ácido oxálico (Isosaari, Marjavaara y Lehmus, 2010), la tiourea o como se propone en el presente trabajo el uso de soluciones de tartrato que se puede obtener a partir del ácido tartárico, tartrato de sodio y potasio o bitartrato de potasio.

El cobre resulta ser estratégico para el desarrollo sostenible de la sociedad, metal que presenta múltiples aplicaciones desde la antigüedad y en la actualidad de importancia en usos domésticos y en la industria ya sea puro o aleado con otros metales, tales como zinc (para formar latón), aluminio o de estaño (para formar bronce), adquiriendo nuevas características para su uso en aplicaciones altamente especializadas, además, según investigaciones recientes presenta muy buenas propiedades antimicrobianas (Prado, Vidal y Durán, 2012). Según (Cooper, 2017) el Perú cuenta con grandes yacimientos de cobre, cuyas reservas en el año 2017 crecieron 31%, siendo así que entre reservas probadas y probables, llegaron a los 107 millones de toneladas, y son las más altas registradas en la última década; además, se espera que unas seis operaciones que representan cerca del 90% de la producción de cobre peruano, ejecuten trabajos de expansión y crecimiento siendo las más relevantes Antapaccay (Cusco), Toquepala (Tacna), Cerro Verde (Arequipa) y Las Bambas (Apurímac), que cerraron el 2017 con una producción comercial récord y Toromocho (Chinalco), en el centro, Antamina (Áncash), que acaba de culminar su proceso de crecimiento, lo que permitirá aumentar hasta 20% (500 mil toneladas) la producción anual de cobre del país, siendo que actualmente se producen 2.390 millones de toneladas de cobre (Gobitz, 2018).

Se espera alcanzar las metas propuestas en producción nacional de cobre, considerando que para ello las empresas primeramente deben obtener la licencia social y desarrollar una exploración, explotación y procesamiento responsable de acuerdo a las normas vigentes; además, se debe considerar la aplicación de procesos alternativos en base a reactivos menos agresivos con el medio ambiente como son los tartratos sales con baja solubilidad la misma que se incrementa en un medio básico, necesita 95 partes

de agua fría para disolverse y es insoluble en el alcohol (Hirokawa y Kiso, 1982). Según Beckel (2000) el procesamiento de minerales oxidados de cobre por lixiviación, consiste en una disolución de cobre en soluciones ácidas, la razón por la cual se trabaja el desarrollo de los procesos hidrometalúrgicos proviene del hecho que los minerales oxidados de cobre de baja ley no eran susceptibles de ser concentrados por la operación convencional de flotación aplicado a minerales sulfurados.

Según (Ortiz, Canchari y Soto, 2010) la lixiviación in situ se encarga de la recuperación de elementos valiosos en el lugar de origen, usando agentes lixiviantes apropiados, para en una siguiente etapa recuperar las soluciones cargadas para su procesamiento, así mismo (Zabala, 2013) sostiene que la lixiviación en botaderos (bump leaching), consiste en lixiviar desmontes o sobrecarga de minas de tajo abierto, los que debido a sus bajas leyes ($<0.4\%$ Cu) no pueden ser tratados por métodos convencionales, además para (Cárdenas *et al.*, 2011) indican que la lixiviación en batea o por percolación sólo tiene un carácter histórico, no por ser menos eficiente que la lixiviación en pilas, sino por el nivel de inversiones que implica; en la actualidad, la mayoría de las plantas de procesos benefician los minerales mediante procesos convencionales de lixiviación en pilas, se caracteriza por la mayor trituración a que se someten los minerales, seguida de un pretratamiento con ácido sulfúrico concentrado para su aglomeración y la posterior formación de pilas rectangulares del mineral pretratado.

Además (Chucos y Espinoza, 2016) sostiene que la operación de lixiviación por agitación puede ser continua o intermitente, es indicado para minerales de alta ley, o bien para concentrados, por necesidad de rapidez en el tratamiento, la agitación actúa sobre minerales de tamaño fino, en los que no es posible aplicar el método por percolación. La agitación hace posible que el tiempo de contacto sea reducido a horas, en lugar de días. Según (Chávez, 2009) estudia la termodinámica del proceso hidrometalúrgico de minerales oxidados de cobre en medio básico usando el Bitartrato de Potasio, además indica que resulta ser importante por dos razones, la primera porque resulta ser una especie química disponible comercialmente y empleada con frecuencia en la industria alimentaria y segundo que puede complejar al ión cobre (II) en pH básico entre valores de 9 y 14, la metodología que usó fue la evaluación experimental de la solubilidad de mineral oxidado de cobre (malaquita) por efecto del ión tartrato en 200 ml de solución con muestras de 50 g de mineral, de granulometría 74.46% malla -100 (150 μm), además propone conocer el efecto de la concentración del ión tartrato, identificar el efecto del pH del medio acuoso y valorar el efecto del tiempo de reacción para el proceso, concluyendo que el proceso es termodinámicamente favorable, formando el complejo organometálico cobre tartrato, Además, (Chávez y Sarmiento, 2015) indican que la concentración de 8% del ión tartrato, el pH del medio que fue de 13.7 y el tiempo de reacción de 25 días presentan una relación directa muy significativa en el grado de extracción, con recuperaciones de 92.28% de cobre.

Por otro lado (Herrera, 2010), propone el uso de soluciones diluidas de ácido cítrico, por ser este un ácido biodegradable; ya que se encuentra principalmente en el zumo de limón, y en otras frutas de consumo humano por lo que asume que no debe contaminar el medio ambiente, constituyéndose entonces este reactivo en una alternativa en la extracción de cobre a partir de la malaquita por proceso hidrometalúrgico. Presenta como la conclusión más relevante en función de los objetivos trazados que la variable tiempo de lixiviación es la de mayor influencia sobre el proceso, seguido de la granulometría del mineral y concentración del ácido cítrico en la extracción del cobre a partir de la malaquita.

La investigación desarrollada por (Quille, 2010), sostiene que el mineral de cobre extraído de los socavones del cerro Azoguine de la ciudad de Puno, contiene alta ley de Cu, realiza estudios de la cinética de lixiviación de minerales de malaquita y azurita por agitación con reactivos orgánicos de ácido cítrico, ácido fórmico y ácido acético. Las variables propuestas para la investigación fueron el tipo de reactivo orgánico, concentración de reactivo orgánico, el tamaño de partícula y temperatura, indica que

en la lixiviación de minerales de cobre con solución 0,3087 M de ácido cítrico alcanza 68% de extracción de cobre, en 4 horas de lixiviación con un tamaño de mineral 100% malla menos 60, así mismo determina la energía de activación a temperaturas de 16° y 35°, cuyo valor obtenido es 11,2281 KJ/mol. En la lixiviación de minerales de cobre con solución 1,029 M de ácido fórmico logra alcanzar 75% de extracción de cobre en 2 horas de lixiviación para un tamaño de partícula 100% malla menos 60, en la lixiviación con solución 1,014 M de ácido acético obtiene un porcentaje de extracción de cobre del 36%; en un tiempo de lixiviación de 5 horas. Concluye la investigación indicando que el ácido fórmico presenta mejores rendimientos con 75% de extracción para el mismo tamaño de partículas.

Liu *et al.*, (2010) investigaron la cinética de lixiviación para minerales de cobre, utilizando soluciones de cloruro de amonio y amonio como alternativa de reemplazo del ácido sulfúrico, que ante la presencia de carbonatos en algunos yacimientos de minerales incrementa significativamente el consumo de ácido, por lo cual consideran el amoníaco porque no reacciona con los carbonatos que se encuentran presentes en los nuevos yacimientos, lo que contribuye en la reducción de costos. Investigan la concentración de agente lixivante, tamaño de partícula de mineral, relación sólido-líquido y la temperatura. En sus resultados muestran que la temperatura, la concentración de amoníaco y el cloruro de amonio tienen una influencia favorable en la velocidad de lixiviación de los minerales oxidados de cobre, pero, la velocidad de lixiviación disminuye al aumentar el tamaño de partícula y la relación sólido-líquido.

Chucos y Espinoza (2016) reportan la influencia que tiene el pH y la concentración del ácido cítrico en la lixiviación de un mineral oxidado de cobre, proveniente de la Sociedad Minera Austria Duvaz – Morococha que en su composición presenta Cu, Pb, Zn y Ag; el cobre como el más importante con una ley de 9.05%, con una composición química de la cuprita en el cobre oxidado de 77.08%. El método que proponen es la lixiviación agitada, donde se mantiene constante el tamaño de partícula a malla -100, la velocidad de agitación a 500 rpm y un tiempo máximo de 4 horas por prueba experimental. Consideró variar las condiciones de: pH a 2, 3 y 4, la concentración del ácido cítrico (agente lixivante) a 0.2 M, 0.4M y 0.6 M. Las muestras fueron analizadas por absorción atómica. Concluyen que el pH tiene un efecto positivo en la recuperación de cobre, a pH=3 la recuperación de cobre crece relativamente a concentraciones de 0.2 M y 0.6 M; pero a pH=3 y a concentración de 0.4 M el pH tiene un efecto negativo en la recuperación de cobre, lo cual es dependiente de la concentración de ácido cítrico. Para valores de pH = 4, la recuperación de cobre disminuye con el aumento de la concentración del ácido cítrico.

Lingan y Lucano (2014) presentan la influencia del pH y la concentración del ácido cítrico en la lixiviación por agitación de minerales oxidados de cobre tipo Crisocola del distrito de Salpo - La Libertad, presentan dos variables: pH en los niveles 1.0, 2.0, 3.0 y 4.0 y la variable concentración de ácido cítrico en los niveles de 0.2 M, 0.4 M, 0.6 M y 0.8 M. Trabajan con 100 gramos de muestra, con porcentaje de sólidos de 33.3%, granulometría 95% - #10, velocidad de agitación de 335 rpm, tiempo de agitación de 3 horas y a condiciones ambientales. El mineral de estudio fue Crisocola con una ley de 6.64% Cu, 9.94% Fe y 0.17% Al; luego de la lixiviación obtienen 90.69% de cobre a una concentración de ácido cítrico 0.4 M y pH 3.0. para (De Filipo, Rossi y Atzei, 1992), El tartrato también es estudiado en el revestimiento de latón sobre acero de un baño de aleación a base de tartrato como agente complejante utilizando métodos electroquímicos y técnicas de análisis de superficies. El uso de un baño de aleación basado en tartrato permite el revestimiento de acero con latón de una composición predeterminada en una sola operación electroquímica. La caracterización posterior de las placas revela que la composición de las mismas es homogénea en toda su profundidad y que el hierro está expuesto solo en la interfaz latón / acero.

En el presente estudio (Gargul *et al.*, 2019) presentan una alternativa al proceso de recuperación de Cu y Pb mediante procesos hidrometalúrgicos utilizando soluciones a partir de un agente complejante orgánico que para este caso resulta ser el ácido cítrico que interactúa mediante los oxígenos libres que quedan con carga negativa al liberar tres hidrógenos de su estructura. El objetivo de este estudio fue determinar los parámetros del proceso en los que la efectividad del proceso de lixiviación de plomo es mayor con la transferencia mínima de cobre a la solución. La evolución del proceso fue monitoreada mediante espectrometría de absorción atómica (AAS). Concluyendo que este método hidrometalúrgico se presenta como una alternativa al tratamiento existente de escoria en un horno eléctrico y un convertidor.

En el proceso de lixiviación de malaquita con ácido sulfúrico y considerando que se trata de un método convencional, se presentan investigaciones vinculadas al trabajo, siendo el caso que según la investigación realizada por (Bingöl y Canbazoglu, 2004) en la lixiviación de minerales oxidados de cobre, la malaquita se disuelve fácilmente con ácido sulfúrico, produciendo altas recuperaciones de cobre, además manifiestan que para concentraciones altas de reactivo existe una relación directa entre la concentración de ácido y la disolución de malaquita, también encuentran que la lixiviación comprendía dos pasos, una disolución muy rápida inicial con recuperación de cobre del 85% en 15 minutos y un segundo paso más lento, además después de 210 min de lixiviación, se encontró que el efecto del tamaño de partícula sobre la disolución era despreciable, la disolución de la malaquita aumentó ligeramente con la temperatura, pasando del 94% al 98% a medida que la temperatura aumentó de 25 a 80 °C.

La lixiviación de malaquita pura en soluciones diluidas (0.033 a 0.15 M) de ácido sulfúrico presenta una cinética muy favorable, considerando que la velocidad de disolución es inversamente proporcional al tamaño de partícula y se ve incrementada al aumentar la concentración de ácido. En la práctica, la malaquita se lixivia principalmente durante la lixiviación en pilas de minerales oxidados, sulfurados o sulfuros secundarios (Nicol, 2018).

Para la evaluación del efecto del ácido sulfúrico en el proceso de lixiviación de la malaquita en medio ácido se trabajó con muestras de 1170 g de mineral, de granulometría $-3/8$ de pulgada se sometieron a lixiviación en columnas de PVC de diámetro 4 pulgadas, con tasa de riego de 15 l/h/m², el tiempo de lixiviación fue de 37 días y la concentración de ácido sulfúrico de 10 g/l. Alícuotas de 5 ml fueron removidas con cuidado, cada 24 horas y el volumen de solución repuesto con la adición de 5ml de solución fresca de agente lixivante, las muestras fueron sometidas al examen de espectrometría de absorción atómica, donde se determinó la concentración en ppm y posterior cuantificación de iones Cu²⁺ en g/l.

MATERIALES Y MÉTODOS

La investigación se realizó con muestras de mineral del cerro Azoguine, Distrito, Provincia y Departamento de Puno, siendo las coordenadas WGS84 consideradas para el estudio E:389160; N:8249174; C:4045. La investigación es de tipo aplicativo, cuantitativo, experimental. La investigación es experimental, bajo el modelo caso control donde se trabajará con las variables independientes.

Como población de estudio se consideró especímenes a partir de minerales de malaquita en los cuales se permite desarrollar la lixiviación en un medio no convencional como lo es el medio básico. Se consideró una muestra representativa de 100 kilogramos, con una granulometría inicial aproximada menor a 6 pulgadas, la misma que fue preparada desde tamaños mayores hasta llegar tamaños menores a 3/8 de pulgada adecuado para la investigación y que, además se obtiene como producto de la trituradora de

mandíbulas en el laboratorio de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Nacional del Altiplano. En el desarrollo de la investigación para los objetivos propuestos se utilizó como técnica la experimentación pura en laboratorio y sistema de registro de eventos observados.

El proyecto de investigación se ejecutó considerando una muestra representativa de 100 kilogramos, con una granulometría aproximada de partículas menores a 6 pulgadas, la misma que fue preparada en los laboratorios de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica bajo el siguiente procedimiento:

El mineral fue inicialmente triturado en una chancadora de quijadas 100% menores a 3/8 de pulgada, de donde se obtiene un producto con el cual se trabajó las pruebas experimentales, Se realizó una reducción del volumen de muestra mediante cono y cuarteo, luego se tomó las cantidades necesarias para cada una de las pruebas, las mismas que fueron de 1170 g., Se procedió con la lixiviación sobre el mineral representativo de la muestra total, considerando evaluar el efecto del tartrato y el ácido sulfúrico en el proceso de lixiviación de la malaquita, para determinar la influencia de las variables en el proceso, Se discute los resultados de la lixiviación en medio básico y medio ácido, estableciendo la influencia del método en la recuperación de cobre, (Aguad, Jordan y Vargas, 2006), (Ipinza y Flaquer, 2014). El análisis químico del mineral evaluado se realizó por titulación y absorción atómica en los laboratorios de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Nacional del Altiplano.

Las pruebas de laboratorio se desarrollaron según el diseño de las pruebas experimentales considerando las variables propuestas, El siguiente procedimiento ha sido empleado como caso típico para la evaluación de la solubilidad del mineral cuyo protocolo es el siguiente:

Muestras de 1170 g de mineral, de granulometría $\leq 3/8$ de pulgada se sometieron a lixiviación en columnas de PVC de diámetro 4 pulgadas, con tasas de riego, tiempo y concentración de soluciones de tartrato según el diseño experimental.

C = Columna de lixiviación

C-1: Tasa de riego	= 20 l/h/m ²
Concentración de reactivo	= 8%
C-2: Tasa de riego	= 10 l/h/m ²
Concentración de reactivo	= 8%
C-3: Tasa de riego	= 10 l/h/m ²
Concentración de reactivo	= 12%
C-4: Tasa de riego	= 20 l/h/m ²
Concentración de reactivo	= 12%
C-5: Tasa de riego	= 15 l/h/m ²
Concentración de reactivo	= 10%

Alícuotas de 5 ml fueron removidas con cuidado, cada 24 horas y el volumen de solución repuesto con la adición de 5 ml de solución fresca de agente lixivante.

Alícuotas de solución de tartrato en medio básico fueron sometidas al examen de espectrometría de Ultravioleta visible, donde se determinó la absorbancia y posterior cuantificación de iones Cu^{2+} aplicando la ecuación de Beer-Lambert: Para la evaluación del efecto del ácido sulfúrico en el proceso de lixiviación de la malaquita en medio ácido se trabajó con muestras de 1170 g de mineral, de granulometría $\leq 3/8$ de pulgada se sometieron a lixiviación en columnas de PVC de diámetro 4 pulgadas, con tasa de riego de 15 l/h/m², el tiempo de lixiviación fue de 37 días y la concentración de ácido sulfúrico de 10 g/l. Alícuotas de 5 ml fueron removidas con cuidado, cada 24 horas y el volumen de

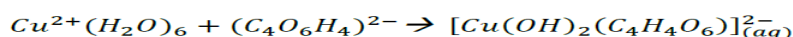
solución repuesto con la adición de 5ml de solución fresca de agente lixiviante, las muestras fueron sometidas al examen de espectrometría de absorción atómica, donde se determinó la concentración en ppm y posterior cuantificación de iones Cu^{2+} en g/l.

Para el diseño experimental se trabajó con un diseño factorial 2^n que permite la planeación, conducción y evaluación de los resultados de las pruebas experimentales en el proceso de lixiviación con tartrato. Las pruebas experimentales se desarrollaron según el diseño experimental con ocho pruebas donde las variables se consideran en sus niveles mínimo y máximo, además se consideró dos pruebas centrales.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto de las soluciones de tartrato en el proceso de lixiviación de la malaquita.

De los antecedentes y evaluaciones desarrolladas, podemos indicar que el pH de la solución influye directamente para la predominancia de una de las tres especies H_2A , HA^- ó A^{2-} a partir del ácido tartárico, bitartrato de potasio, bitartrato de sodio o sal de Rochelle, además en un medio alcalino la solubilidad del tartrato se ve favorecida alcanzando concentraciones mayores a 10%, que en condiciones normales alcanza una solubilidad promedio de 0.5% (González *et al.*, 2017).



Se determina que el tartrato presenta una reacción espontánea con el cobre en una solución alcalina formando un complejo organometálico de tartrato de cobre, según la reacción:

Teoría que se confirma mediante las pruebas experimentales desarrolladas en el laboratorio, cuya cuantificación de resultados es mediante espectrofotometría ultravioleta visible aplicando la ley de Beer – Lambert ($A = \epsilon IC$).

Resultados experimentales

Según el diseño experimental, se consideró como variables independientes la tasa de riego, el tiempo, concentración de tartrato y como variable dependiente la recuperación de cobre en gramos por litro a partir de la malaquita con el agente lixiviante tartrato, resultados que se presentan, el cual permite observar las variables e interacciones y su influencia en relación a la lixiviación (Figura 1).

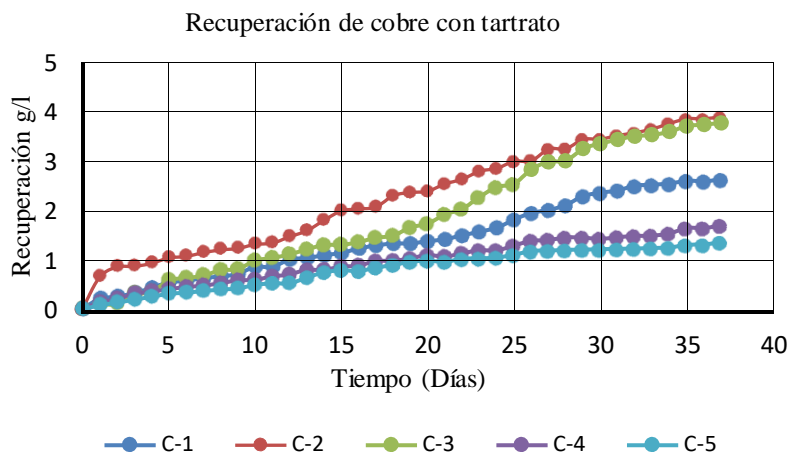


Figura 1. Evolución de la recuperación de cobre con soluciones de tartrato

Se presenta la evolución del proceso de lixiviación con soluciones de tartrato a diferentes concentraciones con formación de complejos organometálicos, además se consideró como variable la tasa de riego y el tiempo donde la mejor recuperación se presentó en la columna 2 con una máxima recuperación de 3.894 g/l seguido de la columna 3 con 3.769 g/l, para la columna 1 se alcanzó 2.625 g/l, en la columna 4 se recupera 1.701 g/l y en la columna 5 con 1.362 g/l considerando 37 días de proceso para todos los casos, donde el tiempo resultó ser la variable de mayor influencia, resultados que son ratificados por (Deng *et al.*, 2017), que proponen una nueva alternativa de lixiviación de óxidos como malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) con la especie orgánica ácido 5-sulfosalicílico con formación de complejos organometálicos.

Además, (Abd El Rehim y El Ayashy, 1978) investiga la electrodeposición de las aleaciones de cobre, cinc en soluciones alcalinas de tartrato, donde el cobre que está presente como cobre (II) formando el complejo de tartrato; asimismo (Bingöl, Canbazoglu y Aydoğan, 2004), en la investigación de una solución acuosa de carbonato de amonio en la lixiviación del mineral de la malaquita en presencia de amoníaco sostiene que el cobre disolvió bajo la forma del ion complejo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{+2}$, mientras que los minerales de la ganga no reaccionan con amoníaco.

Efecto del ácido sulfúrico en la recuperación de cobre a partir de la malaquita

De la evaluación desarrollada se puede aseverar que el proceso de recuperación de cobre con ácido sulfúrico es una reacción netamente química $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CuSO}_4 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, se desarrolló la influencia del pH desde 0 hasta 14 para las siguientes constantes de equilibrio K_1 , K_2 y k_3 . (Figura 2).

Son las constantes de disociación primaria, secundaria y terciaria respectivamente. Cada etapa del proceso de disociación tiene su propia constante de ionización y la magnitud de estas constantes permite conocer la extensión que cada ionización ha alcanzado a una concentración determinada.

De las evaluaciones realizadas en k_1 , k_2 y k_3 en función del pH, se determinó la concentración de cobre total como $\log [\text{Cu}^{2+}]_{\text{total}}$, se concluye que para el primer equilibrio la concentración de cobre no depende del pH, para el segundo y tercer equilibrio la concentración de cobre está en función del pH.

Considerando que la lixiviación de minerales oxidados de cobre con ácido sulfúrico es un proceso convencional, se desarrolló la lixiviación experimental con una tasa de riego de 15 l/h/m^2 , concentración de ácido sulfúrico 10 g/l, variables de operación similares a los puntos centrales de lixiviación con bitartrato de potasio y con un tiempo de 37 días, donde según (Surco, 2012) en las pruebas de lixiviación en columnas para minerales oxidados y sulfurados de cobre la concentración crítica de ácido sulfúrico en la solución lixivante durante la etapa de riego es de 8 g/l considerando un factor de seguridad de 1.57.

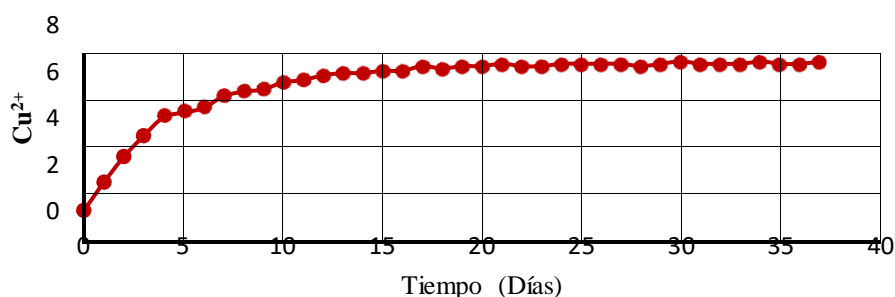


Figura 2. Recuperación de cobre a partir de la malaquita con ácido sulfúrico

Nos ilustra la evolución de la lixiviación de la malaquita con ácido sulfúrico, alcanzando grandes recuperaciones en los primeros 5 días, con una clara tendencia a disminuir hasta los 37 días de proceso. La respuesta de la solubilidad de cobre al proceso a partir de la malaquita fue muy favorable en los primeros días disminuyendo la extracción conforme transcurría el tiempo, lo que coincide con lo propuesto por (Bingöl y Canbazoglu, 2004) quien indica que en la lixiviación de minerales oxidados de cobre la malaquita se disuelve fácilmente con ácido sulfúrico produciendo altas recuperaciones de cobre donde encuentra que la lixiviación comprendía dos pasos, una disolución muy rápida inicial y un segundo paso más lento, además (Nicol, 2018) manifiesta sobre la lixiviación de la malaquita en soluciones diluidas de ácido sulfúrico (0.033 a 0.15 M) presenta una cinética muy favorable, considerando que la velocidad de disolución es inversamente proporcional al tamaño de partícula y se ve incrementada al aumentar la concentración de ácido.

Recuperación de cobre usando como agente lixivante soluciones de tartrato frente al ácido sulfúrico

Se aprecia la evolución de la recuperación de cobre con soluciones de tartrato y con ácido sulfúrico, donde la velocidad de reacción del cobre a partir de su mineral con soluciones de tartrato es menor la misma que se ve favorecida con el tiempo, alcanzando una recuperación de 3.894 g/l de cobre en 37 días de proceso (Figura 3).

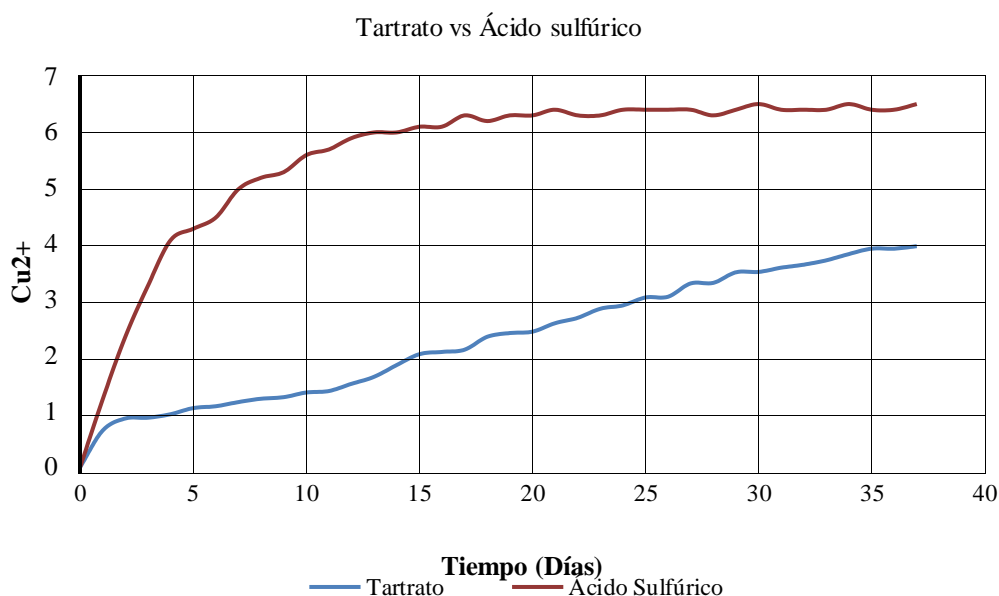


Figura 3. Evolución de la recuperación de cobre a partir de la malaquita con tartrato y ácido sulfúrico.

Resultado que coincide con lo propuesto por (Herrera, 2010) donde con el uso de soluciones de ácido cítrico en la extracción de cobre a partir de la malaquita por proceso hidrometalúrgico con formación de complejos organometálicos indica que la variable tiempo de lixiviación es la de mayor influencia sobre el proceso. De los resultados obtenidos se puede indicar que, en la recuperación de cobre a partir de la malaquita, las soluciones de tartrato además de ser un producto orgánico biodegradable, y menos agresivo con el medio ambiente, responde favorablemente en el proceso de lixiviación de la malaquita desde un punto de vista termodinámico y ratificado con las pruebas experimentales desarrolladas en un medio de pH básico, donde la solubilidad se da en forma espontánea; mientras que el ácido sulfúrico presenta una alta velocidad de recuperaciones de cobre a partir de la malaquita en los primeros días tal como se presenta.

Se afirma que el complejo de cobre formado por soluciones de tartrato se desarrolla desde los oxígenos que presentan cargas negativas por la liberación de dos cationes por molécula de tartrato, efecto que se ve favorecido con la incrementación del pH, afirmación que coincide con el estudio propuesto por (Gargul *et al.*, 2019) (Tabla 1).

Tabla 1. Recuperación de cobre con soluciones de tartrato frente al ácido sulfúrico

N° de Muestra	A ²⁻	H ₂ SO ₄	N° de Muestra	A ²⁻	H ₂ SO ₄
0	0	0	19	2.362	6.2
1	0.645	1.2	20	2.387	6.2
2	0.856	2.3	21	2.536	6.3
3	0.869	3.2	22	2.63	6.2
4	0.931	4	23	2.791	6.2
5	1.039	4.2	24	2.85	6.3
6	1.071	4.4	25	2.99	6.3
7	1.145	4.9	26	3.003	6.3
8	1.204	5.1	27	3.238	6.3
9	1.231	5.2	28	3.247	6.2
10	1.314	5.5	29	3.434	6.3
11	1.34	5.6	30	3.44	6.4
12	1.467	5.8	31	3.514	6.3
13	1.591	5.9	32	3.568	6.3
14	1.798	5.9	33	3.645	6.3
15	1.99	6	34	3.756	6.4
16	2.03	6	35	3.85	6.3
17	2.069	6.2	36	3.85	6.3
18	2.296	6.1	37	3.894	6.4

donde presenta como una alternativa al proceso de recuperación de Pb y Cu mediante procesos hidrometalúrgicos utilizando soluciones a partir de un agente complejante orgánico que para el caso resulta ser el anión citrato que interactúa mediante los oxígenos libres que quedan con carga negativa al liberar tres hidrógenos de su estructura; igualmente (Bustamante, 2016) propone la lixiviación de minerales oxidados de cobre en solución de Etilendiaminotetraacétato de sodio (EDTA) indicando que la recuperación de iones cobre se ve favorecida en un medio básico con formación de complejos.

CONCLUSIONES

Como resultado de la evaluación del efecto de las soluciones de tartrato en el proceso de lixiviación de cobre a partir de la malaquita a un tamaño de partícula de -3/8 de pulgada en columna de PVC de 4 pulgadas de diámetro, donde con una tasa de riego entre 10 y 20 l/h/m², tiempo de lixiviación hasta 37 días y concentración de tartrato entre 8 y 12% se alcanzó recuperaciones de 1.039 g de cobre por litro de solución en 5 días de proceso que representa el 26.3% del total recuperado, incrementando la recuperación conforme transcurría el tiempo con una recuperación de 2.909 g/l en 32 días que representa un 73.7% del total recuperado, alcanzando 3.948 g de cobre por litro de solución en 37 días de proceso, resultando ser el tiempo la variable de mayor influencia.

Como resultado de la evaluación del efecto de la lixiviación de minerales oxidados de cobre con ácido sulfúrico en columna de PVC de 4 pulgadas de diámetro a partir de la malaquita de un

tamaño de partícula $-3/8$ de pulgada se desarrolló considerando como variables tasa de riego de 15 l/h/m², concentración de ácido sulfúrico 10 g/l, variables de operación similares a los puntos centrales de lixiviación con bitartrato de potasio y con un tiempo de 37 días, la evolución de la solubilidad del cobre a partir de la malaquita respondió muy favorablemente en los primeros días logrando alcanzar recuperaciones de 4.2 g/l de Cu²⁺ en 5 días de proceso que representa el 65.6 % del total recuperado, disminuyendo la velocidad de extracción conforme transcurría el tiempo, con una recuperación de 2.2 g/l en 32 días que representa un 34.4% del total recuperado, alcanzando un total de 6.4 g/l de Cu²⁺ en 37 días de operación.

LITERATURA CITADA

- Abd El Rehim, S. y El Ayashy, E. (1978). Effect of some plating variables on the electrodeposition of Cu-Zn alloys from alkaline tartrate baths. *Journal of Applied electrochemistry*. Chemistry Department, Faculty of Science, Ain Shams University, Cairo, Egypt.
- Aguad, J., Jordan, E. y Vargas, T. (2006). Lixiviación de minerales oxidados de cobre con soluciones ácidas de alta carga iónica. Universidad de Chile. 4 p.
- Isosaari, P., Marjavaara, P. y Lehmus, E. (2010). Revista de Ingeniería Química, doi:10.1016/j.cej.2009.10.051.
- Beckel, J. (2000). El proceso Hidrometalúrgico de lixiviación en pilas y el desarrollo de la minería cuprífera en Chile. División de desarrollo productivo y empresarial, Cepal, (79), 58.
- Bingöl, D., & Canbazoglu, M. (2004). Dissolution kinetics of malachite in sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 72(1–2), 159–165. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.10.002>.
- Bustamante, A. (2016). Lixiviación de cobre con EDTA en minerales oxidados de cobre de la compañía minera Tintaya Antapaccay. (Tesis de Título Profesional). Universidad Nacional del Altiplano. <http://repositorio.unap.edu.pe/handle/UNAP/2853>
- Cárdenas, F., Díaz, M., Guajardo, C. y Oliva, M. (2011). Lixiviación De Minerales Mediante Pilas Y Bateas. Departamento de Ingeniería de Minas, Universidad de Chile, Santiago de Chile.
- Chávez, E. y Sarmiento, W. (2015). Evaluación del Proceso de Lixiviación en Medio Básico para Minerales Oxidados de Cobre. *Revista de Investigaciones Altoandinas*, 17(3), 411– 416.
- Chucos Quispe, R. y Espinoza Rivera, Y. (2016). Influencia del pH y la concentración del ácido cítrico en la recuperación de cobre mediante lixiviación por agitación de minerales oxidados de tipo cuprita. (Tesis de Título Profesional). Universidad Nacional del Centro del Perú, Huancayo.
- Cooper, C. (2017). MEF: Perú vive una nueva ola de inversión minera. Ministerio de Economía y Finanzas. Lima, Perú.
- De Filipo, D., Rossi, A. y Atzei, D. (1992). A tartrate-based alloy bath for brass-plated steel wire production, *Journal of Applied Electrochemistry* January 1992, Volume 22, Issue 1, pp 64-72.
- Gargul, K., Boryczko, B., Bukowska, A., Jarosz, P. y Małeck, S. (2019). Leaching of lead and copper from flash smelting slag by citric acid. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 19 (3).
- Gobitz, V. (3 de febrero de 2018). Instituto de Ingenieros de Minas del Perú. Andina. Agencia Peruana de Noticias. Recuperado de: <https://andina.pe/AGENCIA/noticia-seis-operaciones-cobre-ejecutaran-expansiones-este-ano-698171.aspx>
- González-amado, M., Rodil, E., Arce, A., Soto, A. y Rodríguez, O. (2017). AC SC. Fluid Phase Equilibria. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.11.009>
- Herrera Córdova, H. (2010). Estudio de la lixiviación del cobre a partir de la Malaquita mediante soluciones de ácido cítrico. (Tesis de Maestría). Universidad Nacional del Altiplano, Puno.
- Hirokawa, T. y Kiso, Y. (1982). Complex-forming equilibria in isotachphoresis. II. Evaluation of stability constants of tartrate and citrate complexes. *Journal of Chromatography A*, 248(3), 341–362. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)85045-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)85045-1).
- Ipinza, J. y Flaquer J. (2014). lixiviación de minerales de calcopirita y enargita en medio cloruro de sodio-ácido sulfúrico. Instituto de Ingenieros de Minas del Perú.

-
- Lingan Cieza, E. y Lucano Ocas, C. (2014). Influencia del pH y la concentración del ácido cítrico en la lixiviación por agitación de minerales oxidados de cobre tipo crisocola del distrito de salpo - la libertad. (Tesis de Título Profesional). Universidad Nacional de Trujillo.
- Liu, W., Tang, M., Tang, C., He, J., Yang, S. y Yang, J. (2010). Dissolution kinetics of low grade complex copper ore in ammonia-ammonium chloride solution. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 20(5), 910–917. doi:10.1016/s1003-6326(09)60235-1
- Nicol, M. (2018). The kinetics of the dissolution of malachite in acid solutions. Hydrometallurgy, 177,
- Ortiz, O., Canchari, S. G. y Soto, A. (2010). Minería in situ. Su aplicación en un yacimiento de cobre oxidado. Revista del Instituto de investigación de la Facultad de minas, metalurgia y ciencias geográficas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, 13 (25) Publisher: 13, 31– 41.
- Oscar, R. y Consuelo, Q. (2011). Biblioteca de Ingeniería Química.
- Prado, V., Vidal, R. y Durán, C. (2012). Aplicación de la capacidad bactericida del cobre en la práctica médica. Revista médica de Chile, 140 (10), 1325–1332.
- Quille Calizaya, G. (2010). Cinética de lixiviación de minerales de cobre malaquita y azurita con ácidos orgánicos. (Tesis de Maestría). Universidad Nacional del Altiplano, Puno.
- Surco Álvarez, M. (2012). Optimización del proceso de aglomeración y lixiviación en una planta de lixiviación de cobre. (Tesis de Título Profesional). Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.
- Tejeda, G., Reyes, F. y Karelovic, P. (2013). Decision support system for hydrometallurgical processing. IFAC Proceedings Volumes (Vol. 46). IFAC. <https://doi.org/10.3182/20130825-4-US-2038.00050>.
- Zabala Villanueva, B. (2013). Comportamiento de la recuperación de cobre en una pila de lixiviación en condiciones ambientales extremas. (Tesis de título Profesional). Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile.