

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

16

FACULTAD DE QUIMICA

SULFATO DE COBRE BASICO A PARTIR
DE MINERALES OXIDADOS.

MIGUEL FLORES LARA

Q U I M I C O

1973



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLASS MS 116
DATE 1973
ARCHIVE H. 7-97
DOC.



UNIVERSITY OF VIRGINIA

Jurado asignado originalmente segun el tema.

PRESIDENTE PROF: MARIO MEDINA VALENZUELA

VOCAL " : CESAR RINCON ORTA

SECRETARIO " : ALBERTO OBREGON PEREZ

1° SUPLENTE " : MARTHA RODRIGUEZ PEREZ

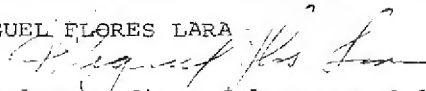
2° SUPLENTE " : CARLOS ROMO MEDRANO

Sitio donde se desarrollo el tema

FACULTAD DE QUIMICA UNAM

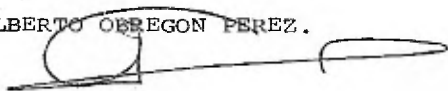
Nombre completo y firma del sustentante

MIGUEL FLORES LARA



Nombre completo y firma del asesor del Tema;

ALBERTO OBREGON PEREZ.



CON ADMIRACION Y ETERNO AGRADECIMIENTO, A MIS PADRES

Sr. CONSTANTINO FLORES C.

Sra. ISAURA LARA DE F.

A MIS HERMANOS

SARA

JOSEFINA

GRACIELA

RAFAEL

MARIA MANUELA

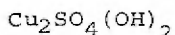
MARTHA ALICIA

UN VOTO DE RECONOCIMIENTO AL MAESTRO I.Q.
ALBERTO OBREGON P., POR SU VALIOSA AYUDA
EN LA REALIZACION DEL PRESENTE TRABAJO.

I N T O D U C C I O N

Como es bien sabido, en la literatura se encuentran reportadas gran variedad de sales de cobre básicas, para la mayoría de las cuales no se tiene una estructura bien determinada y solo se dan composiciones aproximadas a ellas.

En el presente trabajo lo que se desea obtener es precisamente una sal básica de cobre, cuya composición y contenido metálico (particularmente importante en este caso) están bien establecidos y son los que abajo se presentan.



49.6 % de Cu

Como puede observarse de la fórmula de arriba, en este compuesto se encuentran presentes iones (SO_4) que le imparten propiedades ácidas y iones (OH) que le imparten propiedades alcalinas. Lo importante de esto radica en que el compuesto en conjunto es prácticamente neutro.

Esta sal es insoluble en agua y se usa como fungicida foliar en agricultura, en donde debido a su composición es capaz de proporcionar cobre, que es lo que le da sus propiedades fungicidas, en un medio prácticamente neutro, siendo posible que sustituya con ventaja por lo antes mencionado a las mezclas de Cu SO_4 e hidróxidos metálicos usados para los mismos fines.

La razón por la que se debe usar una sal básica (conteniendo iones, ácidos y alcalinos) ó una sal con reacción ácida mezclada

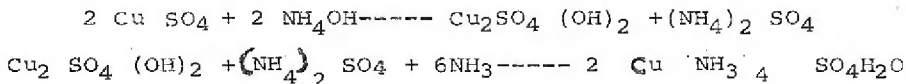
con un hidróxido, es que la acidez producida por hidrólisis, ya sea de la sal básica ó de la sal ácida actuaría negativamente - sobre las hojas de las plantas en que son aplicadas y para que esto no suceda, dicha acidez debe ser neutralizada, en el primer caso esto se efectuaría por la parte básica (OH) de la sal - y en el segundo el efecto neutralizante corresponde al hidróxido adicionado a la sal ácida. Lo antes mencionado es particularmente importante y es justamente, lo que le ha dado el interés - que tiene en agricultura a la sal de cobre básica que nos ocupa.

La idea del presente experimento nace del hecho de que en diversas y extensas zonas agrícolas del país se usa este producto en cantidades considerables y actualmente su fabricación no está - muy extendida en México y lo que es más importante, la producción de la sal en cuestión es actualmente a partir de chatarra - de cobre y no de minerales de dicho metal. Entonces pues, teniendo en cuenta que en el estado de Sinaloa existen cantidades considerables de minerales de cobre y lo que es más importante - en este caso, que estos están constituidos en su mayor porcentaje por carbonatos, los cuales son fácilmente lixiviables por soluciones sulfúricas diluidas, se pensó que fuera factible competir en cuanto al costo con el producto obtenido a partir de la - chatarra del metal.

También cabe hacer notar que para la obtención de este producto en escala industrial, la inversión no es muy fuerte, por lo ---

cual se puede considerar muy probable que el presente estudio de laboratorio se lleve a escala industrial, aunque esto sea -- en cantidades no precisamente grandes pero si suficientes para satisfacer las necesidades del estado de Sinaloa, que en principio es la idea que originó este estudio.

El método de obtención de la sal básica que nos ocupa es sencillo en extremo y consiste simplemente en adicionar NH_4OH a una solución de SO_4Cu hasta un P^{H} determinado el cual esta justamente antes de llegar al requerirlo para formar el complejo cupriamoniacal correspondiente.



Por último haré un pequeño estudio economico, considerando para esto unicamente materia prima y haciendo caso omiso de todos los demas factores que intervienen en el proceso, ya que de ninguna manera es el fin de este trabajo hacer cálculos de planta de producción ó algo semejante. Para efectuar lo antes mencionado y de acuerdo con datos obtenidos extraoficialmente, en este caso proporcionados por algunos distribuidores del material en cuestión, se estimará el consumo actual en el estado de Sinaloa en una cantidad que oscila alrededor de 100 Toneladas anuales.

"CONTROL DE MATERIA PRIMA"PREPARACION DEL MINERAL

Como punto de partida del presente trabajo, una muestra representativa del mineral, de aproximadamente 50 Kgs. , tomada directamente de la mina es pasada por una quebradora de quijada - en donde es reducida a - 4 mallas aproximadamente y de este material por cuarteamientos sucesivos son tomadas las muestras -- necesarias para las diferentes pruebas a efectuar.

ANALISIS MINERALOGICO

Con el fin de conocer las especies mineralógicas existentes en el mineral que se está trabajando se efectua una análisis mineralógico, para lo cual, del material original sin quebrar y por supuesto sin moler, se toma una muestra de aproximadamente 5 -- Kgs. y es remitida a la Comisión de Fomento Minero en donde se efectuan las pruebas necesarias obteniendose los resultados siguientes.

"MINERALES DE COBRE"

<u>NOMBRE</u>	<u>FORMULA.</u>
MALAQUITA	$Cu_2CO_3 (OH)_2$
CALCOPIITA	Cu_2S

"MINERALES DE FIERRO"

<u>NOMBRE</u>	<u>FORMULA</u>
LIMONITA	$\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
HEMATITA	Fe_2O_3

La GANGA del mineral está constituido por cenizas compactas de origen volcánico.

ANALISIS QUIMICO

Para efectuar este análisis, del mineral pasado por la quebradora es tomada una muestra de aproximadamente 1 Kg., es reducida a -100 mallas en un pulverizador de discos y sobre este material se efectúan las pruebas en la forma y con los resultados abajo indicados.

METODO ANALITICO

Antes de discutir el método analítico usado, cabe aclarar que los únicos elementos que nos interesa controlar en el proceso son cobre y hierro.

PREPARACION DE LA MUESTRA

Se pesa 1 gramo de muestra de mineral molido a -100 mallas pasan dola a un vaso de 150 cc., adicionar 10cc. de HNO_3 y 10cc. de HCl concentrados. Tapase con un vidrio de reloj y hiervase suavemente hasta que en el residuo no haya apariencia de minerales de

cobre ó de fierro

Quitar el vidrio de reloj y lavarlo cuidadosamente con 10cc. de H_2SO_4 (1:1), vuelvase el vaso a la parrilla y evapórese hasta - aparición de humos blancos de anhídrido sulfúrico.

Enfriese el vaso, agregesele 30cc. de agua y calentar a suave - ebullición por espacio de 15 minutos para solubilizar las sales formadas en la extracción.

Filtrar, lavar con 50cc. de agua caliente el residuo y desecharlo, aforar el residuo a 200cc. y dividirlo en dos alícuotas de 100cc. en las cuales se analizara el cobre y el fierro de la siguiente manera:

ANALISIS DE COBRE

A la muestra en que se va a analizar cobre primeramente se le - adiciona 20cc. de agua de bromo y se hierve hasta completa eli - minación de esta y en seguida se enfria la solución y se adicio - na anomíaco (1:1) hasta que la solución tome un color café sin - que haya precipitado.

Agregar dos gramos de bifluoruro de amonio y agitar para disol - ver, la solución debe quedar incolora ó debilmente azul.

Agregar 2 gramos de Ioduro de Potasio y agitar por diez segun - dos. Titular con tiosulfato de sodio 0.1 N, sin agregar almidón hasta que la solución haya perdido casi totalmente su color ama

rillo, entonces adicionar el indicador y titular hasta decoloración completa de la solución.

CALCULOS

$$\% \text{ Cu} = \frac{V N (\text{Meq Cu}) 100}{M}$$

V = volumen de tiosulfato usado en la titulación.

N = normalidad de la solución de tiosulfato.

M = peso de la muestra usada en la alicuota

Meq Cu = 0.06357

ANALISIS DE FIERRO

A la muestra en que se va a analizar fierro se le ajusta su acidez a una normalidad de 0.30 N aproximadamente.

Se calienta casi a ebullición y se le pasa una corriente de H_2S hasta que la solución esté fría. Precipita el SCu negro.

Filtrar y lavar el precipitado con agua saturada de H_2S . El precipitado se desecha.

Hervir el filtrado para eliminar el H_2S presente y oxidar el fierro por ebullición con 20cc. de agua de bromo hasta eliminación de esta.

A la solución calentada casi a ebullición se le adiciona amoníaco (1:1) hasta precipitación completa del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y lle--

var a ebullición por espacio de 3 minutos.

Filtrar y lavar el precipitado con agua conteniendo unas gotas de hidróxido de amonio.

Secar el precipitado en la estufa y calcinarlo en la mufla hasta peso constante, aumentando gradualmente la temperatura sin que pase de 900 grados centígrados.

"CALCULOS"

$$\% \text{ Fe} = \frac{P F 100}{M}$$

P = peso del precipitado como Fe_2O_3

$$F = \frac{2 \text{ Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.6994$$

M = peso de la muestra usada en la alicuota

"RESULTADOS"

PORCIENTO EN PESO

COBRE 5.45

FIERRO 7.36

"EXTRACCION"

La aplicación de un método de lixiviación a un mineral de cobre - en particular, depende de muchos factores como son: Composición mineralógica de mineral, ley del mineral y en algunos casos, como es el nuestro, de el producto final que se desea obtener.

Los agentes lixiviantes pueden ser tanto ácidos como alcalinos - pero en nuestro caso el único agente lixiviante a usar es el H_2SO_4 ya que lo que se desea obtener es precisamente una solución de $CuSO_4$ a partir de la cual se obtendrá la Sal básica deseada.

Una vez hechas las consideraciones anteriores y teniendo los análisis mineralógico y químico, se procede a efectuar las pruebas necesarias para encontrar las constantes óptimas de lixiviación - como són: Molienda, Dilución, Acidez y Tiempo de Extracción, usando como agente lixiviante soluciones sulfúricas diluidas.

"PRUEBAS DE MOLIENDA"

El objeto de estas pruebas fue determinar el grado de molienda - óptimo para llevar a efecto la extracción del mineral que nos ocupa.

Para efectuar estas pruebas; del mineral a -4 mallas se tomarón - cuatro muestras las cuales fuerón reducidas a -18, -65 y -100 mallas respectivamente.

Para obtener el mineral a un mallaje dado -X, se efectua un análisis granulométrico de la siguiente manera:

Se toman 100 gramos de mineral a -4 mallas y se pasan por el pulverizador ajustado arbitrariamente. El polvo obtenido se pesa y enseguida se pasa por la malla deseada (18, 28, 65 ó 100). El material que pasa la malla es pesado y de este y el peso anteriormente obtenido se calculan el porcentaje de material que pasa la malla usada.

De los datos obtenidos en las operaciones anteriores, se puede deducir si el material está más ó menos molido de lo deseado y según suceda lo primero ó lo segundo, será aflojado ó ajustado el pulverizador. Así se hacen cuatro series de pruebas para obtener las cuatro moliendas requeridas. Cada una de las pruebas mencionadas se efectua con una muestra original de mineral a -4 mallas y cuando se encuentra el ajuste adecuado para el pulverizador para una molienda determinada, se pasa toda la muestra que se desea a dicha molienda.

El criterio que se siguió para decidir cuando el mineral estuvo molido al mallaje deseado, fué que el 80 % del material pasara la malla deseada (18, 28, 65 ó 100).

Con base en otros trabajos similares, se empezó esta serie de pruebas con las constantes que abajo se indican y dejando como variable la molienda.

"PRUEBA No. 1"CONSTANTES

MOLIENDA	-18 Mallas
DILUCION	8:1
ACEDEZ	210 Kg./Ton.
TIEMPO	1 hora

"PROCEDIMIENTO"

Se pesan 100 gramos de mineral molido a -18 mallas, se depositan en un matraz de boca ancha de 2000cc. de capacidad, se adicionan 800cc. de agua y 11.4 cc. de ácido sulfúrico ($d = 1.84$). Se agita con un agitador mecánico equipado con espas de acero inoxidable.

La relación de ácido a mineral es de 21 % en peso y la relación de ácido a agua es de 2.51 % en peso.

Al terminar la agitación se deja asentar la suspensión, se decanta a una probeta y se mide el volumen. Se toma una muestra para su análisis el cual se efectua en una manera similar a la descrita en ANALISIS QUIMICO.

Para obtener la efeciencia de extracción, se opta por analizar la solución rica, por ser más práctico que analizar las colas respectivas.

RESULTADOS

	<u>CABEZAS</u>	<u>SOLUCION RICA</u>
Por ciento de Cu	5.45	
Grs. por lt de Cu		5.50
PESO	100	
VOLUMEN		763
CONTENIDO de Cu	5.45	4.19
Ef. de Ext.		76.88

"PRUEBA No. 2"CONSTANTES

MOLIENDA	-28 mallas
DILUCION	8:1
ACIDEZ	210 Kg./Ton
TIEMPO	1 Hora

PROCEDIMIENTO

El mecanismo seguido en esta prueba es similar al de la prueba anterior y lo único que cambia es la molienda que en este caso es de -28 mallas.

"RESULTADOS"CABEZASSOLUCION RICA

	<u>CABEZAS</u>	<u>SOLUCION RICA</u>
Por ciento de Cu	5.45	
Grs. por lt de Cu		4.06
PESO	100	
VOLUMEN		764
CONTENIDO de Cu	5.45	3.10
Ef. de Ext.		56.88

"PRUEBA No. 3"CONSTANTES

MOLIENDA	-65 mállas
DILUCION	8:1
ACIDEZ	210 Kg./Ton
TIEMPO	1 Hora

"PROCEDIMIENTO"

Los pasos efectuados para llevar a cabo la presente prueba son semejantes a los que se hicieron en las pruebas anteriores, -- siendo la única variante la molienda que ahora es de -65 mállas.

RESULTADOS

	<u>CABEZAS</u>	<u>SOLUCION RICA</u>
Por ciento de Cu	5.45	
Grs. por lt de Cu		3.95
PESO	100	
VOLUMEN		762
CONTENIDO de Cu	5.45	3.01

Ef. de Ext.

55.22

"PRUEBA No. 4"CONSTANTES

MOLIENDA	-100 mallas
DILUCION	8:1
ACIDEZ	210 Kg./Ton
TIEMPO	1 Hora

PROCEDIMIENTO

De nueva cuenta el camino seguido para efectuar la prueba que nos ocupa es análogo al usado en las anteriores y lo único que cambia es una vez más el grado de molienda el cual es de -100-mallas.

RESULTADOS

	<u>CABEZAS</u>	<u>SOLUCION RICA</u>
Porcentaje de Cu	5.45	
Grs. por lt. de Cu		3.77
PESO	100	
VOLUMEN		766
CONTENIDO de Cu	5.45	2.89
Ef. de Et.	53.02	

"PRUEBAS DE DILUCION"

Una vez que sabemos que la mejor lixiviación la obtenemos a una molienda de -18 mallas, según se puede comprobar de los resultados obtenidos en las pruebas respectivas; se procede a correr las pruebas necesarias para encontrar la mejor dilución de extracción.

"PRUEBA No. 1"CONSTANTES

MOLIENDA	-18 mallas
DILUCION	4: 1
ACIDEZ	210 Kg./Ton.
TIEMPO	1 Hora

PROCEDIMIENTO

Se pasan 100 g. de mineral molido a -18 mallas, se ponen en un matraz de boca ancha de 2000cc. de capacidad, se añaden 400cc. de agua y 11.4cc. de ácido sulfúrico ($d = 1.84$). Se agita por espacio de una hora, se deja asentar la suspensión, se decanta, se mide el volumen y finalmente se analiza siguiendo el método usado en ANALISIS QUIMICO.

La relación de ácido a mineral es de 21 % en peso y la relación de ácido a agua es de 5.52 % en peso.

RESULTADOS

	<u>CABEZAS</u>	<u>SOLUCION RICA</u>
Porcentaje de Cu	5.45	
Grs. por lt. de Cu		10.82
PESO	100	
VOLUMEN		364
CONTENIDO de Cu	5.45	3.94
Ef. de Ext.		72.29

"PRUEBA No. 2"CONSTANTES

MOLIENDA	-18 mallas
DILUCION	6:1
ACIDEZ	210 Kg./Ton.
TIEMPO	1 Hora

PROCEDIMIENTO

Los pasos seguidos en esta prueba son semejantes a los efectuados en la anterior, con la variante que ahora se usa una dilución de agua minera de 6:1, con lo que se tiene una concentración de ácido en la solución lixivante igual a 3.50 % en peso.

RESULTADOS

	<u>CABEZAS</u>	<u>SOLUCION RICA</u>
Por ciento de Cu	5.45	
Grs. por lt. de Cu		7.28
PESO	100	
VOLUMEN.		562
CONTENIDO de Cu	5.45	4.09
Ef. de Ext.	75.04	

"PRUEBA No. 3"

Esta prueba es la misma que la denominada PRUEBA No. 1, en ---- PRUEBAS DE MOLIENDA, y por lo tanto no tiene objeto repetirla.- En la prueba a que se hace referencia, se usó una dilución de - agua a mineral de 8:1 y la concentración de la solución lixivian- te fué de 2.51 % en peso con relación al ácido sulfúrico.

"PRUEBA No. 4"CONSTANTES

MOLIENDA	-18 mallas
DILUCION	10:1
ACIDEZ	210 Kg./Ton.
TIEMPO	1 Hora

PROCEDIMIENTO

En esta prueba lo único que varia en relación con las anterio- res es la dilución de agua a mineral que en este caso es de 10:1, con lo que se tiene una solución lixivian- te cuya concentración

acida es de 2.10% en peso.

RESULTADOS

	<u>CABEZAS</u>	<u>SOLUCION RICA</u>
Porcentaje de Cu	5.45	
Grs. por lt. de Cu		4.39
PESO	100	
VOLUMEN		962
CONTENIDO de Cu	5.45	4.22
Ef. de Ext.		77.43

"PRUEBAS DE ACIDEZ"

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede ver que la -- mejor recuperación corresponde a la dilución 10:1, pero debido a que la diferencia en recuperaciones entre las diluciones 10:1 y 8:1, es mínima y la diferencia en volúmenes es considerable, se ópta por tomar la última como la mejor, considerando que la economía es fundamental en cualquier proceso industrial.

"PRUEBA No. 1"

CONSTANTES

MOLIENDA	-18 mallas
DILUCION	8:1
ACIDEZ	150 Kg./Ton.
TIEMPO	1 Hora

PROCEDIMIENTO

Se toman 100 gramos de mineral molido a -18 mallas se pasan a un matraz de boca ancha de 2000cc. de capacidad, se adicionan 800cc. de agua y 8.2cc. de ácido sulfúrico ($d=1.84$) y se agita por espacio de 1 hora. Terminada la agitación se asienta la solución, se decanta, se mide su volumen y se toma una muestra -- para su análisis el cual se efectua en una manera similar a la descrita en ANALISIS QUIMICO.

La relación de ácido a mineral es de 150 Kg. por tonelada y la relación de ácido a agua es de 1.87% en peso.

RESULTADOS

	<u>CABEZAS</u>	<u>SOLUCION RICA</u>
Por ciento de Cu	5.45	
Grs. por lt. de Cu		4.59
PESO	100	
VOLUMEN		763
CONTENIDO de Cu	5.45	3.50
Ef. de Ext.		64.22

"PRUEBA No. 2"CONSTANTES

MOLIENDA	-18 mallas
DILUCION	8:1
ACIDEZ	180 Kg./Ton.
TIEMPO	1 Hora

PROCEDIMIENTO

La realización de la presente prueba es similar a la anterior, -- con la diferencia que en este caso se tiene una relación de ácido a mineral de 180 Kgs. por tonelada, teniéndose entonces una solución lixivante cuya concentración ácida es de 2.25% en peso.

RESULTADOS

	<u>CABEZAS</u>	<u>SOLUCION RICA</u>
Porciento de Cu	5.45	
Grs. por lt. de Cu		5.30
PESO	100	
VOLUMEN		764
CONTENIDO de Cu	5.45	4.06
Ef. de Ext.	74.49	

"PRUEBA No. 3"

Esta prueba corresponde a la denominada PRUEBA No. 1, en PRUEBAS DE MOLIENDA, por lo que no se repetirá en la presente serie de pruebas. La relación de ácido a mineral usada en la prueba mencionada fue de 210 Kg. por tonelada, obteniéndose con esto una solución lixivante cuya concentración ácida es de 2.51% en peso.

"PRUEBA No. 4"CONSTANTES

MOLIENDA	-18 mallas
DILUCION	8:1
ACIDEZ	240 Kg./Ton.
TIEMPO	1 Hora

PROCEDIMIENTO

Como puede verse, en la presente prueba la variante con relación a las que le anteceden, es la relación de ácido mineral que en este caso es de 240 Kg. por tonelada con lo que se tiene una concentración de ácido de 3.00% en peso en la solución lixiviante.:

RESULTADOS

	<u>CABEZAS</u>	<u>SOLUCION RICA</u>
Por ciento de Cu	5.45	
Grs. por lt. de Cu		4.89
PESO	100	
VOLUMEN		764
CONTENIDO de Cu	5.45	3.72
Ef. de Ext.	68.25	

"PRUEBAS DE TIEMPO"

Una vez que se han corrido las pruebas de molienda, dilución y acidez: solo resta efectuar las pruebas necesarias para obtener el tiempo óptimo de extracción y una vez que obtengamos este resultado, tendremos todas las constantes buscadas para el mineral que nos ocupa.

Si consideramos las extracciones en pociento, correspondientes a las acideces de 180 y 210 kilogramos de ácido por tonelada de mineral, nos puede parecer que la segunda es marcadamente mejor -- que la primera, sin embargo si hacemos lo mismo considerando kilogramos de cobre extraído, podremos darnos cuenta que la diferencia es mínima, mientras que la diferencia en kilogramos de ácido por tonelada de mineral es considerable.

Entonces pues considerando que el mineral bruto se compra en base a los kilogramos de cobre por tonelada que contenga, a razón de \$2.50 a \$3.00 el kilogramo, es evidente económicamente hablando que la mejor acidez es la de 180 kilogramos de ácido por tonelada de mineral y es justamente la que se adopta para correr las pruebas respectivas de tiempo de lixiviación.

"PRUEBA No. 1"

CONSTANTES

MOLIENDA	-18 mallas
DILUCION	8: 1
ACIDEZ	180 kg./Ton.
TIEMPO	0.5 Horas

PROCEDIMIENTO

Una muestra de 100g de mineral molido a -18 mallas se deposita en un matraz de boca ancha de 2000cc. de capacidad, se añaden 800cc. de agua y 8.8cc. de ácido sulfúrico (d= 1.84) y se agita por espacio de 0.5 horas. Al terminar la agitación se ---

asienta y decanta la solución, se mide su volumen y se toma una muestra para su análisis el cual se efectúa como se indica en - ANALISIS QUIMICO.

La relación de ácido a mineral es de 180 kilogramos por toneladas y la concentración ácida de la solución lixivante es de -- 2.25% en peso.

RESULTADOS

	<u>CABEZAS</u>	<u>SOLUCION RICA</u>
PORCIENTO de Cu	5.45	
Grs. por lt. de Cu		4.30
PESO	100	
VOLUMEN		764
CONTENIDO de Cu	5.45	3.29
Ef. de Ext.	60.36	

"PRUEBA No. 2"

Esta prueba viene a ser la misma que la denominada PRUEBA No. 2 en PRUEBAS DE ACIDEZ y por lo tanto no se realiza en la presente serie de pruebas. La relación de ácido a mineral que se usó en dicha prueba fue de 180 kilogramos de ácido por tonelada, teniendo una concentración de ácido de 2.51% en peso en la solución lixivante respectiva y un tiempo de lixiviación de 1 -- hora.

" PRUEBA No. 3"

CONSTANTES

MOLIENDA	-18 mallas
DILUCION	8:1
ACIDEZ	180 Kg./Ton.
Tiempo	2Horas

PROCEDIMIENTO

Los pasos realizado en la presente prueba son análogos a los de las anteriores con excepción del tiempo de lixiviación que en este caso es de 2 horas.

RESULTADOS

	<u>CABEZAS</u>	<u>SOLUCION RICA</u>
PORCIENTO de Cu	5.45	
Grs. por lt. de Cu		5.27
PESO	100	
VOLUMEN		763
CONTENIDO de Cu	5.45	4.02
Ef. de Ext.		73.76

"CONSTANTES OPTIMAS DE LIXIVIACION"

Revisando los resultados obtenidos atraves de todas las series de pruebas realizadas, llegamos a la conclusión de que las constantes óptimas de extracción son:

MOLIENDA

-18 mallas

DILUCION

8:1

ACIDEZ

180 Kg./Ton.

TIEMPO

1 Hora

NEUTRALIZACION Y PURIFICACION RAPCIALES
DE LA SOLUCION RICA

Despues de obtener las constantes óptimas de extracción, el siguiente paso es llevar la solución rica a un p^H próximo al de precipitación de la sal básica por obtener, utilizando una base más barata que el amoniaco. Los fines de esta operación son: 1º reducir el mínimo la cantidad de amoniaco en el proceso debido a alto costo y 2º eliminar hasta donde sea posible el contenido de fierro en el producto final, ya que al llevar la solución rica al p^H antes mencionado, se elimina todo el fierro que encuentre en forma férrica, parte del que esta como Ión ferroso y practicamente no se alterará el contenido de cobre en la solución.

Arriba mencionado y las pruebas por efectuar, se basan en diferentes p^H 'S de precipitación de los hidróxidos de Fe(II) y cobre(II), los cuales se indican en la tabla No. 1.

0.1 N HCl	1
0.1 N H ₂ SO ₄	Os ^{IV}
0.01 N HCl	2 Sn ^{II}
N CH ₃ COOH	Fe ^{III}
0.1 N CH ₃ COOH	Zr
0.001 N HCl	3 Ce ^{IV}
0.01 N CH ₃ COOH	Th
0.001 N CH ₃ COOH	0.0001 N HCl
	4 Al U ^{VI}
	5 Ir ^{IV} (approx.)
ZnO	Zn Cr ^{III}
CuO	Cu Fe ^{II}
	Es
PbCO ₃	6 Pb - Ru ^{III}
CdCO ₃	Rh ^{III} or IV Pd ^{II}
	Ni Co Cd Yt - Sa
0.12 M NaHCO ₃ sat. with CO ₂	7 Pr - Nd
BaCO ₃ , 0.25 M NaHCO ₃ sat. with CO ₂	
H ₂ O - CaCO ₃	Ce ^{III} - Hg ^{II}
	8
0.1 M NaHCO ₃	Mn - La
	9 - Ag
	10
0.001 N NH ₄ OH	MgO
	Mg
0.01 N NH ₄ OH	
0.001 N NaOH	11
0.1 N NH ₄ OH	
N NH ₄ OH	
0.01 N NaOH	12
	Ca
0.1 N NaOH	13
N NaOH	14

Tabla No. 1: P^H a que precipitan algunos hidroxidos.

El procedimiento y los resultados obtenidos en las diferentes pruebas efectuados, se indican a continuacion.

ELIMINACION DE FIERRO CON NaOH $A_p^H = 4.5$

En esta como en las pruebas posteriores, se trata de ver el porcentaje en que es posible eliminar el fierro de la solución rica, formando sus hidróxidos correspondientes por adición de -- NaOH y sin eliminar, al menos en forma considerable el cobre de dicha solución, para lo cual se tiene en cuenta que su hidróxi--do empieza a precipitar a un p^H próximo a 5.

PROCEDIMIENTO

Se toma una muestra de 50 c.c. de la solución rica en un vaso -- de 100 c.c. y se coloca en un agitador magnético, se introducen a la muestra los electrodos de un potenciómetro adecuado y se -- ajusta al sistema una bureta conteniendo solución de NaOH 1 N, -- la cual se gotea lentamente sobre la muestra hasta obtener en el potenciómetro la lectura $p^H = 4.5$, anotandose el volumen de álca--li usado, se filtra la suspensión obtenida, desechandose el pre--cipitado y en el filtrado se analiza fierro y cobre, de una mane--ra similar al descrito en ANALISIS QUIMICO. Conjuntamente con -- esta prueba se efectua un análisis de fierro y cobre en la solu--ción rica original (sin base adicionada) para efectuar la compa--ración correspondiente del contenido de dichos elementos en la -- solución antes mencionada y en el filtrado de la misma después -- de llevarla a $p^H = 4.5$

RESULTADOS

El volumen de NaOH 1N usado para obtener el $p^H = 4.5$ en una muestra de 50 c.c. de solución rica es igual a 9.5 c.c.

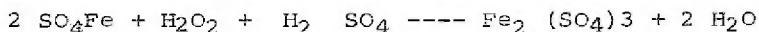
SOLUCION RICA	g/l Fe	g/l Cu
$p^H = 2.5$	2.3947	5.3017
FILTRADO DE LA		
SOLUCION RICA	2.0884	5.1745
LLEVADA A $p^H = 4.5$		

Como puede verse, de los resultados obtenidos la eliminación de fierro de la solución rica por el procedimiento seguido es muy-baja, y la causa de esto es que la mayor parte del elemento por eliminar está en forma ferrosa y su hidróxido además de precipitar a un p^H considerablemente más alto de 4.5 es bastante soluble en agua.

Tomando en cuenta estas consideraciones, se procede a efectuar una oxidación lo más completa posible del Fe (II) a Fe (III) y de esta manera tener en la solución dicho elemento en su forma férrica, lográndose con esto bajar el p^H de precipitación de su hidróxido y a su vez disminuir en forma por demás considerable la solubilidad del compuesto precipitado del elemento en cuestión. Todo esto se discute en la siguiente prueba.

ELIMINACION DE FIERRO CON NaOH Y H₂O₂ APH = 4.5

El oxidante elegido para esta y las pruebas posteriores es agua oxigenada debido a su facil obtención en el comercio y a su no-muy alto costo en relación con otros productos utilizados para-este fin, la reacción que se efectua es la siguiente:



y de acuerdo con la cual, la cantidad teórica de H_2O_2 para oxidar el fierro presente por litro de solución, resulta ser de -- 0.72 g., considerando que dicho elemento está totalmente como -- Ión ferroso lo cual es muy próximo a lo real, de acuerdo a los- resultados obtenidos en la prueba anterior, y la cantidad co--- rrespondiente de H_2O_2 para una muestra de 50 c.c. será igual a- 0.036 g., no obstante a la facil descomposición de este produc- to, se adeciona el triple de la cantidad antes mencionada ó sea 0.102 g. al 100% lo que equivale a 0.308 g. al 35% que es lo -- que se usa para efectuar la presente prueba.

PROCEDIMIENTO

La prueba se efectua en una manera similar a la anterior, va--- riando unicamente en que esta vez se oxida la solución con --- H_2O_2 antes de efectuar la precipitación del fierro con NaOH.

RESULTADOS

La cantidad de H_2O_2 usada es de 0.308 g. al 35% en peso y el - volumen de NaOH 1 N, fue de 10.2 c.c., todo esto para tratar - 50 c.c. de muestra.

	<u>g/l fe</u>	<u>g/l Cu</u>
SOLUCION RICA		
p ^H = 2.5	2.3947	5.3017
FILTRADO DE LA SOLUCION RICA LLEVADA A p ^H = 4.5 -----		5.1745

Como puede observarse de los resultados obtenidos, el fierro es totalmente eliminado y el contenido de cobre no es alterado en forma considerable, con lo que aparentemente se logra el fin deseado. Sin embargo dicha prueba adolece de un defecto fundamental que la hace definitivamente no aplicable al proceso y dicha falla es que en la solución rica queda suficiente H₂O₂ residual para descomponer el sulfato de cobre dibásico a óxido de cobre, - al momento de secarlo en el horno a 105°C para eliminar agua.

Con el fin de intentar resolver este problema, se corre la misma prueba, disminuyendo el H₂O₂ a 0.205 g. al 35% en peso (el doble de la necesaria) y manteniendo constantes todas las demás variables, obteniéndose los resultados deseados, ó sea la eliminación del fierro y la no descomposición del producto final por el H₂O₂ residual que en dicho precipitado quedaba en la prueba anterior y que no sucede en este caso.

ELIMINACION DE FIERRO CON NaOH Y H₂O₂ APH = 4.3

Ahora bien, con el fin de observar la eliminación de fierro - así como la posible disminución de la pérdida de cobre en este paso del proceso a p^H's más bajos, se corre la prueba ante-

rior, llevando esta vez la solución a un $p^H = 4.3$.

PROCEDIMIENTO.

Los pasos seguidos en este caso son semejantes a los de la prueba anterior, con la variación de p^H arriba indicada.

RESULTADOS

Cantidad de H_2O_2 usada igual a 0.205 g. al 35% en peso y volumen de NaOH 1N igual a 9.4 c.c.

	<u>g/l Fe</u>	<u>g/l Cu</u>
SOLUCION RICA $p^H = 2.5$	2.3947	5.3017
FILTRADO DE LA SOLUCION RICA LLEVADA A $p^H = 4.3$	0.2453	5.1745

Segun los resultados obtenidos, el fierro es nuevamente eliminando en una cantidad para los fines deseados, no obstante la pér--
dida de cobre no siminuya y entonces la prueba no tien ventaja -
con respecto a lo anterior.

ELIMINACION DE FIERRO CON NaOH y H_2O_2 AP^H = 4

Con el mismo fin que en el caso anterior se corre la misma prueba nuevamente llevando la solución rica esta vez hasta $p^H = 4$.

PROCEDIMIENTO

Es el mismo seguido en las pruebas anteriores.

R E S U L T A D O S

Cantidad de H_2O_2 usada igual a 0.205 g. al 35% en peso y volumen de NaOH 1N igual a 9.2 c.c.

	<u>g/l Fe</u>	<u>g/l Cu</u>
SOLUCION RICA $p^H = 2.5$	2.3947	5.3017
FILTRADO DE LA SOLUCION RICA LLEVADA A $p^H = 4$	0.6826	5.1745

Segun puede verse de los resultados obtenidos hasta ahora, el mejor es en el que se llega hasta $p^H = 4.5$, ya que en este caso el fierro es totalmente eliminado y la pérdida de cobre es igual que en las otras pruebas en donde no sucede lo antes mencionado con el elemento por eliminar.

Tomando en cuenta lo anterior, se corren dos pruebas más variando unicamente la base que en estos casos son Cal en el primero y Na_2CO_3 en el segundo, con el fin de ver la posibilidad de usar una base más barata que el NaOH.

ELIMINACION DE FIERRO CON Na_2CO_3 Y H_2O_2 A $p^H = 4.5$ P R O C E D I M I E N T O

Se trabaja en la misma forma que en las pruebas anteriores con la diferencia que en este caso se adiciona Na_2CO_3 en polvo en lugar de NaOH en solución, como agente basico.

R E S U L T A D O S

Cantidad de H_2O_2 usada igual a 0.205 g. al 35% en peso y 0.36 g. de Na_2CO_3 .

	<u>g/l Fe</u>	<u>g/l Cu</u>
SOLUCION RICA $p^H = 2.5$	2.3947	5.3017
FILTRADO DE LA SOLUCION RICA LLEVADA A $p^H = 4.5$	-----	5.1745

ELIMINACION DE FIERRO CON CAL Y H_2O_2 $AP^H = 4.5$

P R O C E D I M I E N T O

Análogo al de la prueba anterior, variando la base que ahora es Cal.

R E S U L T A D O S

Cantidad de H_2O_2 usados igual a 0.205 g. al 35% en peso y 0.30 g. de cal.

	<u>g/l Fe</u>	<u>g/l Cu</u>
SOLUCION RICA $p^H = 2.5$	2.3947	5.3017
FILTRADO DE LA SOLUCION RICA LLEVADA A $p^H = 4.5$	-----	4.5388

Resumiendo los resultados obtenidos, primero se puede concluir - que la eliminación de fierro con Cal y H_2O_2 queda descartada debido a la fuerte pérdida de cobre en la prueba correspondiente, - quedando por elegir entre NaOH y Na_2CO_3 y esto se decidirá únicamente por razones económicas del proceso ya que desde el punto -

de vista químico son igualmente efectivos.

g necesarios/l de solución rica precio en pesos

NaOH	8.16	0.0146
Na ₂ CO ₃	7.20	0.0097

Estos costos se obtienen de acuerdo a precios en el comercio de 1.792 el Kg. de NaOH y 1.35 Kg. de Na₂CO₃, ambos grado industrial, es lógico de los resultados obtenidos que la base más costeable es Na₂CO₃ y es la elegida para las pruebas de precipitación del producto por obtener.

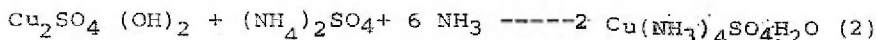
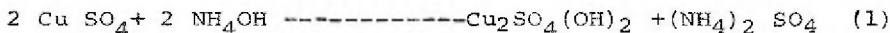
PRECIPITACION DEL SULFATO DE COBRE DIBASICO

El fin de la parte experimental del trabajo hasta ahora realizado, consisten en buscar el P^H óptimo de precipitación del producto que se trata de obtener. Como se mencionó en la introducción, dicho P^H está justamente antes del necesario para formar el complejo cupriamoniacal correspondiente.

Aunque no se trata de fijar un P^H único, ya que esto sería anti-funcional en el procedimiento industrial; si es necesario proponer un intervalo dentro del cual, ni sea demasiado cobre el -- que quede sin pasarse a la sal básica por falta de NH_4OH , ni sea apreciable la cantidad de metal que pase al complejo por exceso del mismo.

La razon de lo antes mencionado, es que en cualquiera de los casos, tendríamos un compuesto soluble el cual psaria el filtro y consecuentemente conduciría a pérdida de metal en el proceso.

Las reacciones que se efectuan son las siguientes:



De acuerdo con la ecuación (1) es posible calcular la cantidad-- de NH_3 teóricamente necesario para efectuar la precipitación, -- que resulta ser de 1.3820 gramos por litro de solución rica y de 0.0691 gramos para una muestra de 50 c.c., como es lógico pensar,

este cálculo de muy poco nos sirve debido a que en la solución rica hay acidez no producida por el Cu SO_4 , que se desea precipitar, pero dicho cálculo sí nos sirve para darnos una idea de la cantidad de NH_4OH por adicionar para efectuar la precipitación deseada que es lo que se busca.

PROCEDIMIENTO

Para efectuar las presentes pruebas, se toma una muestra de 50-c.c. de solución rica, se trata en la manera descrita en ELIMINACION DE FIERRO CON Na_2CO_3 Y H_2O_2 A $\text{pH} = 4.5$, el filtrado obtenido se coloca en un agitador magnético y se le ajustan los electrodos de un potenciómetro adecuado y una bureta conteniendo NH_4OH al 1 % en peso NH_3 el cual se añade a la muestra hasta obtener el pH deseado en cada una de las muestras y se anota el volumen de NH_4OH usado. Se filtra la suspensión obtenida y se analiza cobre en precipitado y filtrado obtenidos.

RESULTADOS

PRUEBA No. 1

La cantidad de NH_4OH usada es de 13.20 c.c. para llevar la solución a un $\text{pH} = 9.20$.

	VOLUMEN DE TIOSULFATO 0.1 N GASTOS POR
PRECIPITADO	39.50 c.c.
FILTRADO	1.10 c.c.

En esta prueba se observa en el filtrado la coloración característica del complejo, en forma mas o menos intensa, lo que sig-

nifica que se ha adicionado un exceso de NH_4OH y por lo tanto -- en la siguiente prueba se disminuye la cantidad de este.

PRUEBA No. 2

La cantidad de NH_4OH usada es de 11.50 c.c. para llevar la solución a un $\text{p}^{\text{H}} = 8.00$

VOLUMEN DE TIOSULFATO 0.1 N GASTADOS POR	
PRECIPITADO	40.45
FILTRADO	0.10

PRUEBA No. 3

La cantidad de NH_4OH usada es de 11.30 c.c. para llevar la solución a un $\text{p}^{\text{H}} = 7.80$

VOLUMEN DE TIOSULFATO 0.1 N GASTADOS POR	
PRECIPITADO	40.50 c.c.
FILTRADO	0.10 c.c.

Como puede verse de los resultados obtenidos en las dos pruebas anteriores, aunque aun se pierde cobre en ellas debido a la formación del complejo, dicha pérdida es totalmente aceptable para los fines deseados. Finalmente se corre una prueba mas a un p^{H} -- conciderablemente mas bajo con el fin de observar hasta que p^{H} -- no se forma el complejo de cobre en cuestión.

PRUEBA No. 4

La cantidad de NH_4OH usado es de 10.90 c.c. para llevar la solución a un $\text{p}^{\text{H}} = 7.5$

VOLUMEN DE TIOSULTATO 0.1 N GASTADO POR

PRECIPITADO	39.85 c.c.
FILTRADO	0.55 c.c.

En este caso la pérdida de cobre no es debida a un exceso de amoníaco adicionado, sino a la falta de este, ya que en el filtrado no se observa el color azul típico del complejo, sino el azul producido por el Cu SO_4 que queda sin precipitar.

Cabe hacer notar que no se pretende que en el proceso industrial se vaya a trabajar con los cuidados que se observan en el presente trabajo, pero si tratando de aproximarse lo mas posible a los lineamientos fijados por los resultados obtenidos.

Con los datos resultantes de los pasos anteriores, se corre nueva mente la prueba No. 3, pero ahora con el fin de obtener peso de precipitado y porcentaje de cobre en el mismo.

PRECIPITADO

PESO EN GRAMOS	0.5744
PORCIENTO DE COBRE	44.93

La razon por la que el porcentaje de cobre en el producto obtenido, no concuerda con el teórico, es que aquel contiene como impureza silice, sulfato de amonio, sulfato de sodio, sulfato de calcio y complejo cupriamoniacal, los cuales no son eliminados debido a que el precipitado obtenido no se lava y se procede de esta manera porque es como se hará en la producción industrial

del material en cuestión.

CALCULO DE COSTOS

En esta última parte, se trata de obtener un costo aproximado - de materia prima por kilogramo de producto y para ello se consideran los precios actuales en el mercado, adicionandose una cantidad promedio por importe de flete del lugar donde se compran- al lugar donde se vayan a usar.

El cálculo en cuestión se hace sobre la base del material neces- sario para tratar una tonelada de mineral y el producto obteni- do a partir de esta.

MATERIAS PRIMAS USADAS

MINERAL	1000.00 Kg.
H ₂ SO ₄	180.00Kg.
Na ₂ CO ₃	54.77 Kg.
H ₂ O ₂	31.16 Kg.
NH ₃ (anhidro)	17.17 Kg.

PRECIOS POR KILOGRAMO DE MATERIA PRIMA

MINERAL	\$3.00 (base cobre 100 %)
H ₂ SO ₄	\$0.55
Na ₂ CO ₃	\$1.35
H ₂ O ₂	\$5.40
NH ₃ (anhidro)	\$4.50

COSTOS POR TONELADA DE MINERAL TRATADO

MIENRAL	\$163.50
H ₂ SO ₄	\$107.40
Na ₂ CO ₃	\$ 73.83

H ₂ O ₂	\$168.26
NH ₃ (anhidro)	\$ 77.26
FLETE	\$ 84.90 (\$0.30/Kg.)
TOTAL	\$675.15

KILOGRAMOS DE PRODUCTO OBTENIDOS 87.30

COSTO POR KILOGRAMO \$7.73

Aun cuando el costo obtenido es el correspondiente a materia prima, es una guía bastante confiable para considerar el proceso costeable, si se tiene en cuenta que el costo en el mercado del producto obtenido oscila alrededor de \$20.00 Kilogramo..

C O N C L U S I O N E S .

1.- La conclusión más importante que se puede enunciar después de realizado el presente trabajo, es que el proceso es económicamente factible, lo cual es evidente del cálculo de costos realizado en base a materias primas usadas en dicho desarrollo.

2.- Las constantes óptimas de Lixiviación son:

MOLIENDA.....	18 Mallas
DILUCION.....	8 :1
ACEDEZ.....	180 Kg/Ton.
TIEMPO.....	1 Hora

3.- La base más conveniente para la eliminación de fierro en el proceso y el P^H adecuado son: Na_2CO_3 y $P^H = 4.5$

4.- La cantidad de H_2O_2 usada, sera el doble de la necesaria -- para oxidar Fe (II) presente en la solución, rica:

5.- El intervalo de P^H en que debe de precipitarse la sal básica de cobre es de 7.8-8.0.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- ANALYTICAL CHEMISTRY
F. P. TREADWELL AND WILLIAM T. HALL
VOLUMEN I, NINTH ENGLISH EDITION
JOHN WILEY AND SONS, INC.
NEW YORK (1963).

- 2.- STANDARD METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS
N. HOWELL FURMAN
VOLUME I, SIXTH EDITION
D. VAN NOSTRAND COMPANY, INC.
NEW YORK (1962).

- 3.- ELEMENTS OF ORE DRESSING
ARTHUR F. TAGGART
JOHN WILEY AND SONS, INC.
NEW YORK (1951).