

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO**

**ESCUELA DE POSGRADO**

**DOCTORADO EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y MEDIO AMBIENTE**



**TESIS**

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

**PRESENTADA POR:**

**ESTEBAN REY CHÁVEZ GUTIÉRREZ**

**PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:**

**DOCTORIS SCIENTIAE EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y MEDIO AMBIENTE**

**PUNO, PERÚ**

**2019**

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

ESCUELA DE POSGRADO

DOCTORADO EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y MEDIO AMBIENTE

TESIS

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

PRESENTADA POR:

ESTEBAN REY CHÁVEZ GUTIÉRREZ

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:

DOCTORIS SCIENTIAE EN CIENCIA TECNOLOGÍA Y MEDIO AMBIENTE

APROBADA POR EL JURADO REVISOR CONFORMADO POR:

PRESIDENTE



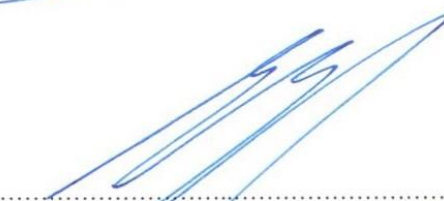
.....  
Ph.D. SABINO ATENCIO LIMACHI

PRIMER MIEMBRO



.....  
Dra. SOFÍA LOURDES BENAVENTE FERNÁNDEZ

SEGUNDO MIEMBRO



.....  
Dr. PEDRO ÁLVARO EDWIN GALLEGOS PASCO

ASESOR DE TESIS



.....  
Dr. ERNESTO JAVIER CHURA YUPANQUI

Puno, 04 de julio de 2019

ÁREA : Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente

TEMA : Recuperación de metales mediante el proceso de lixiviación

LÍNEA: Impacto Tecnológico y del Medio Ambiente

## DEDICATORIA

Dedico este trabajo primeramente a Dios por permitirme haber llegado hasta este momento tan importante de mi vida, de mi formación profesional y protegerme durante todo mi camino.

Con mucho cariño a mi esposa Rosario Calisaya por ese ímpetu de alcanzar metas, nada es imposible con la ayuda de Dios.

A mi querida hija Milagros Rosario, razón y fuerza de una maravillosa lucha diaria.

A mis queridos padres Jacinto e Ignacia, por haberme permitido ser, por sus sabias palabras de experiencia que contribuyeron en cristalizar mis objetivos.

A mis queridos hermanos Tomás Jesús, Francisco Yarsín, Leonel Victorino, Jacinto, Guillermo, Víctor.

## AGRADECIMIENTOS

- A la Escuela de Posgrado de la Universidad Nacional del Altiplano, Doctorado en Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente.
- A mi asesor Dr. Ernesto Javier Chura Yupanqui, por su orientación en el campo de la investigación y producción de conocimientos, conducente a la generación de nueva tecnología.
- A los docentes del Doctorado en Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente, cuyas enseñanzas son un gran aporte y base del presente trabajo de investigación, aporte invaluable en la generación del conocimiento.
- A la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica, por su apoyo en la realización del presente trabajo de investigación.

**ÍNDICE GENERAL**

	<b>Pág.</b>
DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
ÍNDICE GENERAL	iii
ÍNDICE DE TABLAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE ANEXOS	x
ÍNDICE DE ACRÓNIMOS	xi
RESUMEN	xii
ABSTRACT	xiii
INTRODUCCIÓN	1

**CAPÍTULO I****REVISIÓN DE LITERATURA**

1.1. Marco teórico	2
1.1.1 Industria del cobre	2
1.1.2 Bitartrato de potasio	7
1.1.3 Ácido tartárico	7
1.1.4 Bitartrato de sodio	8
1.1.5 Ácido	8
1.1.6 Base	8
1.1.7 Malaquita	9
1.1.8 Lixiviación de minerales de cobre	9
1.1.9 Métodos de lixiviación para minerales de cobre	12
1.2 Antecedentes de la investigación	15

1.2.1	Antecedentes con reactivos orgánicos	15
1.2.2	Antecedentes con ácido sulfúrico	24

## CAPÍTULO II

### PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1	Identificación del problema	26
2.2	Enunciados del problema	27
2.2.1	Problema Principal	27
2.2.2	Problemas Específicos	27
2.3	Justificación de la investigación	27
2.3.1	Justificación social	27
2.3.2	Justificación ambiental	27
2.3.3	Justificación económica	28
2.3.4	Relevancia regional	28
2.3.5	Importancia de la Investigación	28
2.3.6	Limitaciones de la Investigación	28
2.4	Objetivos	28
2.4.1	Objetivo general	28
2.4.2	Objetivos específicos	29
2.5	Hipótesis	29
2.5.1	Hipótesis general	29
2.5.2	Hipótesis específicas	29
2.6	Operacionalización de variables	29

## CAPÍTULO III

### MATERIALES Y MÉTODOS

3.1	Lugar de estudio	30
-----	------------------	----

3.2	Población	30
3.3	Muestra	30
3.4	Método de investigación	30
3.4.1	Diseño de la Investigación	30
3.4.2	Tipo de Investigación	31
3.4.3	Nivel de investigación	31
3.5	Descripción detallada de métodos por objetivos específicos	31
3.6	Reactivos químicos	32
3.7	Equipos y materiales de laboratorio	32
3.8	Método experimental	33
3.9	Diseño experimental	35
3.10	Recuperación de cobre con soluciones de tartrato a partir de la malaquita	36
3.11	Lixiviación de cobre con ácido sulfúrico a partir de minerales oxidados	40

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1	Efecto de las soluciones de tartrato en el proceso de lixiviación de la malaquita	42
4.1.1	Resultados	42
4.1.2	Resultados experimentales	43
4.1.3	Análisis de resultados	45
4.1.4	Análisis de varianza	47
4.1.5	Coefficiente de regresión para recuperación de cobre	49
4.1.6	Matriz de correlación para los efectos estimados	50
4.2	Efecto del ácido sulfúrico en la recuperación de cobre a partir de la malaquita	51
4.2.1	Resultados	51

4.2.2	Resultados experimentales	54
4.3	Recuperación de cobre usando como agente lixivante soluciones de tartrato frente al ácido sulfúrico	57
	CONCLUSIONES	60
	RECOMENDACIONES	61
	BIBLIOGRAFÍA	62
	ANEXOS	68



## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
1. Producción de Cobre por Empresa 2017 - Perú	4
2. Principales países productores de cobre a nivel mundial, 2017 (en miles de toneladas métricas)	6
3. Minerales de cobre	10
4. Porcentaje de los componentes en minerales de cobre. Análisis químico	11
5. Agentes lixiviantes para minerales de cobre	11
6. Diferentes técnicas de lixiviación de minerales	12
7. Variables de operación	29
8. Análisis químico del mineral seleccionado para pruebas experimentales	32
9. Condiciones de pruebas de laboratorio	33
10. Formato para cuantificación de resultados por UV/VIS	34
11. Formato para cuantificación de resultados por Absorción Atómica	35
12. Notación de variables	35
13. Matriz de diseño lixiviación de cobre con tartrato	36
14. Matriz de diseño lixiviación de cobre con tartrato con valores reales	36
15. Concentración del complejo $\text{Cu}^{2+}$ ligando	39
16. Resultados de pruebas de laboratorio para recuperación de cobre con tartrato	44
17. Recuperación de cobre en gramos por litro según diseño experimental	45
18. Efectos estimados para Recuperación (g/l)	45
19. Grados de libertad ANOVA	48
20. Análisis de Varianza para Recuperación	48
21. Coeficiente de regresión para recuperación	49
22. Matriz de correlación	50

23.	Concentración de $[Cu^{2+}]$ en el primer equilibrio	52
24.	Concentración de $[Cu^{2+}]$ en el segundo equilibrio en función del pH para $K_2$	52
25.	Concentración de $[Cu^{2+}]$ en el tercer equilibrio en función del pH para $K_3$	53
26.	Log $Cu^{2+}$ total en disociación primaria, secundaria y terciaria	53
27.	Recuperación de cobre con ácido sulfúrico a partir de la malaquita	56
28.	Recuperación de cobre con soluciones de tartrato frente al ácido sulfúrico	58

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
1. Producción minera nacional de Cobre 2017	5
2. Principales países productores de cobre a nivel mundial, 2017 (en miles de toneladas métricas)	6
3. Solubilidad del anión tartrato en función del pH	39
4. Evolución de la recuperación de cobre con soluciones de tartrato	43
5. Tendencia de efectos principales para recuperación de cobre	46
6. Diagrama de Pareto para la recuperación de cobre	47
7. Recuperación de cobre a partir de la malaquita con ácido sulfúrico	55
8. Evolución de la recuperación de cobre a partir de la malaquita con tartrato y ácido sulfúrico	57
9. Análisis de cobre por vía Clásica	69
10. Espectrofotómetro de Absorción Atómica UNICAM SOLAR	69
11. Análisis de cobre por espectrofotometría de Absorción Atómica	70
12. Pruebas de laboratorio, columnas de lixiviación	71
13. Producto de lixiviación, soluciones con tartrato	72
14. Producto de lixiviación, soluciones con ácido sulfúrico	72
15. Espectrofotómetro UV/VIS UNICO	73
16. Estándares y espectro UV/VIS	73
17. Análisis de cobre por UV/VIS	74

**ÍNDICE DE ANEXOS**

	<b>Pág.</b>
1. Panel fotográfico	69

## ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

<b>A</b>	: Absorbancia
<b><math>\epsilon</math></b>	: Absortividad
<b>l</b>	: Longitud de celda
<b>C</b>	: Concentración
<b>PVC</b>	: Policloruro de vinilo
<b>g</b>	: Gramo
<b>g/l</b>	: Gramo por litro
<b>UV</b>	: Ultravioleta
<b>VIS</b>	: Visible
<b>MEM</b>	: Ministerio de Energía y Minas
<b>TM</b>	: Toneladas métricas
<b>USGS</b>	: Servicio Geológico de los estados Unidos
<b>C</b>	: Carbono
<b>O</b>	: Oxígeno
<b>H</b>	: Hidrógeno
<b>IR</b>	: Infrarrojo
<b>M</b>	: Molar
<b>ASTM</b>	: Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
<b>KJ</b>	: Kilojulio
<b>Kcal</b>	: Kilocalorías
<b>rpm</b>	: Revoluciones por minuto
<b>AAS</b>	: Espectrometría de Absorción Atómica

## RESUMEN

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:  $A = \epsilon l C$  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  $\text{Cu}^{2+}$  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 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:  $A = \epsilon l C$  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 & Canbazoglu, 2004) and (Nicol, 2018), reaching 6.4 g/l of  $\text{Cu}^{2+}$  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.

## 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 pretende investigar 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 debe consistir 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.

El presente proyecto de investigación se desarrolla en 4 capítulos: En el capítulo I respecto a la revisión de la literatura, se presenta la construcción de un modelo teórico conceptual para el proceso de lixiviación de la malaquita, además se considera los antecedentes relacionados con el tema de investigación. En el capítulo II referente al planteamiento del problema se establece la problemática de la investigación que se formula en la pregunta ¿En qué medida influirá las soluciones de tartrato en la recuperación de cobre a partir de la malaquita mediante el proceso de lixiviación? se aborda este problema, se justifica y argumenta la importancia de la investigación, señalando claramente los objetivos y las hipótesis. En el capítulo III se evalúa los materiales y equipos utilizados, desarrollando la metodología de la investigación experimental de la lixiviación de la Malaquita por efecto del tartrato, también se evalúa la lixiviación convencional con ácido sulfúrico, se realizó la cuantificación de las muestras de lixiviación mediante absorción atómica y espectrofotómetro UV/visible. En el IV capítulo se presenta la discusión de resultados, la influencia del tartrato y de ácido sulfúrico en el proceso de lixiviación de la Malaquita.



## CAPÍTULO I

### REVISIÓN DE LITERATURA

#### 1.1. Marco teórico

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) investigaciones con tiourea (Choque, Nava y Fuentes, 2016) o como en nuestro caso soluciones de tartrato que se puede obtener a partir del ácido tartárico, tartrato de sodio y potasio o bitartrato de potasio. El método hidrometalúrgico o lixiviación de los minerales oxidados presenta marcadas ventajas frente a los procesos pirometalúrgicos que previamente requieren de una concentración por flotación, para luego someter el concentrado a un proceso de fundición con desprendimiento de gases como el azufre que es el causante de fuentes de contaminación (Kalinovic *et al.*, 2016), como es el caso de las lluvias ácidas.

##### 1.1.1 Industria del cobre

Las características del cobre, hace que sea utilizado en una gran diversidad de aplicaciones en la industria energética, sus múltiples usos unido a la expansión y evolución de los diversos sectores industriales lo hacen un material fundamental para lograr el desarrollo sostenible de la sociedad actual. La minería, procesamiento, reciclaje y su transformación genera riqueza, crea puestos de

trabajo y a su vez puede suponer un riesgo potencial para el desarrollo de enfermedades profesionales (Cabrera, 2014).

Entre las propiedades físicas y químicas del cobre se tienen que es un elemento químico metálico, de color rojo pardo, brillante, maleable y excelente conductor del calor y la electricidad, abundante en la corteza terrestre. Su amplio uso está relacionado con en campo de la industria eléctrica, así como también en recubrimientos electrolíticos, fabricación de alambre, monedas y utensilios diversos, también posee alta resistencia a la corrosión y presenta propiedades antimicrobianas (Prado, Vidal y Durán 2012). Aleado con otros metales, tales como zinc (para formar latón), aluminio o de estaño (para formar bronce), o níquel, por ejemplo, se puede adquirir nuevas características para su uso en aplicaciones altamente especializadas.

El cobre es fundamental para el buen desarrollo de las plantas, los animales y la buena salud en los seres humanos. Las deficiencias, así como los excesos, pueden ser perjudiciales para la salud.

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. Las cifras preliminares indican que la producción minera mundial de cobre en el 2012 llegó a 16,7 millones de toneladas. El mayor productor de cobre de mina fue Chile (más de 5,4 millones de toneladas). China fue el mayor productor de blíster y ánodos en 2012 (más de 5,3 millones de toneladas). Producción de Refinería en 2012 aumentó a 20,1 millones de toneladas, incluidos 3,6 millones de toneladas de la producción refinada secundaria.

Según Jewell (2017) en el último reporte del Servicio Geológico de los Estados Unidos, el Perú se posicionó como el segundo productor mundial de cobre, zinc y plata. De los 19,7 millones de toneladas métricas (TM) de cobre producidas a nivel mundial durante el 2017, el 12% provino del Perú, lo que le permitió ubicarse como el segundo productor mundial.

También se puede indicar que, pese a la caída mundial de la producción de cobre en el 2017, nuestro país registró un crecimiento de 1,7% respecto del 2016, y realizando una comparación con el 2015, este crecimiento alcanzó el 40,5%. De esta manera, el Perú se consolidó como el único país de los cinco principales productores de cobre a nivel mundial en incrementar sus niveles de producción de cobre durante el último año, mientras que Chile, registró una caída en la producción de cobre del -4,0 % en relación al año anterior, en tanto que comparado con el 2015 la caída fue de -7,5%.

Se espera que unas seis operaciones, que representan cerca del 90% de la producción de cobre peruano, ejecuten trabajos de expansión y crecimiento y contribuyan a dinamizar la economía en las regiones donde se ubican. (Gobitz, 2018) señaló que cuatro operaciones relevantes son Antapaccay (Cusco), Toquepala (Tacna), Cerro Verde (Arequipa) y Las Bambas (Apurímac), que cerraron el 2017 con una producción comercial récord. A estas se suman Toromocho (Chinalco), en el centro, y Antamina (Áncash), que acaba de culminar su proceso de crecimiento, lo que permitiría aumentar hasta 20% (500 mil toneladas) la producción anual de cobre del país. Actualmente se producen 2.390 millones de toneladas de cobre. Es decir, estas ampliaciones en su conjunto, por su magnitud tienen el mismo impacto que un solo megaproyecto de cobre.

Tabla 1

*Producción de Cobre por Empresa 2017 - Perú*

EMPRESA	PRODUCCIÓN 2017 (en miles de TM)	PRODUCCIÓN (%)
Soc. Min. Cerro Verde	501.9	21
Minera Las Bambas	454.1	19
Cia. Min. Antamina	430.2	18
Southern Perú	286.8	12
Cia. Minera Antapacay	191.2	8
Minera Chinalco	191.2	8
Hudbay Perú	119.5	5
Soc. Minera El Brocal	47.8	2
Cia. Minera Milpo	47.8	2
Gold Fields La Cima	23.9	1
otros	95.6	4
<b>TOTAL PERÚ</b>	<b>2390.0</b>	<b>100</b>

Fuente: MEM 2017.

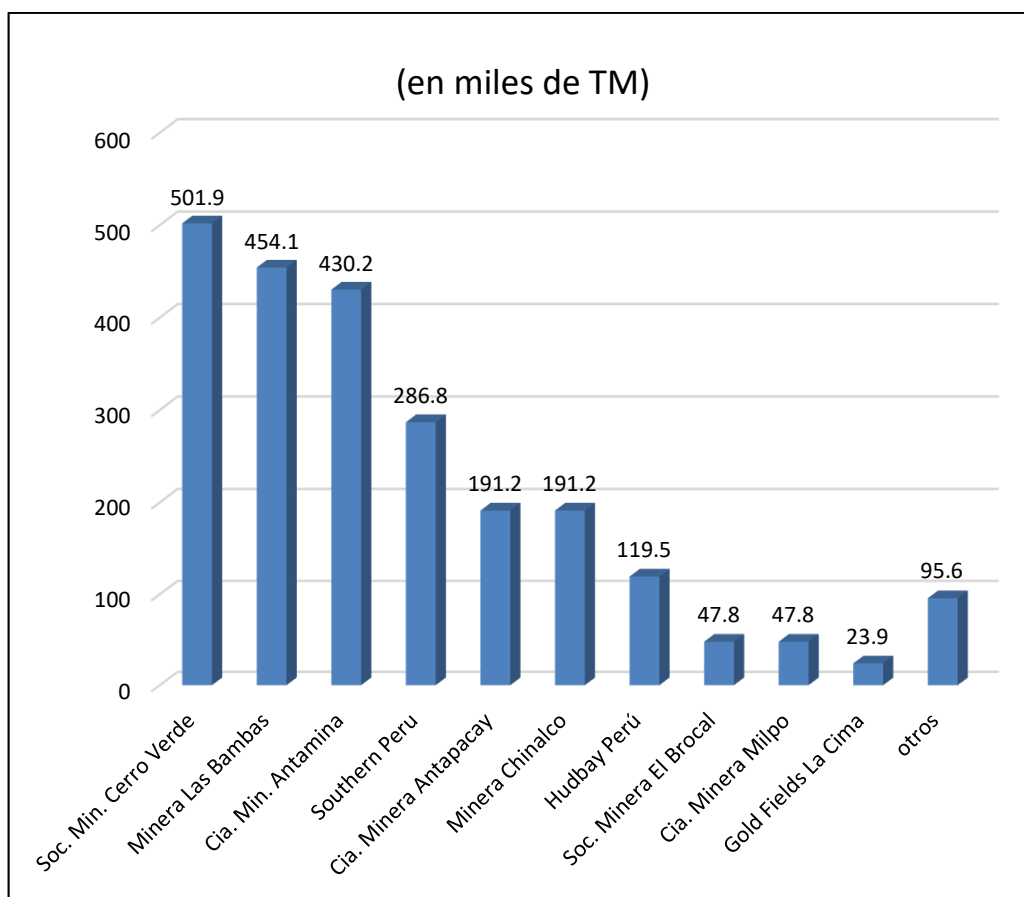


Figura 1. Producción minera nacional de Cobre 2017

Cutifani (2018) comentó: “Quellaveco es uno de los yacimientos de cobre no desarrollados más grandes y atractivos del mundo”. El desarrollo tiene un costo de capital estimado de entre US\$ 5,000 a 5,300 millones y se financiará sobre una base atribuible: 60% por Anglo American y 40% por Mitsubishi, con Mitsubishi pre-financiando los primeros \$ 500 millones de la parte de gastos de capital correspondiente a Anglo American, se espera que Quellaveco produzca aproximadamente 300,000 toneladas por año a un costo en efectivo de US\$ 1.05 por libra de cobre. Michiquillay representa una inversión aproximada de 2 mil 500 millones de dólares y aportará 225 mil toneladas de cobre al año. Mina Justa y Corani que solo entre ellos suman una inversión de US\$ 10,000 millones”.

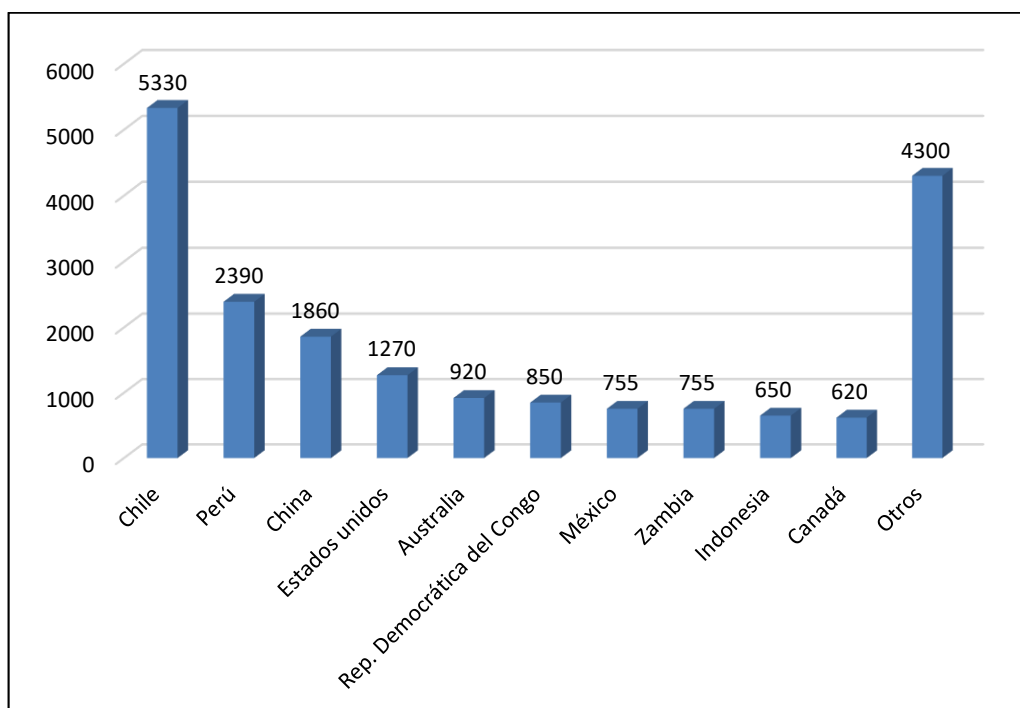
Se espera alcanzar las metas propuestas en producción nacional de cobre, considerando que para ello las empresas primeramente deben obtener la licencia social y desarrollar una exploración, explotación y procesamiento responsable de acuerdo a las normas vigentes; además, se debe considerar la aplicación de procesos alternativos en base a reactivos menos agresivos con el medio ambiente.

Tabla 2

*Principales países productores de cobre a nivel mundial, 2017 (en miles de toneladas métricas)*

PAÍS	PRODUCCIÓN 2017 (en miles de TM)	PRODUCCIÓN %
Chile	5330	27.1
Perú	2390	12.1
China	1860	9.4
Estados unidos	1270	6.5
Australia	920	4.7
Rep. Democrática del Congo	850	4.3
México	755	3.8
Zambia	755	3.8
Indonesia	650	3.3
Canadá	620	3.2
Otros	4300	21.8
Total Mundial	19700	100.0

Fuente: En base a Minería y Energía 2018.



*Figura 2. Principales países productores de cobre a nivel mundial, 2017 (en miles de toneladas métricas)*

### 1.1.2 Bitartrato de potasio

Los tartratos son sales que resultan de la combinación del ácido tartárico con las bases. Por lo general son cristalizables y sus cristales son hemiédricos. Desvían a la derecha o a la izquierda la luz polarizada, según procedan del ácido tartárico derecho o del ácido tartárico izquierdo. Muchos son solubles en el agua y los insolubles suelen disolverse en beneficio de los álcalis.

El tartrato ácido de potasio conocido también con los nombres de tartrato ácido de potasa, bitartrato potásico y en cocina es conocido como crémor tartaro tiene la fórmula  $KC_4H_5O_6$ . Se presenta en cristales confusos que derivan de un prisma romboidal. No tiene color ni olor; su sabor es agrio, cruje entre los dientes, no se altera por el aire, necesita 95 partes de agua fría para disolverse (Hirokawa y Kiso, 1982) se disuelve en 15 partes de agua hirviendo y es insoluble en el alcohol. Sus solutos enrojecen el tornasol y producen efervescencia sobre los carbonatos.

El tartrato ácido de potasio, se extrae del tártaro, que es el sedimento que se encuentra en los toneles en que se deposita el vino y que está formado principalmente de dicho tartrato (Lasanta y Gómez, 2012) unido con materias colorantes y albuminosas, con alguna corta cantidad de tartrato cálcico y con menores cantidades de otras materias. Para dicha extracción se hierve el tartrato en cantidad suficiente de agua para disolver las partes solubles, se deja enfriar en reposo, se separa la masa de cristales del agua madre y del pozo que se ha producido, y se purifica por una segunda ebullición en agua, añadiendo arcilla blanca o carbón, filtrando por lienzo el soluto caliente y dejando enfriar para que se produzcan cristales incoloros.

### 1.1.3 Ácido tartárico

El ácido tartárico, crémor tartaro o crema tartara, es un polvo cristalino blanco, es un ácido carboxílico. Su fórmula es:  $HOOC-CHOH-CHOH-COOH$ . Contiene, por tanto, dos grupos carboxílicos y dos grupos alcohol en una cadena de hidrocarburo lineal de longitud cuatro.  $KC_4H_5O_6$ .

Los iones tartáricos en soluciones acuosas tienen una importancia considerable en muchos procesos bioquímicos y químicos, las sales del anión tartrato se producen

en grandes cantidades y se utilizan en las industrias alimentaria, cosmética, farmacéutica y química (Manzurola y Apelblat, 2003).

Este ácido, que se encuentra en muchas plantas, era ya conocido por los griegos y los romanos y se encuentra en la naturaleza en forma de tartrato de hidrógeno y potasio en el zumo de la uva. Fue aislado por primera vez el año 1769 por el quíico sueco Carl Wilhelm Scheele.

#### **1.1.4 Bitartrato de sodio**

Bitartrato de sodio (denominado también como Tartrato monosódico) es una sal mono-sódica del ácido tartárico. Se emplea en la industria alimentaria como un estabilizador y agente secuestrante, posee además propiedades de regulador de la acidez (regulador monosódico de la acidez) y como antioxidante.

La sal sódica del ácido tartárico se presenta en forma de polvo blanco soluble en agua que suele poseer un ligero sabor ácido. Se diferencia de su sal potásica por el aporte de iones sodio a la disolución. Se sintetiza, al igual que el resto de tartratos, mediante la fermentación.

Mathivanan y Haris (2013) presenta el crecimiento de bitartrato de sodio y potasio en medio sílica gel. Mediante análisis en el IR reveló la presencia de enlace O-H, enlace C-O, enlace C-H, enlace C-C y carbonilo C=O; que también fue confirmado por estudios espectroscópicos de Raman (Selasteen *et al.*, 2019).

#### **1.1.5 Ácido**

Ácido es toda especie capaz de ceder un protón. El concepto incluye iones como el bicarbonato (formado al disolver  $\text{NaHCO}_3$  en agua), ya que son capaces de ceder un protón a una molécula de agua.

#### **1.1.6 Base**

Base es toda sustancia que contiene algún grupo OH capaz de disociarse en disolución acuosa, dando iones hidroxilo  $\text{OH}^-$ ; además, La teoría de Brönsted y Lowry indica que base es toda especie capaz de aceptar un protón, donde también se incluye el amoníaco, ya que, al disolverse, acepta un protón del agua, formando el ion amonio.

### 1.1.7 Malaquita

Es un mineral con fórmula química  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$  de la clase de los carbonatos con un intenso color verde. Regularmente se encuentra en forma botroidal (globular) y es un mineral secundario en la zona de oxidación de los depósitos de cobre (Gooch, 2011). A lo largo del mundo se puede encontrar en Rusia (Montes Urales), África (Congo), Marruecos, Australia, China o Francia, Colombia, Zimbabue, Namibia, Hungría, Estados Unidos. En Brasil es común en Seabra. Por otra parte, en México sus depósitos más importantes están ubicados en El cobre, Concepción del Oro, Zacatecas y la Mina Milpillas, en Cananea, Sonora. Sus usos son variados. Cuando se encuentran grandes cantidades se fabrican ornamentos, aunque también puede servir para figurillas y decoraciones pequeñas. Tiene un uso generalizado en la joyería, en el beneficio del mineral para la extracción del Cobre; también es usada como pigmento verde.

### 1.1.8 Lixiviación de minerales de cobre

Según Beckel (2000) el procesamiento de minerales de cobre por lixiviación, consiste en una disolución de los compuestos de cobre en soluciones ácidas, es un proceso hidrometalúrgico que se aplicaba originalmente solo a minerales oxidados. 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. Actualmente la lixiviación pretende reducir la contaminación ambiental causada por los procesos metalúrgicos convencionales basados en fundiciones de concentrados. El primer proceso de lixiviación que se aplicó en gran escala fue la lixiviación en bateas, y el cobre se recuperaba por cementación mediante precipitación con chatarra de fierro o vía electro-obtención directa. En ambos casos el producto era impuro y requería su procesamiento en una fundición.

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. La solución lixivante incrementa su



concentración en cobre durante la percolación de las pilas para pasar a la próxima etapa del proceso. La tecnología de extracción por solventes orgánicos permite extraer en forma selectiva el ión cobre de las soluciones enriquecidas de lixiviación en concentraciones adecuadas para la etapa de la electroobtención y/o electrorefinación.

Tabla 3

*Minerales de cobre*

TIPO DE MINERAL	COMPOSICIÓN	% Cu	SOLUBILIDAD DEL CU
<b>I. Sulfuros</b>			
<b>a) Simples</b>			
Calcosina	Cu <sub>2</sub> S	79.86	Soluble en ácido y Fe <sup>+++</sup>
Covelina	CuS	66.48	Soluble en ácido y Fe <sup>+++</sup>
<b>b) Dobles (CuFe)</b>			
Bornita	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	63.33	Parcialmente soluble en ácido y Fe <sup>+++</sup>
Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>	34.64	Parcialmente soluble en ácido y Fe <sup>+++</sup>
<b>c) Dobles (Cu/As-Sb)</b>			
Enargita	Cu <sub>2</sub> AsS <sub>4</sub>	48.42	
<b>II. Secundarios</b>			
<b>Oxidos</b>			
Cuprita	Cu <sub>2</sub> O	88.82	Soluble en ácido y Fe <sup>+++</sup>
Tenorita	CuO	79.70	Soluble en ácido
<b>Carbonatos</b>			
Azurita	2CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub>	55.30	Fácilmente soluble en ácido
Malaquita	<b>CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub></b>	<b>57.60</b>	Fácilmente soluble en ácido
<b>Hidrosilicatos</b>			
Crisocola	CuSiO <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	36.10	
<b>Sulfatos</b>			
Brocantita	CuSO <sub>4</sub> .3Cu(OH) <sub>2</sub>	56.20	Soluble en ácido
Antlerita	CuSO <sub>4</sub> .2Cu(OH) <sub>2</sub>	53.76	Soluble en ácido
<b>Cobre nativo</b>			
Cobre metálico	Cu <sup>o</sup>		Soluble en ácido
III. Sulfuros complejos	(Fe-Cu-Pb-Zn)		Soluble en ácido, Fe <sup>+++</sup> y amoniac
IV. Mixtos	Óxidos – Sulfuros		

Fuente: Instituto Geológico y Minero de España (1991).

Tabla 4

*Porcentaje de los componentes en minerales de cobre. Análisis químico*

Mineral	Elementos %							
	Cu	Fe	S	Insol	Mn	Ca	MgO	Otros constituyentes
Azurita	55,35	0,23	0,02	0,46	0,17	0,32		
Malaquita	55,43	0,49	0,05	0,42	0,24	0,56		
Tenorita	29,86	4,35	Tr	26,88	5,0			
Crisocola	33,52	0,17				1,11	0,61	
Cuprita	77,08	0,62	Tr	10,68				
Calcosina	78,28	0,21	20,95	0,54				
Bornita, magma	65,20	10,15	24,18	0,48				
Bornita, Sunset	60,5466 ,39	12,00	25,54	0,96				
Covelina, Kennecott	64,46	0,45	31,94	0,34				
Covelina, Butte	31,34	0,98	31,72	2,76				
Calcopirita	45,02	31,00	34,06	2,32				Zn 1,2
Enargita N° 1	45,12	1,10	31,80	2,32				As 13,2; Sb 0,7
Enargita N° 2	41,51	0,08	31,36	2,88				As 17,37; Sb 0,6
Tennantita		0,30	25,30	0,76				As 15,35; Sb 1,02; Pb 1,80

Fuente: Instituto Geológico y Minero de España (1991).

Tabla 5

*Agentes lixiviantes para minerales de cobre*

MINERALES		Agente Lixiviante
SULFUROS	Calcosina, Covelina.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
	Bornita, Calcopirita.	(oxidación bacteriana)
ÓXIDOS	Óxidos, carbonatos y silicatos	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> NH <sub>3</sub> /(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	Azurita y Malaquita	
	Brocantita, Calcantita y Antlerita (Sulfatos)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Atacamita (Cloruro)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HCl
COBRE METÁLICO	Nativo	NH <sub>3</sub> /(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
	Mata de cobre	HCl

Fuente: Instituto Geológico y Minero de España (1991).

Tabla 6

*Diferentes técnicas de lixiviación de minerales*

RANGOS DE APLICACIÓN Y RESULTADOS	MÉTODOS DE LIXIVIACIÓN			
	En Botaderos	En Pilas	Percolación	Agitación
Ley del mineral	Baja ley	Baja – media	Media – alta	Alta ley
Tonelaje	Grande	Gran a mediano	Amplio rango	Amplio rango
Inversión	Mínima	Media	Media a alta	Alta
Granulometría	Corrido de mina	Chanacado grueso	Chancado medio	Molienda húmeda
Recuperaciones típicas	40 a 50 %	50 a 70 %	70 a 80 %	80 a 90 %
Tiempo de tratamiento	Varios años	Varias semanas	Varios días	Horas
Calidad de soluciones	Diluidas (1-2 gpl Cu)	Diluidas (1 – 6 gpl Cu)	Concentradas (20 – 40 gpl Cu)	Medianas (5 – 15 gpl Cu)
	- Recuperación incompleta.	Recuperación incompleta.	Bloqueo por finos	Molienda.
Problemas principales en su aplicación	- Recuperación de Fe y Cu.	Requiere de grandes áreas.	Requiere de más inversión	Lavado en contracorriente.
	- Canalizaciones.	Canalizaciones.	Manejo de materiales.	Tanque de relaves.
	- Evaporación.	Precipitaciones.	Necesidad de mayor control en la planta	Inversión muy alta.
	- Pérdidas de soluciones.	Evaporación.		Control de las plantas es más sofisticado
	- Soluciones muy diluidas.			

Fuente: Instituto Geológico y Minero de España (1991).

**1.1.9 Métodos de lixiviación para minerales de cobre**

El método de lixiviación dependerá de ciertos factores como mineralización o composición mineralógica, concentración del elemento valioso o ley del mineral, reservas probadas y probables, ubicación del yacimiento, precio de los metales entre otros; a continuación, presentamos los diferentes métodos de lixiviación para minerales de cobre.

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 lo cual se deben hacer circular soluciones a través del mineral en su estado geológico natural o sometido a fracturamiento previo in situ, para en una siguiente etapa recuperar las soluciones cargadas para su

procesamiento. En todas las explotaciones mineras se determinó que la fragmentación es una variable básica y debería obtenerse por perforación y voladura o por adición de agentes oxidantes para crear buena permeabilidad del yacimiento y de esa manera responder favorablemente a la acción del agente lixiviante. Además, se debe considerar como condición determinante la composición geológica y mineralógica, en especial el origen del yacimiento, el grado de permeabilidad natural de la roca, la inaccesibilidad del yacimiento abandonado por la explotación antigua o bajas leyes de mineral.

Zabala (2013) indica que la lixiviación en botaderos (bump leaching) es una técnica, 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. Este material, generalmente al tamaño “run of mine” es depositado sobre superficies poco permeables y las soluciones percolan a través del lecho por gravedad. Normalmente, son de grandes dimensiones, se requiere de poca inversión y es económico de operar, pero la recuperación es baja (40-60 % Cu) y necesita tiempos prolongados para extraer todo el metal. Las soluciones lixiviantes se alimentan generalmente por aspersion. Normalmente la lixiviación en botaderos es una operación de bajo rendimiento (pero también de bajo costo). Entre las diferentes razones para ello se puede mencionar:

- Gran tamaño de algunas rocas ( $>1$  m).
- Baja penetración de aire el interior del botadero.
- Compactación de la superficie por empleo de maquinaria pesada.
- Baja permeabilidad del lecho y formación de precipitados (yeso. ...)
- Excesiva canalización de la solución favorecida por la heterogeneidad de tamaños del material en el botadero.

Además para Cárdenas, Díaz, Guajardo y Oliva (2011) desde hace un tiempo y hasta la actualidad, 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, además de contar con una operación más compleja, esta técnica consiste en contactar un lecho mineral con una solución acuosa que

se inyecta en forma ascendente o descendente, que percola e inunda la batea o estanque. La geometría del lecho la establece la batea (rectangular o cilíndrica), ésta debe contar con un fondo falso filtrante que permite el drenaje de las soluciones. Los minerales a tratar por este método deben presentar una granulometría intermedia y ciertas características. Dado que las bateas son sistemas de operación muy dinámica, son apropiados solamente para lixiviar minerales que presentan una cinética de disolución muy rápida. El tiempo de lixiviación en bateas es normalmente del orden de 6 a 12 días. Este es uno de los métodos más frecuentemente utilizado en la industria minera.

El proceso de lixiviación en pilas según Beckel (2000) puede ser considerado como un sistema multifásico-multicomponente en medios porosos. En efecto, el sistema multifásico lo constituyen la fase sólida (mineral apilado), la fase líquida (solución de lixiviación) y la fase gaseosa. Por otro lado, cada fase fluida contiene componentes de interés: en la fase líquida las especies son el ácido sulfúrico y los iones de cobre, mientras que en la fase gaseosa lo es el oxígeno. Los principales fenómenos de interés en el estudio de pilas de lixiviación son: la hidrodinámica de las fases fluidas y las reacciones físico-químicas. Es un proceso que supera a la minería subterránea (Bartlett, 1992). El mineral previo al proceso debe pasar por un pretratamiento de chancado y/o aglomeración, para conseguir un tamaño de partícula dentro de ciertos rangos que permita una buena permeabilidad y sobre todo uniforme. Una vez preparado el mineral se coloca en montones de sección trapezoidal y altura calculada para proceder a su riego con la solución lixivante. Tras percolar a través de toda la pila, se recolectan las soluciones enriquecidas (solución rica) que se llevan a la planta de proceso de recuperación de las especies (sal o metal). Las soluciones pobres del proceso son sometidas a un acondicionamiento como es concentración del agente lixivante, volumen total para luego ser recicladas hacia las pilas. En este método de Lixiviación se denomina cancha a la superficie de apoyo de la pila donde se coloca la impermeabilización. Cuando la cancha es recuperada para reutilizarla con un nuevo mineral se trata de lixiviación en pilas dinámicas, mientras que si el terreno no es recuperado y, por lo tanto, el mineral agotado queda en el depósito como nueva base para otra pila, se está en la lixiviación en pilas estáticas o permanentes. La solución rica (S.R. o P.L.S.: pregnant leach solution) es generalmente impura

y diluida, sólo contiene 4 - 6 g/l Cu y 1 - 2 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y es impura (5 g/l Fe, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coloides, sólidos en suspensión,...) por lo que debe ser purificada y concentrada entre 40 – 45 g/l antes de recuperar el metal mediante la extracción por solventes orgánicos seguida por la electrodeposición del cobre.

Por amplio conocimiento podemos indicar que el proceso de lixiviación por agitación 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. Además (Chucos y Espinoza, 2016) sostiene que la operación de lixiviación por agitación puede ser continua o intermitente, utiliza diversos tanques con agitación mecánica, para lixiviar, separar sólidos de líquidos y lavar los residuos sólidos estériles. La solución cargada se filtra, clarifica y envía a la precipitación; el licor agotado se reajusta y recicla al circuito de lixiviación. Los agitadores se utilizan para mezclar, emulsionar, promover la transferencia de masa, promover reacciones químicas y mezclar partículas (Hall, 2018) Los sistemas agitados se especifican con mayor frecuencia como tanques agitados o mezcladores por lotes. Los reactores con agitación mecánica son recipientes con impulsores colocados en el interior, mientras que los neumáticos son a menudo recipientes equipados con un tubo central que funciona como tiro de aire, en ambos habrá que tener cuidado para evitar la corrosión ya que, por lo general, las soluciones para Cu y Zn son muy reactivas.

## 1.2 Antecedentes de la investigación

Una revisión bibliográfica utilizando buscadores o palabras claves relativas al trabajo de investigación propuesto reveló la poca existencia de antecedentes estrictos o específicos a la investigación, por ello se incluyeron como antecedentes relativos o relacionados con la misma como es el caso de especies orgánicas ya sean estos en medio básico o ácido que a continuación se presentan.

### 1.2.1 Antecedentes con reactivos orgánicos

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  $\mu\text{m}$ ), además se 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, con  $\Delta G = -109.210 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) formando el complejo organometálico. 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%.

Al no existir trabajos estrictamente relacionados, presentamos investigaciones para el tratamiento de minerales oxidados de cobre con compuestos orgánicos en medio básico o ácido, donde 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, cuyo análisis químico para su cuantificación fue realizado por el método clásico de titulación por cianuro. Previa preparación física del mineral 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. Los resultados alcanzados en la lixiviación de minerales de cobre con solución 0,3087 M de ácido cítrico alcanzan un porcentaje de extracción de cobre al 68%, en un tiempo de lixiviación 4 horas y tamaño de mineral 100% malla menos 60 según ASTM. Así mismo determina la energía de activación a temperaturas de 16° y 35°, cuyo valor obtenido es 11,2281 KJ/mol. Para el desarrollo de la lixiviación de minerales de cobre con solución 1,029 M de ácido fórmico logra alcanzar 75% de extracción de cobre, donde el tiempo de lixiviación sólo fue de 2 horas, igualmente para un tamaño de partícula 100% malla menos 60. También presenta pruebas de lixiviación de mineral con solución 1,014 M de ácido acético obteniendo un porcentaje de extracción de cobre del 36%; en un tiempo de lixiviación de 5 horas. Concluye la investigación indicando que en la lixiviación de minerales de cobre con solución 0,3087 M de ácido cítrico ha obtenido un porcentaje de extracción de cobre al 68%, en un tiempo de lixiviación 4 horas y tamaño de mineral 100% malla menos 60 según ASTM. Así mismo determina la energía de activación a temperaturas de 16° y 35°, cuyo valor es 11,2281 KJ/mol. Por otro lado, en la lixiviación de minerales de cobre con solución 1,029 M de ácido fórmico obtiene 75% de extracción de cobre, el tiempo de lixiviación sólo fue de 2 horas, igualmente para un tamaño de partícula 100% malla menos 60. Finalmente trabajó prueba de lixiviación de mineral con solución 1,014 M de ácido acético alcanzando un porcentaje de extracción de cobre al 36%; en un tiempo de lixiviación de 5 horas.

Además, Quille (2009) estudia el tratamiento de minerales de óxidos de cobre y hierro, asociados con oro y plata, procesa por el método de lixiviación estática usando columnas cilíndricas de material PVC, diseñado con una capacidad de 3 kg, el mineral fue preparado a granulometría de 100% malla menos 1/4" y menos 3/8" de pulgada. El proceso de lixiviación fue llevado a cabo en dos etapas; primero lixivió el mineral con solución de ácido sulfúrico para extraer cobre y hierro, llegando a recuperar el cobre al 85,21%. En la segunda etapa es tratado el mismo mineral libre de cobre y hierro, con sales oxidantes de nitrato de amonio y cloruro de sodio en presencia de ácido sulfúrico a pH < 1 para recuperar oro y plata; la reacción química de sales oxidantes con ácido sulfúrico se produce agua



regia y cloro naciente, el cual disuelve al oro y plata, los resultados de recuperación alcanzan al 98 % en oro y 48 % en plata.

Según Deng *et al.*, (2017) en la naturaleza, los minerales de interés para la industria minera pueden encontrarse como sulfuros u óxidos como malaquita ( $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ), además los sulfuros de cobre de alta ley están disminuyendo por la extracción intensiva, razón por la cual los minerales oxidados de cobre se convierten en materia prima muy atractiva para desarrollar investigación en procesos hidrometalúrgicos favorables. Bajo ese contexto es que propone una nueva alternativa de lixiviación para la extracción de cobre a partir de minerales de malaquita con la formación de complejos organometálicos con la especie orgánica ácido 5-sulfosalicílico, donde evalúa las influencias de diversos factores, tales como el tiempo, la velocidad de agitación, la temperatura, la concentración de reactivo y el tamaño de las partículas. Concluye que la propuesta se presenta como un nuevo reactivo atractivo para la extracción de cobre y que puede ser aplicado en el procesamiento y recuperación de otros metales a partir de minerales oxidados.

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.

En los circuitos de lixiviación industrial las soluciones lixiviantes son recirculadas continuamente entre etapas o ciclos de lixiviación y extracción por solventes. En la extracción por solventes se extrae selectivamente el cobre, mientras los demás iones permanecen en solución acuosa. Como consecuencia los iones metálicos

diferentes del cobre y los aniones que los acompañan llegan a un estado estacionario donde su concentración puede ser muy alta (Aguad, Jordan y Vargas, 2006). La concentración de los iones acumulados en el proceso de lixiviación (hierro, aluminio, magnesio, manganeso, etc.) proviene de la disolución de las especies que contienen el metal de interés (cobre) y de la ganga. Esta disolución depende del consumo de ácido del mineral, tiempo de residencia del mineral en la pila y concentración de ácido en las soluciones lixiviantes.

La electrodeposición de las aleaciones de cobre, cinc y cobre – zinc de soluciones alcalinas de tartrato viene siendo investigada bajo diversas condiciones de la composición de la solución, del cloruro de amonio, de la densidad corriente y de la temperatura. Se ha hecho un estudio detallado del efecto de las variables sobre los potenciales en el cátodo y eficacias del cátodo del cobre, de Zn y aleaciones del Cu – Zn. En un baño alcalino de tartrato en que está presente el cobre como cobre (II) se forma el complejo de tartrato y el cinc como zincato tiene posibilidad comercial (Abd El Rehim, y El Ayashy, 1978).

No se presentan investigaciones de lixiviación de malaquita con soluciones de tartrato, por lo que se presenta otros agentes orgánicos como es empleando una solución acuosa de carbonato de amonio Bingöl, Canbazoglu, y Aydoğan (2005) durante la investigación ha evaluado el efecto del tiempo de lixiviación, la concentración de hidróxido de amonio, de carbonato, el pH, del cociente  $[\text{NH}_3] / [\text{NH}_4]$ , el tamaño de partícula, y la temperatura de reacción. Presenta como los parámetros principales e importantes en la lixiviación del mineral de la malaquita en presencia de amoníaco: el tiempo de lixiviación, el cociente o radio amoníaco/ amonio, el pH, la proporción sólido/líquido, la temperatura de lixiviación, y el tamaño de partícula. Además sostiene que, las condiciones óptimas de lixiviación del mineral de la malaquita fueron una solución de carbonato de amonio y de amonio en el rango de 5 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  + 0.3 M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ; un cociente de sólido/líquido de 1:10 g/ml; un tiempo de lixiviación: 120 minutos; una velocidad de 300 rpm; una temperatura de lixiviación de 25°C; un tamaño de partícula final de 450  $\mu\text{m}$ . El rendimiento del proceso alcanzó el 98 % en la recuperación de cobre. Durante la lixiviación, 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. La energía de activación para la disolución resultó ser 15  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

En la investigación presentada por Vivar (2014) manifiesta que el agente lixivante más utilizado es el ácido sulfúrico y que por presentar reacción altamente espontánea, otros metales también son disueltos juntos con el cobre generando problemas en las siguientes etapas del proceso como la extracción por solventes y la electrodeposición, razón por la que propone utilizar la lixiviación amoniacal que además de presentar un carácter selectivo se desarrolla en medio básico que favorece la precipitación de sustancias no deseadas. Propone como objetivos analizar la zona de disolución de la tenorita que a pH 10.5 y potencial superior a 0.2 V, el hidróxido de amonio presenta buena estabilidad reportando los mejores resultados, con una velocidad agitación entre 250 y 850 RPM se alcanzó extracciones de cobre superiores al 97%, y la influencia de la temperatura que resulta ser relevante en la cinética de disolución alcanzando un 99.5% de extracción.

Según Rojas y Bustamante (2007) los minerales oxidados de cobre (azurita, malaquita y cuprita), los sulfuros calcocina y bornita (sulfuros de fácil oxidación), y el cobre metálico, se solubilizan bajo condiciones normales de cianuración, causando un exceso de consumo de cianuro, por la posibilidad de que el cobre sea acomplejado por el cianuro mediante formación de  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$  y  $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ , que al igual que el tartrato forma complejos, siendo este último el complejo más común. Aunque el cobre presente se encuentra en el residuo con un valor promedio de 10,6 %, los valores de extracción obtenidos son más bajos que los reportados en la literatura, en todos los casos. En condiciones para una extracción completa de oro, el cobre se disuelve solamente en un 0,36 %, mientras que en las condiciones requeridas para una extracción del 60 % de la plata, el cobre alcanzó una disolución cercana al 5 %. La muy baja disolución de cobre en la cianuración realizada en este estudio, se puede atribuir a la alta refractariedad del cobre presente en forma de ferrita cúprica. El aumento de la temperatura en el sistema de lixiviación es un factor que no altera de forma importante la disolución del cobre dentro del proceso de cianuración, cuando el cobre se encuentre en la forma de ferrita cúprica. Los valores calculados para el consumo de cianuro, dan niveles 25 % más bajos comparados con los valores reportados en la literatura correspondiente al tratamiento de minerales cupríferos que contienen metales

nobles. Este poco consumo de cianuro se debe en gran medida a la baja solubilidad del cobre presente en el residuo. El pH experimental fijado fue entre 10.5 y 11.

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, procedente de la Sociedad Minera Austria Duvaz – Morococha que consta principalmente Cu, Pb, Zn y Ag como principal aportador de valor económico que es el cobre con una ley de 9.05%, con una composición química de la cuprita en el cobre oxidado de 77.08%. El método que se utilizó 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. Tomando muestras de acuerdo a la variación de pH y concentración de ácido cítrico, luego procedió a filtrarlo, las soluciones que obtiene (solución lixiviada) fueron analizadas con un espectrofotómetro de absorción atómica. Concluye 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, trabajo realizado en el Laboratorio de Procesamiento de Minerales de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Trujillo y tuvo por finalidad encontrar las variables influyentes en la extracción de cobre, para ello se aplicaron el diseño bifactorial con 4 niveles y 3 repeticiones. 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 el

siguiente resultado: 90.69%, siendo éste el mayor porcentaje de extracción de cobre a una concentración de ácido cítrico 0.4 M y pH 3.0. Después de la comparación de los resultados obtenidos en el análisis de varianza, con un nivel de confianza de 95%, demuestran que las dos variables de estudio influyen significativamente, y que sus interacciones también tienen diferencia significativa sobre la extracción del mineral.

Bustamante (2016) propone una alternativa al empleo de reactivos convencionales, así como la reducción del consumo de ácidos, estudiando la factibilidad de la lixiviación de minerales oxidados de cobre en solución de Etilendiaminotetraacétato de sodio (EDTA) en un medio básico sobre el mineral oxidado de cobre. Concluye que: De acuerdo con los estudios realizados en el presente trabajo y en concordancia con anteriores investigaciones si es posible lixiviar cobre a partir de mineral oxidado de cobre. Al aumentar la concentración de EDTA de 0,1 a 0,2 molar, la temperatura de 20°C a 30°C y el tiempo de agitación de 120 minutos a 180 minutos la recuperación de cobre aumenta. También que la recuperación de iones cobre es más elevada en un medio básico, aumentando la Recuperación de Cu hasta los 12,5 de pH reduciéndose para pH 13,5.

El método de procesamiento de los minerales tiene una relación directa con el tipo de mineral, flotación y pirometalurgia para sulfuros e hidrometalurgia para óxidos. Künkül *et al.* (1994) estudiaron la cinética de lixiviación de la malaquita en soluciones de amoníaco en un reactor con agitación magnética, donde la cinética fue controlada por difusión de poros para pH mayores a 8, considerando como parámetros tamaño de partícula, concentración de amoníaco, relación sólido / líquido y temperatura de reacción. Indica que la velocidad de lixiviación aumenta con el aumento de la concentración de amoníaco, también determina que el proceso de lixiviación está controlado por la difusión.

La absorción de Cu (II) en quitosano a partir de soluciones que contienen ligandos depende de la naturaleza de los ligandos y del pH de las soluciones donde el Cu (II) se absorbe mejor de las soluciones que contienen tartrato. Se considera que el tartrato también es absorbido simultáneamente con Cu (II) por el quitosano. Una

absorción completa de Cu (II) procede en soluciones que contienen glicina alcalina. (Binkien y Butkien, 2009).

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 composición de recubrimiento es independiente de la densidad de corriente catódica y esto facilita el uso de este baño de aleación a nivel industrial. Las pruebas de plantas piloto han demostrado que el baño se puede ejecutar con éxito durante varios meses y que la composición de latón es constante con el tiempo. La caracterización de las placas revela que la composición de las placas es homogénea en toda su profundidad y que el hierro está expuesto solo en la interfaz latón / acero (De Filippo, Rossi, y Atzei, 1992).

En el presente estudio Gargul, Boryczko, Bukowska, Jarosz y Małecki (2019) presentan una alternativa al proceso de recuperación de Pb y Cu 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.

La contaminación por metales pesados y pérdida de valores se presentan como limitaciones para la explotación y procesamiento de yacimientos con recursos, por lo que Yin *et al.* (2018) pretenden recuperar metales valiosos y reducir la contaminación a partir de relaves de sulfuro de cobre utilizando una lixiviación combinada que emplea solución de amoníaco y una nueva cepa de bacterias en condiciones alcalinas, confirmando un efecto sinérgico entre las bacterias

alcalinas y la solución de amoníaco, especialmente a una baja concentración de amoníaco (30%). Sin embargo, a altas concentraciones de amoníaco ( $> 60$  g/l) inhibió la actividad bacteriana e incluso mató a las bacterias, concluyendo que este mecanismo de lixiviación combinada aún requiere mayor investigación.

### 1.2.2 Antecedentes con ácido sulfúrico

Como antecedentes de la lixiviación de malaquita en soluciones 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, otros minerales componentes de la matriz, como los minerales de hierro, solo se vieron ligeramente afectados por el ácido sulfúrico, además manifiesta que para concentraciones altas de reactivo existe una relación directa entre la concentración de ácido y la disolución de malaquita, también encuentra 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.

En las plantas de lixiviación en pilas, según Aguad, Jordan y Vargas (2006) se recircula solución que proviene de extracción por solventes. Esta solución posee una alta carga iónica (200 g/l de sulfato) debido a que los iones distintos del cobre permanecen y se acumulan en el circuito. Realizando pruebas de lixiviación en lecho fijo inundado se demostró que estas altas concentraciones de iones en solución tienen efectos perjudiciales en la recuperación de cobre, ya que al lixiviar un mineral oxidado de cobre con soluciones de 15 g/l de  $H_2SO_4$  durante 175 horas con una solución que tiene una alta carga iónica. La recuperación de cobre es de 60%. En cambio, con una solución diluida la recuperación fue de 76%. Se comprobó asimismo que el control en la velocidad de lixiviación es por difusión del ion cúprico a través del material reaccionado tanto en soluciones ácidas diluidas como en altas concentraciones de iones. Se demostró además que la

velocidad de lixiviación decrece en soluciones de alta carga iónica debido a una disminución del coeficiente de difusión del ion cúprico.

Se encontró que la velocidad de disolución de cobre es independiente de la concentración de ácido sulfúrico en el rango de 15 a 30 g/l.

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).

Las pruebas de lixiviación en columnas para minerales oxidados y sulfurados de cobre y la evaluación económica, dio como resultado que 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 (Surco, 2012).

Kelm y Helle (2005) han desarrollaron pruebas experimentales de lixiviación en columna con ácido sulfúrico a partir de muestras sintéticas, relacionando la composición del lixiviado con una fase específica de ganga o mineral. Prepararon agregados de roca utilizando cuarzo (57%) y ganga reactiva (42%, montmorillonitas, caolitas, y una roca rica en laumontita y malaquita), concluyendo que la lixiviación en columna para gangas reactivas en tiempos cortos representa una alternativa real para traducir el conocimiento disponible de los experimentos de disolución en un solo mineral a la realidad de la extracción metalúrgica.

Kokes, Morcali y Acma (2014) también presentan la investigación para la recuperación de cobre y hierro a partir de mineral de malaquita utilizando como agente lixivante ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno. Obtienen sulfato de cobre pentahidratado utilizando agentes precipitantes como etanol, metanol y ácido sulfúrico.



## CAPÍTULO II

### PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

#### 2.1 Identificación del problema

El cobre es un material resistente, durable, reciclable y con alta conductividad térmica y eléctrica. Son propiedades que garantizan su vigencia como materia prima esencial para la construcción de la civilización iniciada hace miles de años. La industria de la construcción es uno de los principales consumidores de cobre, utilizado para el cableado de edificaciones, tuberías de agua y de gas, sistemas térmicos, techumbres, o como componente estructural. El Cobre es clave para la generación y distribución eléctrica por ser un excelente conductor de esa energía. Es la materia prima más común en la fabricación de cables telefónicos, y el desarrollo de nuevas tecnologías para aumentar la eficiencia en la transmisión de datos también posiciona a este material como una opción importante para el desarrollo de conectividad con banda ancha. El cobre se emplea en varios componentes de vehículos, principalmente los radiadores, frenos y rodamientos. El cobre es un elemento central para el cuerpo humano, ayuda a la formación de los glóbulos rojos y también al correcto funcionamiento de los vasos sanguíneos, el sistema inmunológico, el esqueleto y los nervios. El cobre se encuentra en la naturaleza en minerales oxidados, en minerales sulfurados, también como cobre nativo.

El procesamiento de los minerales sulfurados de cobre se da mediante la concentración por flotación para obtener un concentrado que posteriormente es tratado en una fundición con desprendimiento de azufre que en interacción con el agua del medio ambiente formaran las lluvias ácidas.

Para el procesamiento de los minerales oxidados de cobre el método convencional es la lixiviación de sus minerales lo cual implica utilizar ácido sulfúrico que por su naturaleza genera contaminación ambiental, agua, aire, suelos.

Con el presente trabajo se propone un proceso alternativo de lixiviación de minerales oxidados de cobre con una sustancia orgánica a partir de soluciones de tartrato, especie biodegradable con buena recuperación de cobre y afable con el medio ambiente.

## **2.2 Enunciados del problema**

### **2.2.1 Problema Principal**

- ¿En qué medida influirá las soluciones de tartrato en la recuperación de cobre a partir de la malaquita mediante el proceso de lixiviación?

### **2.2.2 Problemas Específicos**

- ¿Cuál será el efecto del tartrato en el proceso de lixiviación de la malaquita en medio básico?
- ¿Cuál será el efecto del ácido sulfúrico en el proceso de lixiviación de la malaquita en medio ácido?

## **2.3 Justificación de la investigación**

### **2.3.1 Justificación social**

El presente trabajo de investigación intitulado “Recuperación de cobre a partir de la malaquita utilizando soluciones de tartrato mediante proceso de lixiviación” se justifica plenamente porque generará conocimiento que se podrá aplicar al sector de la industria minería y que por su naturaleza minimizará los problemas sociales que actualmente tienen que afrontar los nuevos proyectos mineros.

### **2.3.2 Justificación ambiental**

A través de la presente investigación se aportaría una nueva tecnología amigable con el medio ambiente, considerando que actualmente en el procesamiento de minerales oxidados de cobre se viene utilizando ácido sulfúrico con altos índices de contaminación y de venta restringida en el mercado nacional debido a que es

usado para fines ilícitos, por lo que se propone la recuperación de cobre utilizando soluciones de tartrato, que es un insumo de venta libre.

### **2.3.3 Justificación económica**

Desde el punto de vista económico la investigación es viable, al considerar la reutilización del insumo tartrato luego de ajustar los parámetros de operación y además con la posibilidad de eliminar la etapa de extracción por solventes que se aplica en un proceso convencional con ácido sulfúrico.

### **2.3.4 Relevancia regional**

La región Puno es eminentemente minera, ya que según la Cámara de Comercio y la Producción de Puno al 2014 indica que el 98% de las exportaciones corresponden al sector minero, por lo que la presente investigación se justifica al proponer un método alternativo de procesamiento para minerales oxidados de cobre.

### **2.3.5 Importancia de la Investigación**

La presente investigación es importante porque tendría su aplicación en la industria de la minería, en proyectos que estén iniciando operaciones, mitigando el problema de la contaminación originado por un proceso de lixiviación convencional.

### **2.3.6 Limitaciones de la Investigación**

La presente investigación presenta como limitaciones la escasa información de antecedentes sobre este tipo de trabajo, también presenta limitación económica de financiamiento a investigaciones en el área de innovación de conocimientos.

## **2.4 Objetivos**

### **2.4.1 Objetivo general**

Evaluar la influencia de soluciones de tartrato en la recuperación del cobre a partir de la malaquita mediante el proceso de lixiviación.

### 2.4.2 Objetivos específicos

- Evaluar el efecto del tartrato en el proceso de lixiviación de la malaquita en medio básico.
- Evaluar el efecto del ácido sulfúrico en el proceso de lixiviación de la malaquita en medio ácido.

## 2.5 Hipótesis

### 2.5.1 Hipótesis general

El proceso de lixiviación utilizando soluciones de tartrato presenta influencia en la recuperación de cobre a partir de la malaquita.

### 2.5.2 Hipótesis específicas

- El tartrato presenta un efecto importante en el proceso de lixiviación de la malaquita en medio básico.
- El ácido sulfúrico presenta un marcado efecto en el proceso de lixiviación de la malaquita en medio ácido.

## 2.6 Operacionalización de variables

Tabla 7

*Variables de operación*

VARIABLES	INDICADORES	ÍNDICES DE RESPUESTA
<u>Variable independiente (X)</u>		
• Lixiviación de la malaquita con tartrato	Medio básico	pH Tiempo
• Lixiviación de la malaquita con ácido sulfúrico.	Medio ácido	Concentración de reactivo
<u>Variable dependiente (Y)</u>		
Recuperación de cobre en la solución lixiviada.	g/l	Concentración.

## CAPÍTULO III

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1 Lugar de estudio

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.

#### 3.2 Población

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.

#### 3.3 Muestra

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.

#### 3.4 Método de investigación

Método deductivo, analítico sintético

##### 3.4.1 Diseño de la investigación

La investigación es experimental, bajo el modelo caso control donde se trabajará con las variables independientes.

### 3.4.2 Tipo de investigación

La investigación es de tipo aplicativo, cuantitativo, experimental.

### 3.4.3 Nivel de investigación

El nivel de investigación es explicativo comparativo, para ello se seleccionó un modelo de nivel experimental, donde se evalúa la influencia de soluciones tartrato en la recuperación de cobre a partir de malaquita mediante el proceso de lixiviación.

## 3.5 Descripción detallada de métodos por objetivos específicos

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:

- a. 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.
- b. 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.
- c. 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.
- d. 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.

Tabla 8

*Análisis químico del mineral seleccionado para pruebas experimentales*

Elemento	(%)
Cu	7.69

### 3.6 Reactivos químicos

- Soluciones de tartrato (Crémor de Tártara)  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$
- Hidróxido de sodio NaOH
- Ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- Tiosulfato de sodio
- Yoduro de potasio
- Ácido acético glacial
- Almidón soluble
- Amoniaco

### 3.7 Equipos y materiales de laboratorio

- Materiales: Fiola, vaso de precipitados, pipeta volumétrica, pipeta graduada, probetas, bureta, tubos de prueba, piseta.
- Equipos: Balanza analítica, Chancadora, molino y pulverizador de laboratorio.
- Espectrofotómetro de absorción atómica UNICAM SOLAR.
- Espectrofotómetro Ultravioleta y Visible ÚNICO.
- pHmetro, Conductímetro.

### 3.8 Método experimental

Las pruebas de laboratorio se desarrollaron según el diseño de las pruebas experimentales considerando las variables propuestas, condiciones que se presentan en la tabla 9.

Tabla 9

*Condiciones de pruebas de laboratorio*

Nº muestra	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
1					
2					
3					
.					
.					
.					

El siguiente procedimiento ha sido empleado como caso típico para la evaluación de la solubilidad del mineral cuyo protocolo es el siguiente:

- a. 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 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<sup>2</sup>

Concentración de reactivo = 8%

C-2: Tasa de riego = 10 l/h/m<sup>2</sup>

Concentración de reactivo = 8%

C-3: Tasa de riego = 10 l/h/m<sup>2</sup>

Concentración de reactivo = 12%

C-4: Tasa de riego = 20 l/h/m<sup>2</sup>

Concentración de reactivo = 12%



C-5: Tasa de riego = 15 l/h/m<sup>2</sup>

Concentración de reactivo = 10%

- b. 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.
- c. 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<sup>2+</sup> aplicando la ecuación de Beer-Lambert:

$$A = \epsilon l C$$

A = Absorbancia

$\epsilon$  = Absortividad

l = Longitud de celda

C = Concentración

Tabla 10

*Formato para cuantificación de resultados por UV/VIS*

Nº de muestra	Absorbancia	Concentración Cu <sup>2+</sup> g/l
1		
2		
3		
.		
.		

- d. 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/m<sup>2</sup>, el tiempo de lixiviación fue de 37 días y la concentración de ácido sulfúrico de 10 g/l.
- e. 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  $\text{Cu}^{2+}$  en g/l.

$$[\text{Cu}] = \frac{\text{lectura AA mg Cu}}{\text{litro de solución}} \times \frac{1 \text{ g Cu}}{1000 \text{ mg Cu}} = \dots\dots\dots \frac{\text{gCu}}{\text{l}} \text{ solución}$$

Tabla 11

*Formato para cuantificación de resultados por Absorción Atómica*

Nº de muestra	Lectura AA mg Cu/L	Concentración $\text{Cu}^{2+}$ gpl
1		
2		
3		
.		

### 3.9 Diseño experimental

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.

Variables de operación

Tabla 12

*Notación de variables*

Variables	Nivel	
	-	+
Tasa de riego l/h/m <sup>2</sup>	10	20
Tiempo (día)	5	37
Concentración tartrato (%)	8	12

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, diseño que se presenta en la tabla 13.

Tabla 13

*Matriz de diseño lixiviación de cobre con tartrato*

N° de Prueba	Tasa de Riego (l/h/m <sup>2</sup> )	Tiempo (días)	Concentración de Tartrato (%)	Recuperación (g/l)
1	-	-	-	
2	+	-	-	
3	-	+	-	
4	+	+	-	
5	-	-	+	
6	+	-	+	
7	-	+	+	
8	+	+	+	
9				
10				

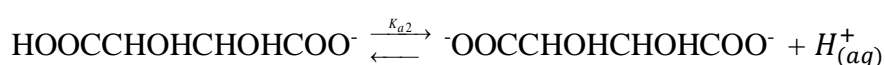
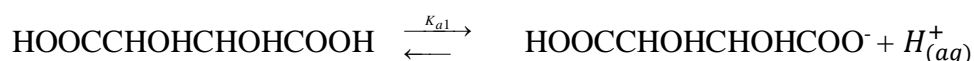
Tabla 14

*Matriz de diseño lixiviación de cobre con tartrato con valores reales*

N° de Prueba	Tasa de Riego (l/h/m <sup>2</sup> )	Tiempo (días)	Concentración de Tartrato (%)	Recuperación (gpl)
1	10.0	5.0	8.0	
2	20.0	5.0	8.0	
3	10.0	37.0	8.0	
4	20.0	37.0	8.0	
5	10.0	5.0	12.0	
6	20.0	5.0	12.0	
7	10.0	37.0	12.0	
8	20.0	37.0	12.0	
9	15.0	21.0	10.0	
10	15.0	21.0	10.0	

### 3.10 Recuperación de cobre con soluciones de tartrato a partir de la malaquita

La parte activa del reactivo orgánico viene a ser el anión tartrato, que pueden resultar por la descomposición del ácido tartárico, bitartrato de potasio, bitartrato de sodio o la sal de Rochelle, mediante dos reacciones sucesivas, tal como se muestra:



Al preparar una solución con ácido tartárico el pH de la solución influye directamente en la predominancia de una de las tres especies H<sub>2</sub>A si el pH es ácido, HA<sup>-</sup> si el pH es ácido

ó  $A^{2-}$  si el pH es básico, además se debe indicar que el tartrato presenta muy baja solubilidad experimental en condiciones normales y se ve grandemente favorecida al incrementar el pH, según (González-amado *et al.*, 2017) a 298.15 K de temperatura presenta una solubilidad de fracción de masa igual a 0.589.

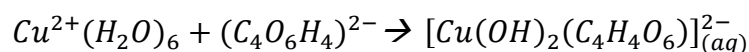
Para conocer su composición y el rango de pH en el cual predomina una especie del ácido tartárico, se hace necesario conocer los valores de las constantes de acidez de dicho ácido.

Según (Hirokawa y Kiso, 1982)

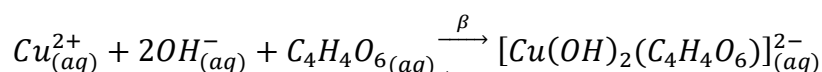
$$pK_{a1} = -\log K_{a1} = 3.036$$

$$pK_{a2} = -\log K_{a2} = 4.366$$

Según Chávez (2009) el ión tartrato reacciona favorablemente con el ión cobre en una solución alcalina de  $pH > 10$ , formando un complejo organometálico de tartrato de cobre:



Además, se debe indicar que el tartrato en medio básico se presenta como  $A^{2-}$  para reaccionar con el cobre:



$\beta$  = Constante de formación del complejo (porque existe equilibrio)

El valor de  $\beta$  según Abd El Rehim (1978) se presenta en la forma de constante de inestabilidad ( $K_{inst}$ ).

$$K_{inst} = \overrightarrow{7.30 \times 10^{-20}} = \beta$$

$$\beta = \overleftarrow{\frac{1}{7.30 \times 10^{-20}}} = 1.37 \times 10^{19}$$

$$\text{Log } \beta = 19.14$$

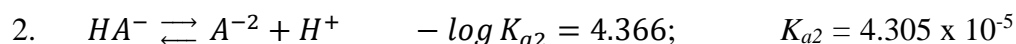
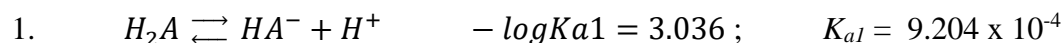
$k = \beta$  Constante de formación del complejo

Luego,  $\Delta G^\circ$  de reacción:

$$\Delta G^{\circ} = -2.303RT \log \beta$$

$$\Delta G^{\circ} = -109.210 \text{ kJmol}^{-1}$$

Relación matemática para determinación de la fracción de tartrato disuelto en función del pH



En base a la ley de acción de masas

$$K_{a1} = \frac{[HA^{-}][H^{+}]}{[H_2A]}$$

$$K_{a2} = \frac{[A^{2-}][H^{+}]}{[HA^{-}]}$$

Despejando la concentración de  $[HA^{-}]$  e igualando ambas ecuaciones y despejando la concentración del anión tartrato se tiene:

$$[A^{2-}] = K_{a1}K_{a2} \frac{[H_2A]}{[H^{+}]^2}$$

Desde un balance de materia sobre el ácido:

$$C_{H_2A} = [H_2A] + [HA^{-}] + [A^{2-}]$$

Reemplazando  $[A^{2-}]$ ,  $[HA^{-}]$ , y sacando factor común para finalmente determinar la distribución de especies y fracción de tartrato disuelto en función del pH:

$$\alpha_{[A^{2-}]} = \frac{[A^{2-}]}{C_{H_2A}} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^{+}]^2 + [H^{+}] K_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

$$\alpha_{[A^{2-}]} = \frac{3.962 \times 10^{-8}}{[H^{+}]^2 + 9.204 \times 10^{-4} [H^{+}] + 3.962 \times 10^{-8}}$$

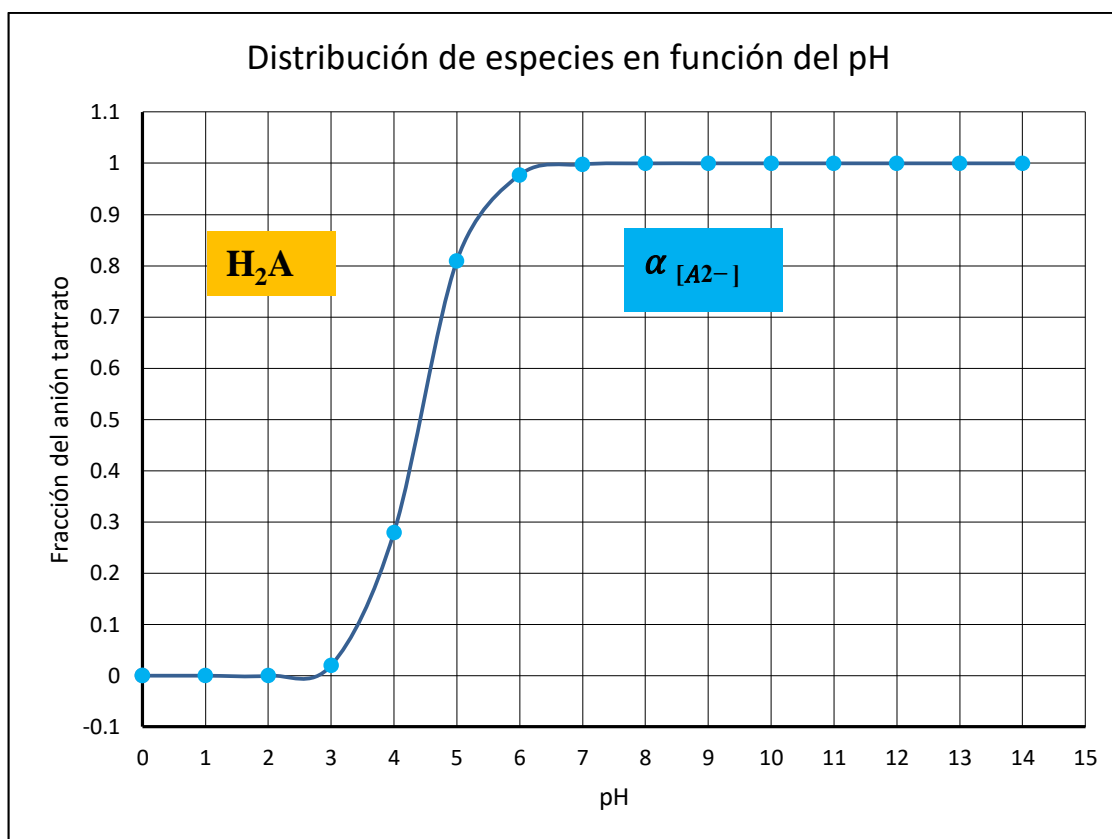


Figura 3. Solubilidad del anión tartrato en función del pH

Fuente: Chávez (2009).

Según la figura 3, para la curva de distribución de la proporción de  $A^{2-}$  respecto del pH, el anión tartrato presenta predominancia y se encuentra estable a pH superiores logrando un porcentaje de 98% arriba de pH 6 y en pH inferiores la presencia de la especie  $A^{2-}$  es mínima predominando el  $H_2A$ .

Tabla 15

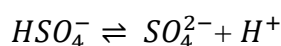
Concentración del complejo  $Cu^{2+}$  ligando

pH	pOH	[OH <sup>-</sup> ]	$\alpha [A^{2-}]$	$A^{2-}$ Existente	[Complejo]/M	log[Complejo]
0	14	$1 \times 10^{-14}$	$3.958 \times 10^{-8}$	$3.958 \times 10^{-9}$	$4.75 \times 10^{-16}$	-15.323
1	13	$1 \times 10^{-13}$	$3.926 \times 10^{-6}$	$3.926 \times 10^{-7}$	$2.897 \times 10^{-12}$	-11.538
2	12	$1 \times 10^{-12}$	$3.627 \times 10^{-4}$	$3.627 \times 10^{-5}$	$2.784 \times 10^{-10}$	-9.555
3	11	$1 \times 10^{-11}$	0.0202	$2.02 \times 10^{-3}$	$2.075 \times 10^{-8}$	-7.683
4	10	$1 \times 10^{-10}$	0.2797	0.02797	$7.604 \times 10^{-7}$	-6.119
5	9	$1 \times 10^{-9}$	0.8098	0.08098	$1.255 \times 10^{-5}$	-4.901
6	8	$1 \times 10^{-8}$	0.9773	0.09773	0.000137	-3.863
7	7	$1 \times 10^{-7}$	0.9977	0.09977	0.00137	-2.863
8	6	$1 \times 10^{-6}$	0.9998	0.09998	$1.287 \times 10^{-2}$	-1.890
9	5	$1 \times 10^{-5}$	0.9999	0.1	0.07245	-1.140
10	4	$1 \times 10^{-4}$	0.9999	0.1	0.09948	-1.002
11	3	$1 \times 10^{-3}$	0.9999	0.1	0.0999	-1.004
12	2	$1 \times 10^{-2}$	0.9999	0.1	0.1000	-1.000
13	1	$1 \times 10^{-1}$	0.9999	0.1	0.1000	-1.000
14	0	$1 \times 10^0$	0.9999	0.1	0.1000	-1.000

Fuente: Chávez (2009).

### 3.11 Lixiviación de cobre con ácido sulfúrico a partir de minerales oxidados

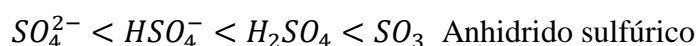
El ácido sulfúrico, se emplea en la industria de la minería en lixiviación de minerales oxidados, es soluble en agua con reacción altamente exotérmica. Al descomponerse el ácido sulfúrico su disolución presenta una alta concentración de iones  $HSO_4^- + H^+$  en una primera reacción, y luego  $SO_4^{2-} + H^+$  en una segunda reacción considerando los dos  $H^+$  que presenta en su composición según la reacción:



Las propiedades oxidantes del ácido sulfúrico puro se deben a la presencia de  $SO_3$ , en equilibrio con el mismo ácido y agua, según la reacción:



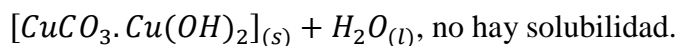
El poder oxidante del ácido sulfúrico presenta el siguiente comportamiento:



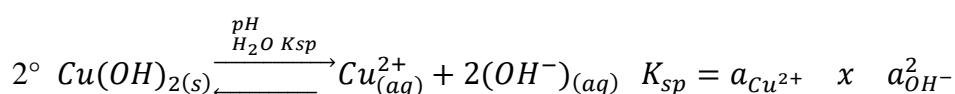
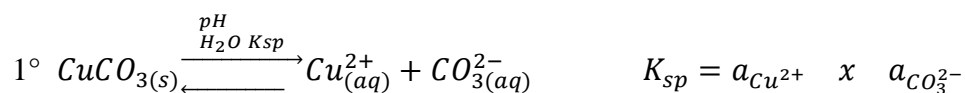
Actualmente, la operación de lixiviación con ácido sulfúrico con concentraciones entre 2 a 20 g/l da lugar a disoluciones acuosas que contienen desde menos de 1 g/l a cerca de 35 g/l de Cu, siendo que a mayor concentración de la solución lixivante mayor será la velocidad de extracción y por tanto la concentración de cobre en solución.



Considerando:



Separando:



Para ver el grado de disolución de estas sales Se debe conocer la constante del producto de solubilidad,  $K_{sp}$ .

El producto iónico experimental para el agua es  $K_w = [H_3O^+] [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$

Para estas sales la  $K_{sp}$  es mucho más pequeño, entonces se representa como  $\log K_{sp}$

$$1^\circ \quad \log K_{sp} = -9.86$$

$$2^\circ \quad \text{Log } K_{sp} = -20.4$$



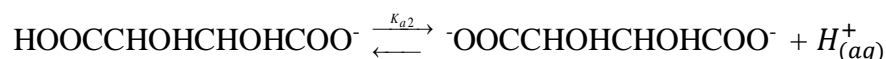
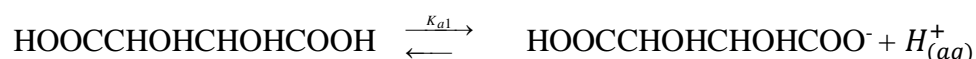
## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

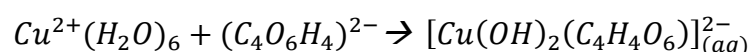
#### 4.1 Efecto de las soluciones de tartrato en el proceso de lixiviación de la malaquita

##### 4.1.1 Resultados

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.



El tartrato presenta una reacción espontánea con el cobre en una solución alcalina, medio en el cuál la solubilidad de la especie se ve favorecida alcanzando concentraciones mayores a 10%, formando un complejo organometálico de tartrato de cobre según la reacción, que en condiciones normales alcanza una solubilidad promedio de 0.5%.



Se determina que el proceso es espontáneo, teoría que se confirma mediante las pruebas experimentales desarrolladas en el laboratorio, donde el medio básico favorece la solubilidad del agente complejante tartrato, para seguidamente reaccionar con el cobre a partir de los minerales oxidados formando complejos

organometálicos muy estables que permiten su cuantificación mediante espectrofotometría ultravioleta visible aplicando la ley de Beer – Lambert ( $A = \epsilon IC$ ).

#### 4.1.2 Resultados experimentales

Según el diseño experimental, se trabajó con 10 columnas de lixiviación considerando 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 lixivante tartrato, resultados que se presentan en las tablas 16 y 17 que permitió evaluar las variables e interacciones y su influencia en relación a la lixiviación.

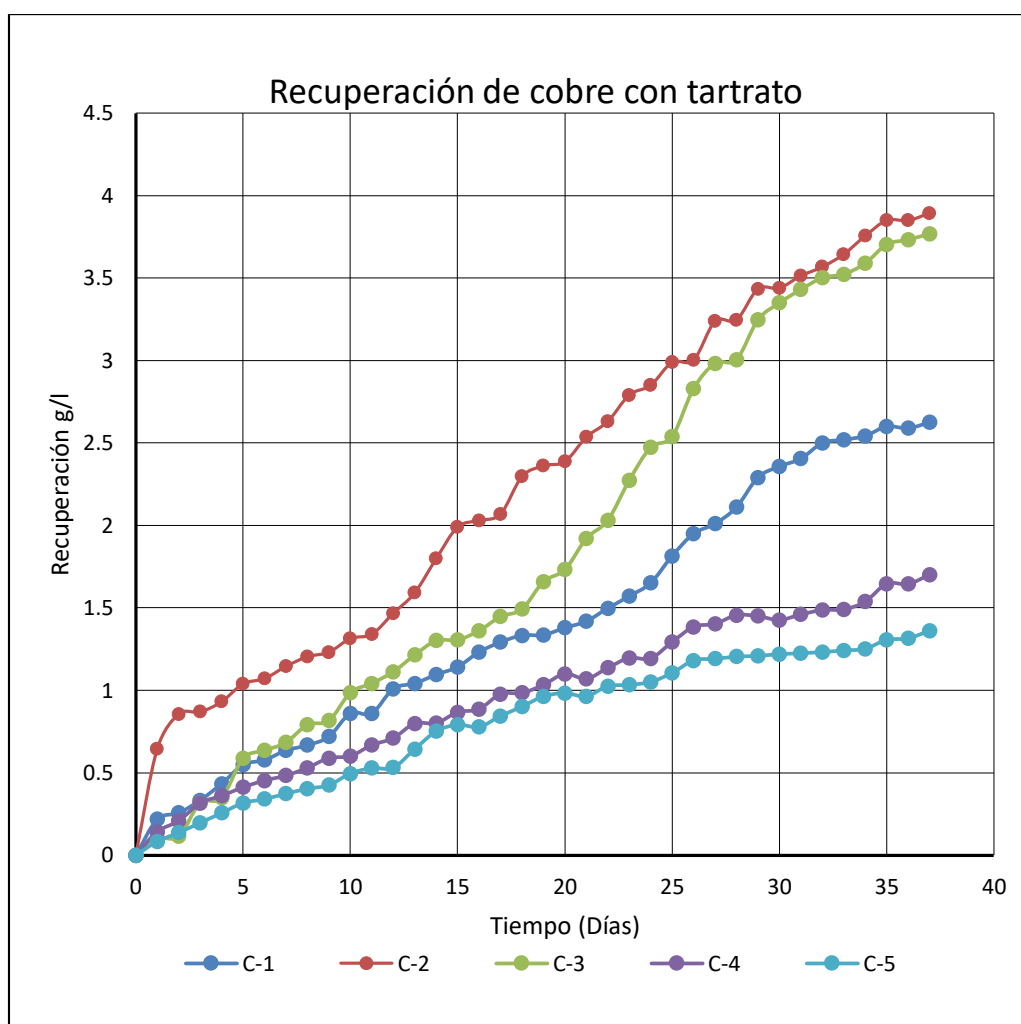


Figura 4. Evolución de la recuperación de cobre con soluciones de tartrato

Tabla 16

*Resultados de pruebas de laboratorio para recuperación de cobre con tartrato*

Nº Muestra	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
1	0.217	0.645	0.099	0.142	0.083
2	0.256	0.856	0.115	0.208	0.137
3	0.333	0.869	0.316	0.316	0.196
4	0.433	0.931	0.347	0.36	0.256
5	0.548	1.039	0.586	0.412	0.316
6	0.577	1.071	0.635	0.453	0.34
7	0.635	1.145	0.684	0.483	0.373
8	0.667	1.204	0.791	0.53	0.403
9	0.719	1.231	0.816	0.589	0.425
10	0.86	1.314	0.985	0.601	0.495
11	0.86	1.34	1.042	0.668	0.528
12	1.009	1.467	1.112	0.71	0.531
13	1.042	1.591	1.214	0.799	0.643
14	1.095	1.798	1.301	0.801	0.751
15	1.142	1.99	1.306	0.867	0.791
16	1.232	2.03	1.361	0.886	0.778
17	1.292	2.069	1.447	0.977	0.844
18	1.333	2.296	1.492	0.984	0.901
19	1.336	2.362	1.659	1.033	0.963
20	1.379	2.387	1.732	1.1	0.983
21	1.419	2.536	1.921	1.07	0.964
22	1.498	2.63	2.031	1.136	1.025
23	1.571	2.791	2.274	1.196	1.033
24	1.651	2.85	2.473	1.194	1.051
25	1.815	2.99	2.539	1.293	1.105
26	1.95	3.003	2.83	1.385	1.181
27	2.01	3.238	2.983	1.403	1.191
28	2.111	3.247	3.006	1.456	1.204
29	2.291	3.434	3.247	1.45	1.209
30	2.358	3.44	3.35	1.427	1.219
31	2.405	3.514	3.431	1.46	1.225
32	2.5	3.568	3.502	1.487	1.232
33	2.52	3.645	3.524	1.491	1.242
34	2.543	3.756	3.59	1.538	1.252
35	2.6	3.85	3.704	1.646	1.306
36	2.59	3.85	3.733	1.645	1.315
37	2.625	3.894	3.769	1.701	1.362

En la Figura 4 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, Canbazoğlu, 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.

Tabla 17

*Recuperación de cobre en gramos por litro según diseño experimental*

Nº. de Prueba	Tasa de Riego (l/h/m <sup>2</sup> )	Tiempo (días)	Concentración de Tartrato (%)	Recuperación (g/l)
1	10.0	5.0	8.0	1.039
2	20.0	5.0	8.0	0.548
3	10.0	37.0	8.0	3.894
4	20.0	37.0	8.0	2.625
5	10.0	5.0	12.0	0.586
6	20.0	5.0	12.0	0.412
7	10.0	37.0	12.0	3.769
8	20.0	37.0	12.0	1.701
9	15.0	21.0	10.0	0.964
10	15.0	21.0	10.0	0.963

#### 4.1.3 Análisis de resultados

Tabla 18

*Efectos estimados para Recuperación (g/l)*

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
Promedio	1.6501	0.24275	
A:Tasa de Riego	-1.0005	0.542805	1.0
B:Tiempo	2.351	0.542805	1.0
C:Concentrac.Tartrato	-0.4095	0.542805	1.0
AB	-0.668	0.542805	1.0
AC	-0.1205	0.542805	1.0
BC	-0.115	0.542805	1.0
ABC	-0.279	0.542805	1.0

Errores estándar basados en el error total con 2 g.l.

Esta tabla muestra las estimaciones para cada uno de los efectos estimados y las interacciones. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo. Note también que el factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1.0. Factores de 10 o más, normalmente se interpretan como indicativos de confusión seria entre los efectos.

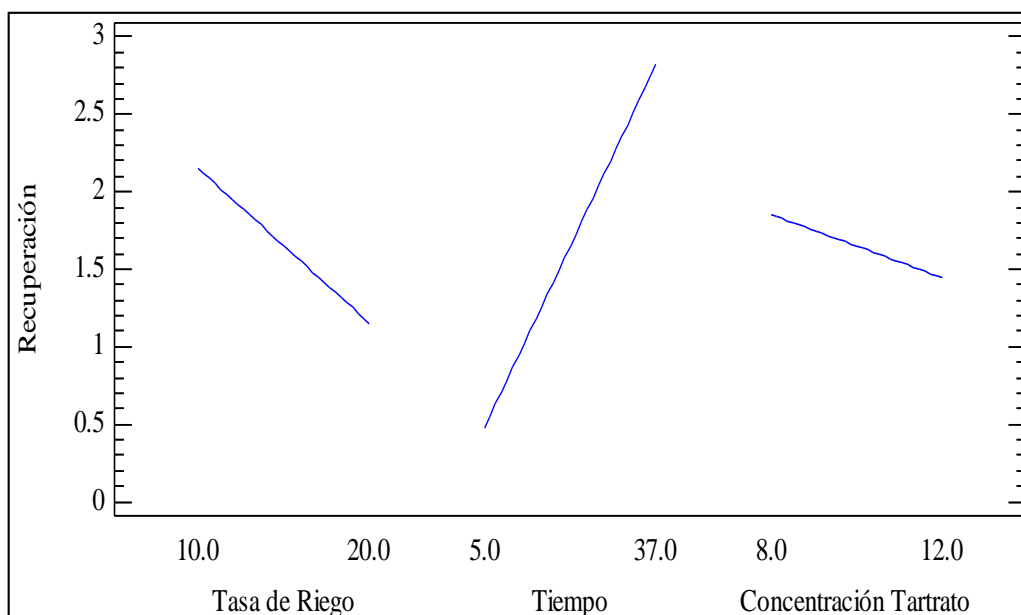


Figura 5. Tendencia de efectos principales para recuperación de cobre

En la Figura 5 se observa la tendencia de los efectos principales, donde se puede apreciar que con una tasa de riego con un flujo de 10 l/h m<sup>2</sup> se alcanzan mayores recuperaciones respecto a un flujo de 20 l/h m<sup>2</sup>, en cuanto al tiempo presenta una

relación directa con la recuperación alcanzando mayores recuperaciones a mayor tiempo y con respecto al tartrato la recuperación disminuye ligeramente al incrementar la concentración, lo que coincide con la investigación presentada por (Chucos y Espinoza, 2016) en la lixiviación de minerales oxidados de cobre con el reactivo orgánico ácido cítrico concluye que la recuperación de cobre disminuye con el aumento de la concentración del ácido cítrico.

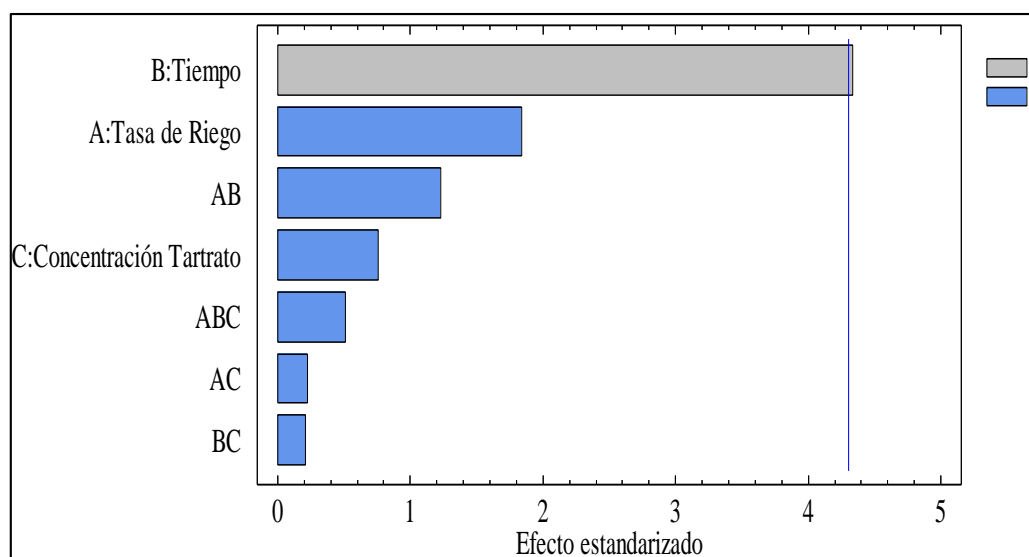


Figura 6. Diagrama de Pareto para la recuperación de cobre

En el diagrama de Pareto se visualiza que para la recuperación de cobre a partir de la malaquita utilizando soluciones de tartrato mediante proceso de lixiviación, el tiempo resulta ser la variable de mayor influencia para el proceso, seguido de la tasa de riego, y finalmente la interacción tiempo concentración de tartrato presenta la menor influencia en el proceso, resultados que coinciden con la investigación presentada por (Herrera, 2010) donde propone el uso de soluciones de ácido cítrico en la extracción de cobre a partir de la malaquita por proceso hidrometalúrgico y concluye que el tiempo de lixiviación es la variable de mayor influencia sobre el proceso en la extracción del cobre a partir de la malaquita.

#### 4.1.4 Análisis de varianza

Tabla 19

*Grados de libertad ANOVA*

Origen	G. L.
Modelo	6
Error total	3
Falta de ajuste	2
Error puro	1
Total (corr.)	9

La tabla ANOVA muestra los grados de libertad posibles para estimar el error experimental. El error total tiene 3 grados de libertad, mientras que 1 de los grados de libertad provienen del error puro. En general, es una buena idea tener al menos tres o cuatro grados de libertad en el error para que los efectos estimados sean estadísticamente significativos. En otro caso, los contrastes estadísticos tendrán poca potencia.

Tabla 20

*Análisis de Varianza para Recuperación*

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Tasa de Riego	2.002	1	2.002	3.40	0.2066
B:Tiempo	11.0544	1	11.0544	18.76	0.0494
C:Concentración Tartrato	0.33538	1	0.33538	0.57	0.5293
AB	0.892448	1	0.892448	1.51	0.3435
AC	0.0290405	1	0.0290405	0.05	0.8449
BC	0.02645	1	0.02645	0.04	0.8518
ABC	0.155682	1	0.155682	0.26	0.6584
Error total	1.17855	2	0.589275		
Total (corr.)	15.674	9			

R-cuadrada = 92.4808 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 66.1638 por ciento

Error estándar del estimado = 0.767642

Error absoluto medio = 0.27464

Estadístico Durbin-Watson = 0.624273 (P=0.1169)

La tabla ANOVA particiona la variabilidad de recuperación en piezas separadas para cada uno de los efectos, entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 1 efecto tiene un valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 92.4808% de la variabilidad en Recuperación de cobre. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 66.1638%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0.767642. El error medio absoluto (MAE) de 0.27464 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5.0%, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5.0%.

#### **4.1.5 Coeficiente de regresión para recuperación de cobre**

La regresión lineal permite definir el modelo matemático para el proceso de recuperación de cobre a partir de la malaquita utilizando soluciones de tartrato mediante proceso de lixiviación.

Tabla 21

*Coeficiente de regresión para recuperación*



Coeficiente	Estimado
Constante	2.78194
A:Tasa de Riego	-0.135219
B:Tiempo	0.0232812
C:Concentración Tartrato	-0.248906
AB	0.00454375
AC	0.0122844
BC	0.0112813
ABC	-0.000871875

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Recuperación} = 0.187334 + 0.0617031 * \text{Tasa de Riego} + 0.160703 * \text{Tiempo} - 0.0252422 * \text{Concentración Tartrato} - 0.00519063 * \text{Tasa de Riego} * \text{Tiempo} - 0.0054 * \text{Tasa de Riego} * \text{Concentración Tartrato} - 0.000976562 * \text{Tiempo} * \text{Concentración Tartrato}.$$

En donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales: Tasa de riego, Tiempo, Concentración tartrato.

#### 4.1.6 Matriz de correlación para los efectos estimados

Tabla 22

*Matriz de correlación*

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
(1) Promedio	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
(2) A:Tasa de Riego	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
(3) B:Tiempo	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
(4) C:Concentración Tartrato	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
(5) AB	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
(6) AC	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
(7) BC	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
(8) ABC	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000

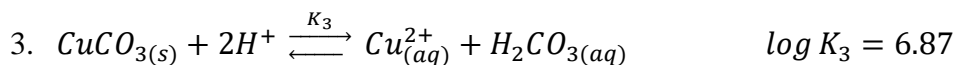
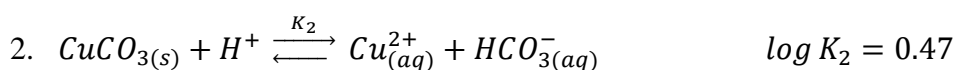
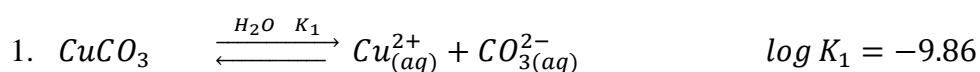
La tabla 22 respecto a la matriz de correlación muestra el grado de confusión entre los efectos. En la matriz se muestra una diagonal con valores 1 y 0 fuera de ella.

Cualquier término distinto de cero implica que los estimados de los efectos correspondientes a esa fila y columna estarían correlacionados. En este caso, no hay correlación entre ninguno de los efectos. Esto significa que se obtienen estimados limpios para todos esos efectos.

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

### 4.2.1 Resultados

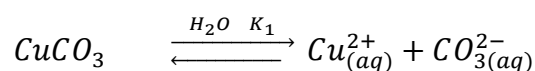
De la evaluación desarrollada se puede aseverar que el proceso de recuperación de cobre con ácido sulfúrico es una reacción netamente química  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CuSO}_4 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ , se desarrolló la influencia del pH desde 0 hasta 14 para las siguientes constantes de equilibrio  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$  según las reacciones:



$K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$  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.

#### Desde el primer equilibrio:

Se determina que la concentración de cobre no es función del pH, resultando ser:



$$\log[\text{Cu}^{2+}] = \frac{\log K_1}{2} = \frac{-9.96}{2} = -4.93$$

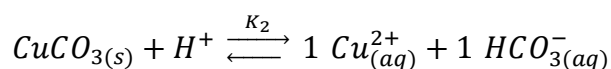
Tabla 23

*Concentración de [Cu<sup>2+</sup>] en el primer equilibrio*

pH	log [Cu <sup>2+</sup> ]
0	-4.93
1	-4.93
2	-4.93
3	-4.93
4	-4.93
5	-4.93
6	-4.93
7	-4.93
8	-4.93
9	-4.93
10	-4.93
11	-4.93
12	-4.93
13	-4.93
14	-4.93

**Desde el equilibrio 2:**

Para el segundo equilibrio la concentración de cobre está en función del pH, resultados que se muestra en la tabla 24.



$$\log[Cu^{2+}]_{(aq)} = 0.235 - 0.5pH$$

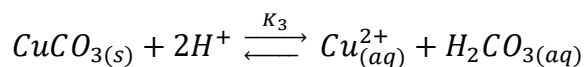
Tabla 24

*Concentración de [Cu<sup>2+</sup>] en el segundo equilibrio en función del pH para K<sub>2</sub>*

K <sub>2</sub>	
pH	log [Cu <sup>2+</sup> ]
0	0.235
1	-0.265
2	-0.765
3	-1.265
4	-1.765
5	-2.265
6	-2.765
7	-3.265
8	-3.765
9	-4.265
10	-4.765
11	-5.265
12	-5.765
13	-6.265
14	-6.765

**Desde equilibrio 3**

Para el tercer equilibrio se determina que la concentración del  $[Cu^{2+}]$  está en función del pH, resultados que se presentan en la Tabla 25.



$$\log[Cu^{2+}] = 3.435 - pH$$

Tabla 25

Concentración de  $[Cu^{2+}]$  en el tercer equilibrio en función del pH para  $K_3$

K <sub>3</sub>	
pH	log[Cu <sup>2+</sup> ]
0	3.435
1	2.435
2	1.435
3	0.435
4	-0.565
5	-1.565
6	-2.565
7	-3.565
8	-4.565
9	-5.565
10	-6.565
11	-7.565
12	-8.565
13	-9.565
14	-10.565

De las evaluaciones realizadas en  $k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$  en función del pH, se determinó la concentración de cobre total como  $\log[Cu^{2+}]_{total}$ , resultados que se muestran en la tabla 26 donde se concluye que para el primer equilibrio la concentración de cobre no depende del pH, y para el segundo y tercer equilibrio la concentración de cobre está en función del pH.

Tabla 26

Log Cu<sup>2+</sup> total en disociación primaria, secundaria y terciaria

pH	K1		K2		K3		[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>total</sub>	
	Log [Cu <sup>2+</sup> ]	antilog[Cu <sup>2+</sup> ]	Log[Cu <sup>2+</sup> ]	antilog[Cu <sup>2+</sup> ]	log[Cu <sup>2+</sup> ]	antilog[Cu <sup>2+</sup> ]	∑ antilog[Cu <sup>2+</sup> ]	log[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>total</sub>
0	-4.93	1.175x10 <sup>-5</sup>	0.235	1.718	3.435	2.723x10 <sup>3</sup>	2.725x10 <sup>3</sup>	<b>3.435</b>
1	-4.93	1.175x10 <sup>-5</sup>	-0.265	5.433x10 <sup>-1</sup>	2.435	2.723x10 <sup>2</sup>	2.728x10 <sup>2</sup>	<b>2.436</b>
2	-4.93	1.175x10 <sup>-5</sup>	-0.765	1.718x10 <sup>-1</sup>	1.435	2.723x10 <sup>1</sup>	2.740x10 <sup>1</sup>	<b>1.438</b>
3	-4.93	1.175x10 <sup>-5</sup>	-1.265	5.433x10 <sup>-2</sup>	0.435	2.723	2.777	<b>0.444</b>
4	-4.93	1.175x10 <sup>-5</sup>	-1.765	1.718x10 <sup>-2</sup>	-0.565	2.723x10 <sup>-1</sup>	2.894x10 <sup>-1</sup>	<b>-0.539</b>
5	-4.93	1.175x10 <sup>-5</sup>	-2.265	5.433x10 <sup>-3</sup>	-1.565	2.723x10 <sup>-2</sup>	3.267x10 <sup>-2</sup>	<b>-1.486</b>
6	-4.93	1.175x10 <sup>-5</sup>	-2.765	1.718x10 <sup>-3</sup>	-2.565	2.723x10 <sup>-3</sup>	4.453x10 <sup>-3</sup>	<b>-2.531</b>
7	-4.93	1.175x10 <sup>-5</sup>	-3.265	5.433x10 <sup>-4</sup>	-3.565	2.723x10 <sup>-4</sup>	8.274x10 <sup>-4</sup>	<b>-3.082</b>
8	-4.93	1.175x10 <sup>-5</sup>	-3.765	1.718x10 <sup>-4</sup>	-4.565	2.723x10 <sup>-5</sup>	2.108x10 <sup>-4</sup>	<b>-3.676</b>
9	-4.93	1.175x10 <sup>-5</sup>	-4.265	5.433x10 <sup>-5</sup>	-5.565	2.723x10 <sup>-6</sup>	6.880x10 <sup>-5</sup>	<b>-4.162</b>
10	-4.93	1.175x10 <sup>-5</sup>	-4.765	1.718x10 <sup>-5</sup>	-6.565	2.723x10 <sup>-7</sup>	2.920x10 <sup>-5</sup>	<b>-4.535</b>
11	-4.93	1.175x10 <sup>-5</sup>	-5.265	5.433x10 <sup>-6</sup>	-7.565	2.723x10 <sup>-8</sup>	1.721x10 <sup>-5</sup>	<b>-4.764</b>
12	-4.93	1.175x10 <sup>-5</sup>	-5.765	1.718x10 <sup>-6</sup>	-8.565	2.723x10 <sup>-9</sup>	1.347x10 <sup>-5</sup>	<b>-4.871</b>
13	-4.93	1.175x10 <sup>-5</sup>	-6.265	5.433x10 <sup>-7</sup>	-9.565	2.723x10 <sup>-10</sup>	1.229x10 <sup>-5</sup>	<b>-4.910</b>
14	-4.93	1.175x10 <sup>-5</sup>	-6.765	1.718x10 <sup>-7</sup>	-10.565	2.723x10 <sup>-11</sup>	1.192x10 <sup>-5</sup>	<b>-4.924</b>

Fuente: Chavez (2009)

#### 4.2.2 Resultados experimentales

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  $15 \text{ l/h/m}^2$ , concentración de ácido sulfúrico  $10 \text{ g/l}$ , 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 lixiviante durante la etapa de riego es de  $8 \text{ g/l}$  considerando un factor de seguridad de 1.57.

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, resultados que se presentan en la tabla 27 y figura 7, lo que coincide con lo propuesto por (Bingöl y Canbazoğlu, 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  $0,15 \text{ M}$ ) 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.

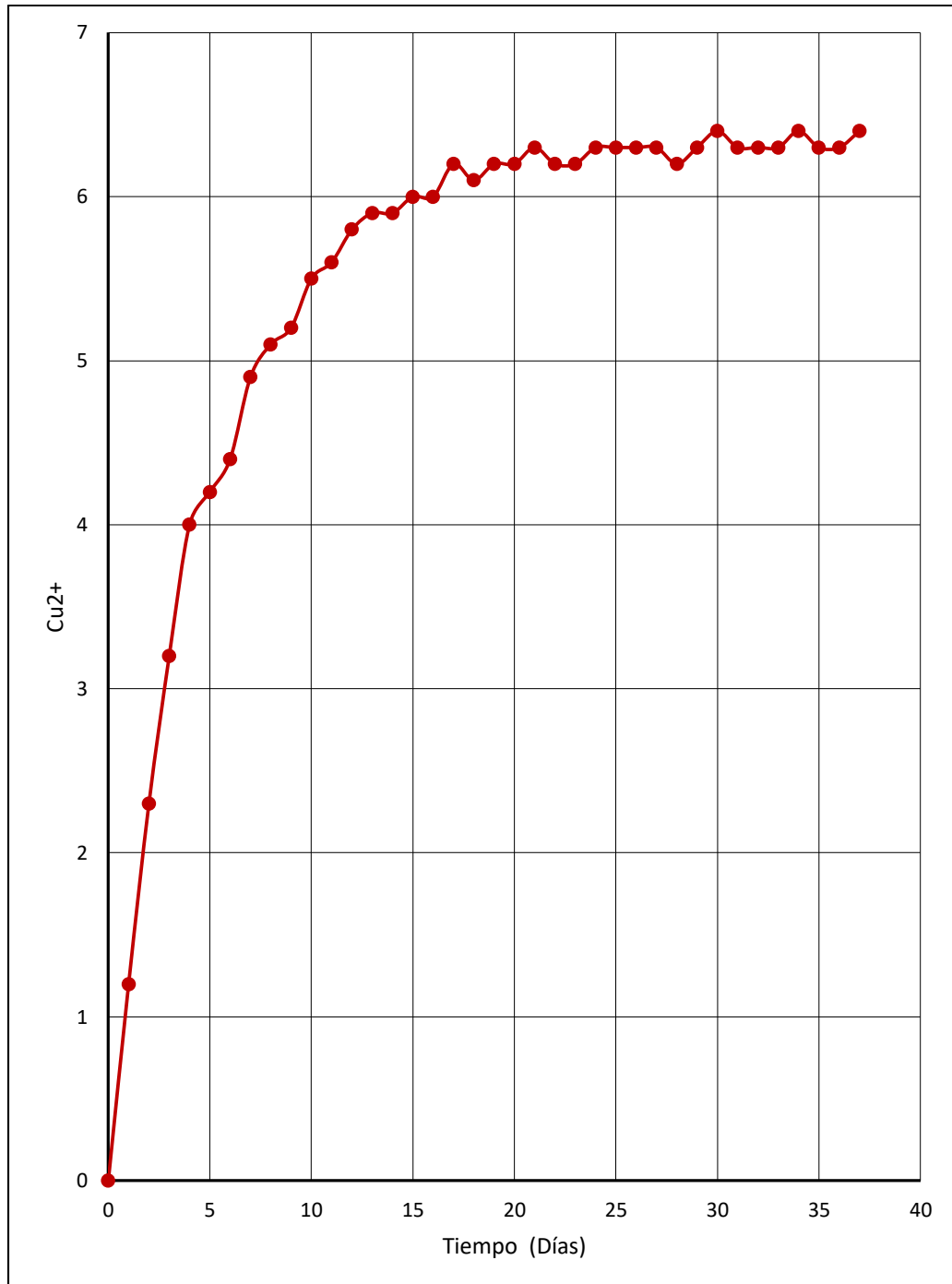


Figura 7. Recuperación de cobre a partir de la malaquita con ácido sulfúrico

La figura 7 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.

Tabla 27

*Recuperación de cobre con ácido sulfúrico a partir de la malaquita*

N° de Muestra	Concentración Cu <sup>2+</sup> ppm	Concentración Cu <sup>2+</sup> g/l
0	0.000	0
1	0.012	1.2
2	0.023	2.3
3	0.032	3.2
4	0.040	4
5	0.042	4.2
6	0.044	4.4
7	0.049	4.9
8	0.051	5.1
9	0.052	5.2
10	0.055	5.5
11	0.056	5.6
12	0.058	5.8
13	0.059	5.9
14	0.059	5.9
15	0.060	6
16	0.060	6
17	0.062	6.2
18	0.061	6.1
19	0.062	6.2
20	0.062	6.2
21	0.063	6.3
22	0.062	6.2
23	0.062	6.2
24	0.063	6.3
25	0.063	6.3
26	0.063	6.3
27	0.063	6.3
28	0.062	6.2
29	0.063	6.3
30	0.064	6.4
31	0.063	6.3
32	0.063	6.3
33	0.063	6.3
34	0.064	6.4
35	0.063	6.3
36	0.063	6.3
37	0.064	6.4

#### 4.3 Recuperación de cobre usando como agente lixiviante soluciones de tartrato frente al ácido sulfúrico

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 en la tabla 28 y en la figura 8.

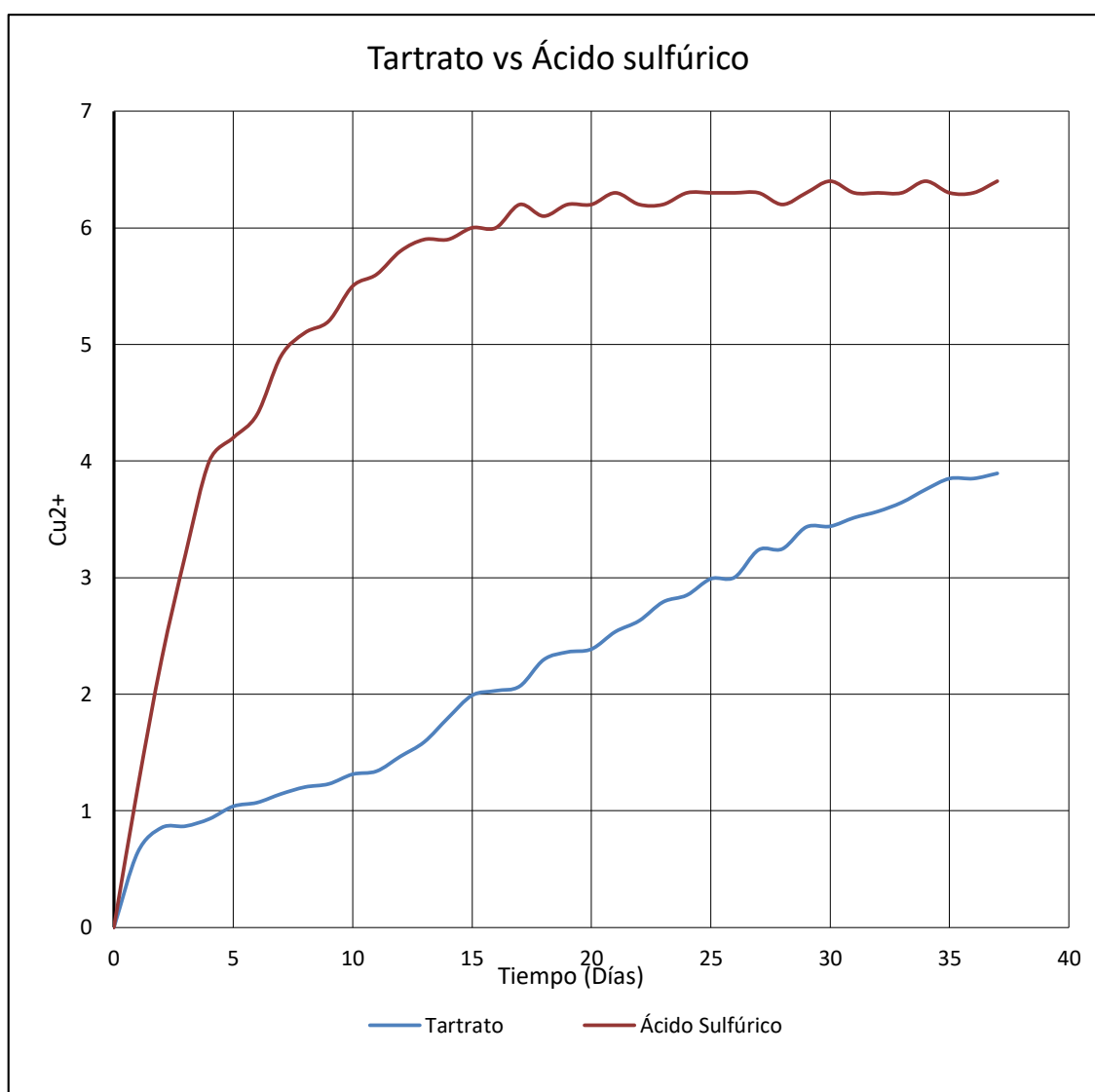


Figura 8. Evolución de la recuperación de cobre a partir de la malaquita con tartrato y ácido sulfúrico



Tabla 28

*Recuperación de cobre con soluciones de tartrato frente al ácido sulfúrico*

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

En la figura 8 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, 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; además 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) 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/m<sup>2</sup>, 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/m<sup>2</sup>, 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 Cu<sup>2+</sup> 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 Cu<sup>2+</sup> en 37 días de operación.

### RECOMENDACIONES

- Se recomienda el uso de soluciones de tartrato como una alternativa de innovación tecnológica para la industria de la minería con lixiviación altamente selectiva de cobre, considerando además su condición de producto orgánico, biodegradable y amigable con el medio ambiente.
- Continuar con investigaciones sobre la influencia del tartrato en procesos de lixiviación de minerales oxidados de cobre, considerando otras variables de operación, que permitirá determinar parámetros óptimos y mejorar la cinética del proceso.

## BIBLIOGRAFÍA

- 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. 8 (1), 33 - 39. doi:10.1007/bf00615391.
- Aguad, J., Jordan, E. y Vargas, T. (2006). *Lixiviación de minerales oxidados de cobre con soluciones ácidas de alta carga iónica. Centro de Estudios Avanzados en Hidrometalurgia – Electrometalurgia*. Universidad de Chile. 4 p.
- Alfaro, E. y Ordoñez, A. (2011). *Nuevo método para la obtención de cobre por lixiviación de minerales mixtos de cobre en medio básico con solución cloro-amoniacal*. 30 convención minera. Arequipa, Perú. 19 p.
- Bartlett, R. (1992). *Simulation of ore heap leaching using deterministic models. Hydrometallurgy*, 29 (1–3), 231–260. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(92\)90016-S](https://doi.org/10.1016/0304-386X(92)90016-S).
- 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. y 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>.
- Binkien, R. y Butkien, R. (2009). *Sorption of Cu ( II ) complexes with ligands tartrate , glycine and quadrol by chitosan*, 171, 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.119>.

- Bustamante, A. (2016). *Lixiviación de cobre con EDTA en minerales oxidados de cobre de la compañía minera Tintaya Antapaccay* (Tesis de pregrado). Universidad Nacional del Altiplano. <http://repositorio.unap.edu.pe/handle/UNAP/2853>
- Cabrera, C., Velásquez, S. y Vrhovac-Biljesko, J. (2014). *Enfermedades profesionales en la industria del cobre: Extracción, manufactura y reciclaje*, 60 (237), 756–778. <https://doi.org/10.4321/S0465-546X2014000400010>.
- 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. (2009). *Evaluación termodinámica del proceso hidrometalúrgico de minerales oxidados de cobre, usando tartrato como agente lixivante* (Tesis de Maestría). Universidad Nacional del Altiplano, Puno.
- 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.
- Choque, D., Nava, F. y Fuentes, J. (2016). Acid decomposition and thiourea leaching of silver from hazardous jarosite residues. effect of some cations on the stability of the thiourea system. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.085>.
- Chucos, R. y Espinoza, 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 pregrado). 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. Recuperado de <https://www.mef.gob.pe/es/noticias/notas-de-prensa-y-comunicados?id=5516>
- Cutifani, M. (26 de julio de 2018). Anglo American Aprueba el Inicio del Proyecto Quellaveco. *AngloAmerican*. Recuperado de: [https://peru.angloamerican.com/medios/noticias/2018/2018-07-26?sc\\_lang=es-es](https://peru.angloamerican.com/medios/noticias/2018/2018-07-26?sc_lang=es-es)

- De Filippo, D., Rossi, A. y Atzei, D. (1992). A tartrate-based alloy bath for brass-plated steel wire production. *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, (1), 64–72.
- Deng, J., Wen, S., Yin, Q., Wu, D., y Sun, Q. (2017). Leaching of malachite using 5-sulfosalicylic acid. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 71, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.11.013>.
- Gargul, K., Boryczko, B., Bukowska, A., Jarosz, P., y Małeckki, S. (2019). Leaching of lead and copper from flash smelting slag by citric acid. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 19 (3), 648–656. <https://doi.org/10.1016/j.acme.2019.02.001>.
- Gobitz, V. (3 de febrero de 2018). *Instituto de Ingenieros de Minas del Perú. Andina. Agencia Peruana de Noticias*. Recuperado de: <https://www.americaeconomia.com/negocios-industrias/seis-operaciones-de-cobre-ejecutaran-expansiones-este-ano-en-peru>
- 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>
- Gooch, J. (2011). Malachite. *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, 2 (3), 443–443. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6247-8\\_7150](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6247-8_7150).
- Hall, S. (2018). Blending and Agitation. *Rules of Thumb for Chemical Engineers*, 99–124. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811037-9.00006-0>.
- Herrera, 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. URI: <http://repositorio.unap.edu.pe/handle/UNAP/363>. Universidad Nacional del Altiplano.
- 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).
- Instituto Geológico y Minero de España (1991). *Minería Química*. Artes Gráficas, MV.S.A. ISBN: 84-7840-082-6

- 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.
- Isosaari, P., Marjavaara, P. y Lehmus, E. (2010). Sequential electrokinetic treatment and oxalic acid extraction for the removal of Cu , Cr and As from wood. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1–3), 869–876. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.128>.
- Jewell, S. (19 de enero de 2017). Mineral Commodity Summaries 2017. *U.S. Geological Survey, Reston, Virginia*. Recuperado de: <https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/mcs/mcs2017.pdf>
- Kalinovic, T., Serbula, S., Radojevic, A., Kalinovic, J., Steharnik, M. y Petrovic, J. (2016). *Geoderma Elder, linden and pine biomonitoring ability of pollution emitted from the copper smelter and the tailings ponds*. *Geoderma*, 262, 266–275. <https://doi.org/10.1016 /j.geoderma.2015.08.027>.
- Kelm, U. y Helle, S. (2005). Acid leaching of malachite in synthetic mixtures of clay and zeolite-rich gangue . *An experimental approach to improve the understanding of problems in heap leaching operations*, 29, 187–198. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.12.004>.
- Kokes, H., Morcali, H. y Acma, E. (2014). Dissolution of copper and iron from malachite ore and precipitation of copper sulfate pentahydrate by chemical process. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 17 (1), 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2014.03.002>.
- Künkül, A., Muhtar, M., Yapici, S. y Demirbağ, A. (1994). Leaching kinetics of malachite in ammonia solutions. *International Journal of Mineral Processing*, 41(3–4), 167–182. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(94\) 90026-4](https://doi.org/10.1016/0301-7516(94) 90026-4).
- Lasanta, C. y Gómez, J. (2012). Tartrate stabilization of wines. *Trends in Food Science and Technology*, 28(1), 52–59. <https://doi.org/10.1016/ j.tifs.2012.06.005>.
- Lingan, E. y Lucano, 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 pregrado). 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
- Manzurola, E. y Apelblat, A. (2003). *Vapour pressure of water over saturated solutions of tartaric acid, sodium hydrogen tartrate, sodium tartrate, potassium tartrate, calcium tartrate, barium tartrate, citric acid, disodium hydrogen citrate, sodium citrate, and potassium citrate at, 35, 251–260.*
- Surco, M. (2012). *Optimización del proceso de aglomeración y lixiviación en una planta de lixiviación de cobre.* (Tesis de pregrado). Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.
- Mathivanan, V. y Haris, M. (2013). *Investigation on sodium potassium bitartrate crystals grown in silica gel and its characterization.* *Optik*, 124(20), 4614–4617. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.01.101>
- Nicol, M. (2018). *The kinetics of the dissolution of malachite in acid solutions.* *Hydrometallurgy*, 177, 214 - 2017. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.03.017>.
- Ortiz, O., Canchari, 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. <http://dx.doi.org/10.4067/S0034-98872012001000014>.
- Quillealizaya, G. (2009). *Lixiviación de minerales oxidados de cobre/hierro para la extracción de oro y plata yacimiento Pucará.* (Tesis de Maestría). Universidad Nacional del Altiplano, Puno. URI:

- <http://repositorio.unap.edu.pe/handle/UNAP/571>. Universidad Nacional del Altiplano.
- Quille, G. (2010). *Cinética de lixiviación de minerales de cobre malaquita y azurita con ácidos orgánicos*. (Tesis de Maestría). Universidad Nacional del Altiplano, Puno.  
URI: <http://repositorio.unap.edu.pe/handle/UNAP/636>. Universidad Nacional del Altiplano.
- Rojas, N. y Bustamante, M. (2007). *Disolución de cobre en cianuración convencional proveniente de ferrita cúprica*. *Dyna*, Colombia, 74 (152), 151-157.
- Selasteen, D., Raj, C., Valanarasi, I., Samuel, J., Dorathy, P., Vaishnavi, R., y Roshini, S. (2019). PT Graphical abstract SC. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.04.051>.
- Surco, M. (2012). *Optimización del proceso de aglomeración y lixiviación en una planta de lixiviación de cobre*. (Tesis de pregrado). Universidad Nacional del 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>.
- Yin, S., Wang, L., Wu, A., Kabwe, E., Chen, X. y Yan, R. (2018). Copper recycle from sulfide tailings using combined leaching of ammonia solution and alkaline bacteria. *Journal of Cleaner Production*, 189, 746–753. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.116>.
- Vivar, Y. (2014). *Estudio cinético de la disolución de tenorita en ambiente amoniacal*. (Tesis de pregrado). Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile.
- Zabala, B. (2013). *Comportamiento de la recuperación de cobre en una pila de lixiviación a condiciones ambientales extremas*. (Tesis de pregrado). Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile.



## ANEXOS

**Anexo 1.** Panel fotográfico



*Figura 9.* Análisis de cobre por vía Clásica



*Figura 10.* Espectrofotómetro de Absorción Atómica UNICAM SOLAR



*Figura 11.* Análisis de cobre por espectrofotometría de Absorción Atómica



Figura 12. Pruebas de laboratorio, columnas de lixiviación



Figura 13. Producto de lixiviación, soluciones con tartrato



Figura 14. Producto de lixiviación, soluciones con ácido sulfúrico



Figura 15. Espectrofotómetro UV/VIS UNICO

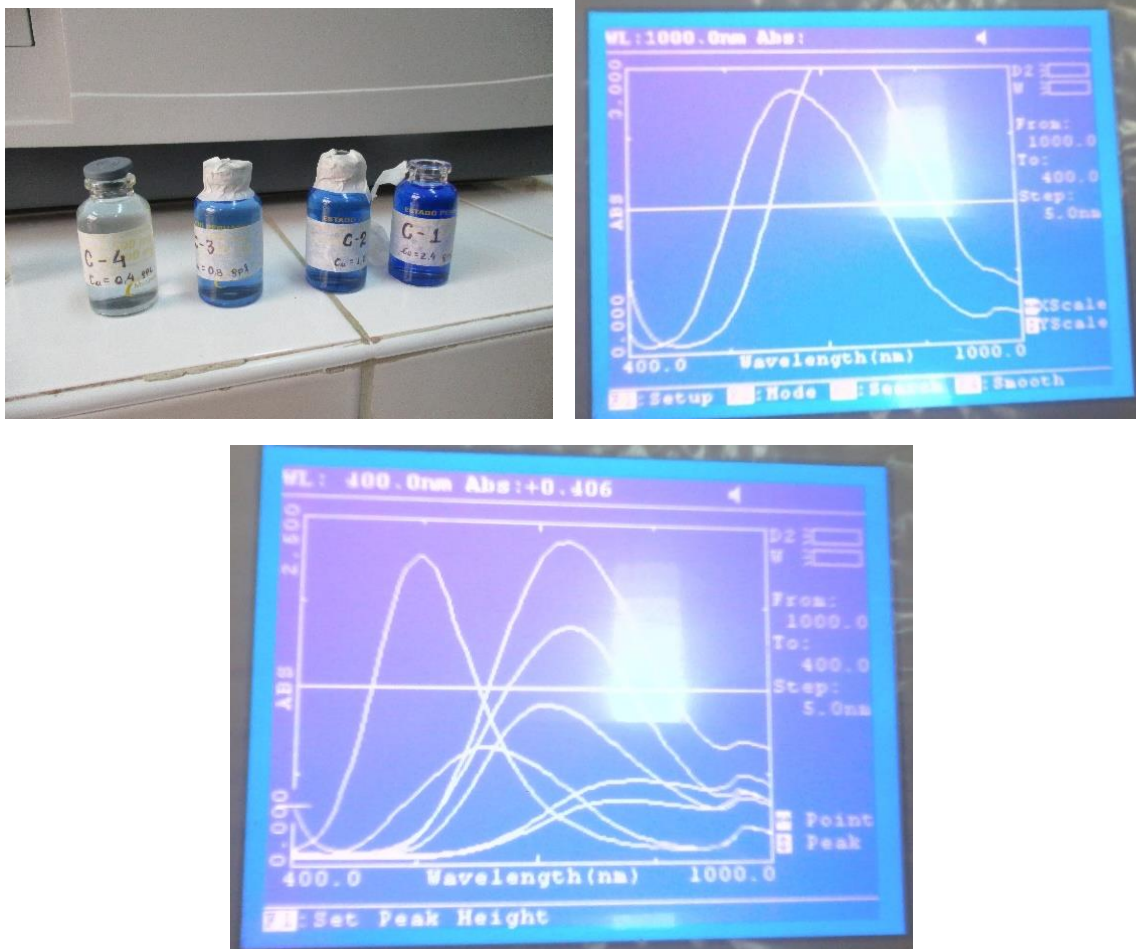


Figura 16. Estándares y espectro UV/VIS





Figura 17. Análisis de cobre por UV/VIS