



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**ESTUDIO TERMODINÁMICO
DEL PROCESO DE
LIXIVIACIÓN CON TIOUREA
DE UN CONCENTRADO DE
CALCOPIRITA**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero de Minas y Metalurgista

P R E S E N T A

Abraham Morales Ramírez

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Dandy Calla Choque



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2022

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), “Lixiviación selectiva de cobre y plomo a partir de sulfuros en medio ácido con tiourea (Tu) y otros agentes Orgánicos”.

Clave del proyecto: IA106221

Agradezco a la DGAPA – UNAM la beca recibida

Quiero dedicar especialmente esta tesis a mi madre María de Lourdes, por ser la inspiración y darme fuerza para continuar en este proceso de obtener uno de mis anhelos más deseados. Gracias por inculcar en mí el ejemplo de perseverancia, valentía y de no temer a las adversidades. TE AMO infinitamente.

A mis hermanas Alma Rosa y María Fernanda por su cariño y apoyo incondicional durante este proceso y por estar conmigo en todo momento; gracias por ser mis compañeras de aventuras.

Para el amor de mi vida y colega Rosa Laura, por el tiempo que llevamos juntos y toda la vida que viene por delante. Gracias por tu apoyo y tantos aportes no solo para el desarrollo de mi tesis, sino también para mi vida; eres la motivación que necesito en mi vida encaminada al éxito.

Así mismo, deseo expresar toda mi gratitud a mi director de tesis, ya que sin su apoyo y confianza no hubiese sido posible el buen aprovechamiento del presente trabajo. Gracias por la acertada orientación, el soporte y discusión crítica que me brindo en cada una de sus intervenciones.

Especial mención merece mi Universidad que hizo posible la realización de esta tesis, por la ayuda económica brindada a través del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica y por la experiencia académica que dejo en mí.

Les agradezco a todos mis amigos, vecinos y futuros colegas que me ayudaron de una manera desinteresada, gracias por toda su ayuda y buena voluntad.

Finalmente, le agradezco a la vida por mostrarte que la gratitud es simplemente el acto más grande de humildad, donde podemos reflejar y darnos a entender a nosotros mismos la calidad de nuestro trabajo, la capacidad de nuestras manos y de nuestra mente unida en un único, conciso y preciso fin.

ÍNDICE DE CONTENIDO

Lista de figuras	6
Lista de tablas	8
Resumen	9
Introducción	11
Objetivo	13
Justificación	13
1. Generalidades	14
1.1. Propiedades	14
1.1.1. <i>Propiedades químicas</i>	14
1.1.2. <i>Propiedades físicas</i>	14
1.2. Reservas de cobre	17
1.2.1. <i>Mundiales</i>	17
1.2.2. <i>Nacionales</i>	18
1.3. Producción mundial de cobre	19
1.3.1. <i>Cobre primario</i>	20
1.3.2. <i>Cobre secundario</i>	20
1.4. Mercado internacional del cobre	20
1.4.1. <i>Concentrados</i>	20
1.4.2. <i>Cobre blíster</i>	21
1.4.3. <i>Cobre refinado</i>	22
1.4.4. <i>Valor de la producción de cobre</i>	22
1.5. Usos del cobre	23
1.6. <i>Minerales de cobre, residuos y reciclaje</i>	23
1.7. Principales yacimientos de cobre	25
1.8. Procesos de recuperación de cobre	28
1.8.1. <i>Concentración de menas</i>	30
1.8.2. <i>Tostación</i>	31
1.8.3. <i>Pirometalurgia</i>	31
1.8.3.1. <i>Fusión tradicional</i>	31
1.8.3.2. <i>Fusión instantánea (flash)</i>	32
1.8.3.3. <i>Conversión</i>	32
1.8.4. <i>Hidrometalurgia</i>	33
1.8.4.1. <i>Lixiviación in – situ</i>	35
1.8.4.2. <i>Lixiviación en terreros y pilas</i>	36
1.8.4.3. <i>Lixiviación por percolación o en cajones (vat leaching)</i>	36
1.8.4.4. <i>Lixiviación por agitación</i>	37
1.8.5. <i>Pirometalurgia vs hidrometalurgia</i>	38
2. Hidrometalurgia de minerales sulfurados de cobre	42
2.1. Uso de compuestos orgánicos en la lixiviación de sulfuros de cobre	43
2.1.1. <i>Tiourea en medio alcalino</i>	44
2.1.2. <i>Tiourea en medio ácido</i>	44
2.2. Lixiviación en medio ácido de cobre con tiourea	45
2.2.1. <i>Estabilidad de la calcopirita</i>	45
2.2.2. <i>Estabilidad de la tiourea</i>	46
2.2.2.1. <i>Agentes oxidantes y reductores</i>	48
2.2.3. <i>Efecto del hierro y cobre en la solución</i>	49
2.2.4. <i>Cinética de disolución</i>	50
2.3. Termodinámica del sistema tiourea – calcopirita	51
2.3.1. <i>Diagramas Eh – pH, sistemas Cu – Tu, Fe – Tu y Pb – Tu</i>	51

2.3.2.	<i>Diagramas de distribución de especies, sistemas Cu – Tu, Fe – Tu y Pb – Tu</i>	53
3.	Desarrollo experimental	54
3.1.	Metodología	54
3.1.1.	<i>MEDUSA</i>	54
3.1.2.	<i>HYDRA</i>	55
3.1.3.	<i>Consideraciones para la creación de diagramas en MEDUSA</i>	56
3.1.3.1.	<i>Definición del sistema químico</i>	57
3.1.3.2.	<i>Constante de equilibrio y coeficientes estequiométricos</i>	57
3.1.3.3.	<i>Restricciones sobre las concentraciones totales</i>	58
3.1.3.4.	<i>Log K a partir de potenciales estándar</i>	58
3.1.4.	<i>Electrodo estándar de hidrógeno</i>	59
3.1.5.	<i>Interpretación de los diagramas Eh – pH</i>	59
3.1.6.	<i>Interpretación de los diagramas de distribución de especies</i>	63
4.	Resultados y análisis	64
4.1.	Diagrama Eh – pH del sistema H ₂ SO ₄	64
4.2.	Diagramas Eh – pH del sistema H ₂ SO ₄ y acompañantes Fe, Cu, Pb	65
4.3.	Diagrama Eh – pH del sistema tiourea	67
4.4.	Diagramas Eh – pH del sistema tiourea y acompañantes Fe, Cu, Pb	68
4.5.	Diagrama de distribución de especies del sistema H ₂ SO ₄	71
4.6.	Diagramas de distribución de especies del sistema H ₂ SO ₄ y acompañantes Fe, Cu, Pb	72
4.7.	Diagrama de distribución de especies del sistema tiourea	75
4.8.	Diagramas de distribución de especies del sistema tiourea y las especies Fe, Cu, Pb	76
4.9.	Diagrama Eh – pH del sistema CuFeS ₂ – H ₂ SO ₄	79
4.10.	Diagrama de distribución de especies del sistema CuFeS ₂ – H ₂ SO ₄	80
4.11.	Diagrama Eh – pH del sistema CuFeS ₂ – Tu	82
4.12.	Diagrama de distribución de especies del sistema CuFeS ₂ – Tu	83
	Conclusiones	85
	Recomendaciones	86
	Referencias	87
	ANEXO 1: base de datos de log K	92
	ANEXO 2: diagramas de Pourbaix	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Producción mundial del cobre en 2019 (CAMIMEX, 2020).	19
Figura 2: Precios promedio anuales del cobre de 1960 - 2019 US/ton (LME,2020).	22
Figura 3: Uso final del cobre en 2019 (CAMIMEX, 2020).	23
Figura 4: Esquema típico de un yacimiento porfídico de cobre, cercano a la superficie, erosionado y sometido a fenómenos de meteorización y oxidación (Domic, 2001).	26
Figura 5: Procesos principales para la extracción de cobre a partir de menas de sulfuro. Las líneas paralelas indican los procesos optativos: --, raros; ---experimentación; (Biswas y Davenport, 2002).	29
Figura 6: Procesos principales para la extracción de cobre a partir de menas de óxidos (Biswas y Davenport, 2002).	30
Figura 7: Esquema del proceso de fusión instantánea para la producción de cobre (Ballester, 2001).	32
Figura 8: Recuperación de cobre por cementación (Schlesinger et al. 2011)	34
Figura 9: Recuperación de cobre por extracción mediante disolventes y separación por electrolisis (Schlesinger et al. 2011).	35
Figura 10: Lixiviación in – situ: a. Fracturamiento hidráulico b. Obras subterráneas abandonadas (Biswas y Davenport, 2002).	35
Figura 11: Lixiviación en terreros y pilas (Biswas y Davenport, 2002).	36
Figura 12: Esquema de corte de un cajón de lixiviación de minerales similar a las que se usaron en Chuquicamata (Domic, 2001).	37
Figura 13: Lixiviación por agitación (Schlesinger et al. 2011).	38
Figura 14: Diagrama Eh - pH para el sistema $\text{CuFeS}_2 - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C (Garrels y Christ, 1965).	43
Figura 15: Estructura del disulfuro de formamidina (FDS).	44
Figura 16: Diagrama Eh – pH del sistema $\text{Tu} - \text{FDS} - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C para 13mM de Tu.	47
Figura 17: Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{Tu} - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C y 0.13 M (Calla y Nava, 2020).	47
Figura 18: Zonas de estabilidad para el sistema $\text{Tu} - \text{Oro}$; a. $\text{Tu} 10^{-2}$ e iones oro 10^{-4} b. $\text{Tu} 10^{-2}$ e iones plata 10^{-4} (Gaspar et al. 1994).	52
Figura 19: Zonas de estabilidad para el sistema $\text{Tu} - \text{oro}$; $\text{Tu} 10^{-1}$ e iones oro 10^{-4} b. $\text{Tu} 10^{-1}$ e iones plata 10^{-4} (Gaspar et al. 1994).	52
Figura 20: Diagrama Potencial vs pH para una solución de 0.2 M de Tu con 0.01 M de sulfato y 200 ppm de Cobre (I) (Poisot et al. 2008).	53
Figura 21: Diagrama de cómo añadir una base de datos a MEDUSA (KTH, 2020).	56
Figura 22: Interpretacion de los ejes de un diagrama Eh – pH.	60
Figura 23: Interpretación del diagrama Eh – pH.	60
Figura 24: Zonas de estabilidad en un diagrama Eh – pH.	61
Figura 25: Interpretación del pH en diagramas Eh – pH.	61
Figura 26: Agente Oxidante y Reductor.	62
Figura 27: Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$.	63
Figura 28: Diagrama Eh – pH del sistema $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C para 13×10^{-3} M de H_2SO_4 .	64
Figura 29: Diagrama Eh – pH del sistema $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C para 0.13 M de H_2SO_4 y 1×10^{-5} uM de Fe^{3+} .	65
Figura 30: Diagrama Eh – pH del sistema $\text{Cu}^+ - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C para 1×10^{-2} M de H_2SO_4 y 1.3×10^{-4} M de Cu^+ .	66
Figura 31: Diagrama Eh – pH del sistema $\text{Pb}^{2+} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C para 1×10^{-2} M de H_2SO_4 y 1.3×10^{-4} M de Pb^{2+} .	67
Figura 32: Diagrama Eh – pH del sistema $\text{Tu} - \text{FDS} - \text{H}_2\text{O}$ a 25 °C para 1.3×10^{-2} M de Tu.	68
Figura 33: Diagrama Eh – pH del sistema $\text{Fe}^{3+} - \text{Tu} - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C para 1.3×10^{-2} M de Tu y 1×10^{-5} M de Fe^{3+} .	69

Figura 34: Diagrama Eh – pH del sistema $\text{Cu}^{2+} - \text{TU} - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C para 1.3×10^{-2} M de TU y 1×10^{-5} M de Cu^{2+} .	70
Figura 35: Diagrama Eh – pH del sistema $\text{Pb}^{2+} - \text{TU} - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C para 1.3×10^{-2} mM de TU y 1×10^{-5} M de Pb^{2+} .	70
Figura 36: Diagrama Eh – pH del sistema $\text{Pb}^{2+} - \text{TU} - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C para 4×10^{-2} M de TU y 1×10^{-5} M de Pb^{2+} .	71
Figura 37: Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ para 1.3×10^{-2} M de SO_4^{2-} a 25°C y 0.5 V vs SHE.	72
Figura 38: Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{Fe} - \text{H}_2\text{SO}_4$ para 0.13 M de SO_4^{2-} y 1×10^{-2} M de Fe^{3+} a 25°C y pH = 2.	73
Figura 39: Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{Fe} - \text{H}_2\text{SO}_4$ para 0.13 M de SO_4^{2-} y 1×10^{-2} M de Fe^{3+} a 25°C y pH = 4.	73
Figura 40: Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{Cu} - \text{H}_2\text{SO}_4$ para 1×10^{-2} M de SO_4^{2-} y 0.13 M de Cu^+ a 25°C y 0.4 V vs SHE.	74
Figura 41: Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{Pb} - \text{H}_2\text{SO}_4$ para 1×10^{-2} M de SO_4^{2-} y 0.13 M de Pb^{2+} a 25°C y 0.2 V vs SHE.	75
Figura 42: Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{TU} - \text{H}_2\text{O}$ para 0.13 M de TU a 25°C y 0.3 V vs SHE.	76
Figura 43: Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{Fe} - \text{TU}$ para 0.13 M de TU y 10×10^{-5} M de Fe^{3+} a 25°C y 0.4 V vs SHE.	76
Figura 44: Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{Cu} - \text{TU}$ para 0.13 M de TU y 1×10^{-5} M de Cu^{2+} a 25°C y 0.4 V vs SHE.	77
Figura 45: Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{Pb} - \text{TU}$ para 0.4 mM de TU y 10×10^{-5} M de Pb^{2+} a 25°C y - 0.25 V vs SHE.	78
Figura 46: Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{Pb} - \text{TU}$ para 0.4 M de TU y 1×10^{-5} M de Pb^{2+} a 25°C y 0.25 V vs SHE.	79
Figura 47: Diagrama Eh – pH del sistema $\text{CuFeS}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$ a 25°C para 1×10^{-2} M de H_2SO_4 , 1×10^{-5} M de Fe^{3+} y 1×10^{-2} M de Cu^+ .	80
Figura 48: Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{CuFeS}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$ para 1×10^{-2} M de SO_4^{2-} , 1×10^{-5} M de Fe^{3+} y 1×10^{-5} M de Cu^+ a 25°C .	81
Figura 49: Diagrama Eh – pH para el sistema $\text{CuFeS}_2 - \text{TU}$ para 1×10^{-2} M de TU, 1×10^{-2} M de SO_4^{2-} , 1×10^{-5} M de Fe^{3+} y 1×10^{-5} M de Cu^+ a 25°C .	83
Figura 50: Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{CuFeS}_2 - \text{TU}$ para 1×10^{-2} M de TU, 1×10^{-2} M de SO_4^{2-} , 1×10^{-5} M de Fe^{3+} y 1×10^{-5} M de Cu^+ a 25°C .	84

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades químicas del cobre (Ballester, 2001).	14
Tabla 2: Propiedades del cobre puro (Ballester, 2001).	16
Tabla 3: Reservas mundiales del cobre en 2019 (USGS, 2020).	17
Tabla 4: Las 15 principales minas de cobre por capacidad (ICGS, 2020).	18
Tabla 5: Nuevos proyectos nacionales de cobre (CAMIMEX, 2020).	19
Tabla 6: Mercado internacional de minerales y concentrados de cobre (ICGS, 2020).	21
Tabla 7: Mercado internacional de minerales y concentrados de cobre blíster y ánodos de cobre (ICGS, 2020).	21
Tabla 8: Mercado internacional de cobre refinado (ICGS, 2020).	22
Tabla 9: Clasificación de los diferentes minerales de cobre (Llorente et al. 1991).	24
Tabla 10: Principales yacimientos de cobre en el mundo (CAMIMEX, 2020)	27
Tabla 11: Procesos de recuperación de cobre (Llorente et al., 1991).	28
Tabla 12: Reacciones electroquímicas que aparecen en la superficie de la calcopirita respecto al aumento progresivo del potencial (Ghahremaninezhad et al. 2010).	51
Tabla 13: Relaciones entre ΔG° , K y E° (Chang, 2017).	59

RESUMEN

Existen grandes yacimientos de minerales de cobre en varias regiones del mundo, tales como Chile, Australia y Perú. En el caso de México el cobre es el cuarto metal que más se produce, siendo Sonora el estado líder con más del 83% de la producción total, seguido por Zacatecas y San Luis Potosí. Esto ha permitido que el país se encuentre entre los 10 países con mayor producción de cobre.

Los minerales de cobre de mayor importancia son los sulfuros, óxidos y carbonatos; los procesos de obtención de cobre están en función de la mineralogía del material empleado. Actualmente, el 80% de la obtención de cobre proviene principalmente de menas sulfuradas de baja ley las cuales se tratan preferentemente por vía pirometalúrgica.

Recientemente se ha incrementado el interés por la hidrometalurgia del cobre, ya que en estos procesos se conjuga una oportunidad para el tratamiento de menas de baja ley y lo más importante es que se cree que existe una mejoría en las condiciones de trabajo y una disminución importante en la contaminación al ambiente. Sin embargo, la aplicación de estas tecnologías ha presentado algunos fenómenos de pasivación y una velocidad de disolución muy lenta.

En los últimos años las investigaciones se han dirigido a la búsqueda de nuevos agentes lixiviantes, o bien, el uso de nuevos agentes oxidantes y reductores que no solo permitan establecer las condiciones químicas necesarias para llevar a cabo la transformación de estos minerales, sino también que los productos sean ambientalmente estables.

La utilización de la tiourea (*Tu*) ha cobrado interés en el campo de la hidrometalurgia de sulfuros de cobre, ya que es un compuesto orgánico que ha mostrado ser efectivo durante la lixiviación de metales preciosos (p. ej. oro y plata), sin embargo, los recientes trabajos de investigación se han centrado en establecer las condiciones termodinámicas que permitan la formación de complejos Cu – Tu.

Por ende, este trabajo se centró en realizar un análisis termodinámico y elaborar los diagramas Eh – pH para identificar la distribución de especies, ya que gracias a los diagramas es posible identificar las condiciones necesarias sobre las cuales se desarrolla la disolución selectiva de estos minerales y generan los complejos Cu – Tu. Por otra parte, es necesario mencionar que la calcopirita se utilizó como objeto de estudio debido a que en los yacimientos de cobre suele ser el mineral que aparece en mayor proporción.

El desarrollo de este trabajo procedió en tres partes: se establecieron las reacciones químicas del sistema de estudio, se crearon los diagramas Eh – pH y la distribución de especies y se evaluó la aplicabilidad de los resultados obtenidos; para crear dichos diagramas se emplearon los softwares NITS 46® y MEDUSA Chemistry®. Así mismo, se añadieron diagramas Eh – pH y la distribución de especies de hierro y plomo, debido que es frecuente que estos elementos se encuentran acompañando a los sulfuros de cobre.

Con este estudio se encontró que las reacciones químicas presentes en el sistema Calcopirita – Tiourea predominan a pH ácido y a potenciales oxidativos,

además, el complejo $\text{Cu}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$ es el más estable y con mayor concentración durante dicha lixiviación. De manera general, la utilización de la *Tu* resultar ser efectiva, ya que puede ofrecer resultados similares a la lixiviación con H_2SO_4 .

INTRODUCCIÓN

El cobre fue el primer metal usado por el hombre y actualmente es el tercero en consumo mundial, después del hierro y el aluminio.

Los primeros datos sobre el empleo del cobre se remontan a 4,000 – 5,000 años a. de C. Por su relativa abundancia en la naturaleza y sobre todo su maleabilidad, permitió su trabajo en aquellos tiempos. Según algunos escritos, las primeras actividades metalúrgicas tuvieron lugar a 3,000 años a. de C. en los valles de Éufrates y Tigris (Asia).

En la Edad Moderna, las fundiciones de cobre alcanzaron su gran auge en los siglos XVII, XVIII y XIX, siendo Swansea (Inglaterra) el mayor centro productor del mundo por poseer carbón abundante, barato, y disponer de un puerto que recibía minerales de cobre de todo el mundo.

A finales del siglo XIX y principios del siglo XX, aparecen varios hechos desfavorables y favorables que cambian radicalmente la situación de la minería del cobre en el mundo. Por un lado, se produjo la caída en el precio del cobre de 112 £/tonelada en 1860 a 35 £/tonelada en 1890. En aquel tiempo tuvo lugar el descubrimiento de los grandes depósitos de minerales de cobre de baja ley en América del Norte, Chile y otros países del mundo, que no tenían suficiente contenido para alimentar a los hornos; pero a principios del siglo XX se desarrolló el proceso de concentración por flotación selectiva de los minerales de cobre con empleo de reactivos específicos, lo que permitió crear un mercado internacional de concentrados (Llorente et al., 1991)

El gran factor positivo para el desarrollo de la industria del cobre fue el incremento de la generación de energía eléctrica, su distribución y transmisión a larga distancia, aparte de otros empleos industriales, agrícolas y domésticos; comenzó una época del cobre que coincidió con la industrialización de los países desarrollados.

La producción mundial del cobre aumentó hasta alcanzar más de 9 millones de toneladas en 1977. A finales de los años 70's la crisis energética mundial y la competitividad de otros materiales (p. ej., aluminio) y el reciclaje de chatarras disminuyeron la demanda de cobre primario y con ello la reducción del precio en el mercado, así como de otros metales (estaño, zinc, plomo, entre otros). En consecuencia, a este evento, la producción descendió a menos de 8 millones de toneladas, aunque en los últimos años se produjo una cierta reactivación industrial.

En la actualidad, con un mercado abundante y competitivo, el desarrollo de la industria minera del cobre ha ido adaptándose a tales condiciones existentes; competitividad con otros minerales, altos precios de energía y producción, regulaciones ambientales y precios de mercado relativamente bajos por su abundancia. Para ello ha sido necesario desarrollar nuevas aplicaciones, mejorar los procesos extractivos existentes y sobre todo utilizar procesos más simples, económicos y ambientalmente sostenibles.

La hidrometalurgia ha competido de forma exitosa frente a los procesos pirometalúrgicos, debido a que ha mostrado resultados prometedores en cuanto al

tratamiento de minerales de baja ley. Sin embargo, una de las principales desventajas que ha mostrado el tratamiento de los minerales de baja ley ha sido su lenta velocidad de disolución, característica que a menudo se encuentra relacionada con la pasivación del proceso cuando se encuentran algunos sulfuros en el sistema (p. ej. calcopirita). En la actualidad se han propuesto utilizar aditivos con grupos funcionales tiocarbonilo, entre los cuales la *Tu* es quizás el único compuesto comúnmente estudiado para aplicaciones hidrometalúrgicas de minerales preciosos. El uso de la *Tu* tiene varias ventajas sobre los reactivos que comúnmente son utilizados en la lixiviación de oro y plata, pero a causa del consumo excesivo que se requiere de este compuesto ha dificultado su aplicación comercial.

En cuanto a la *Tu* no solo puede formar complejos estables con oro y plata, también lo puede hacer con el cobre. Por lo tanto, es indispensable evaluar el comportamiento de las diferentes especies de cobre presentes en el sistema Calcopirita – Tiourea, ya que en específico se podría maximizar el campo de aplicación de los tratamientos hidrometalúrgicos a casi todos los minerales de cobre.

OBJETIVO

Identificar el rol de las especies químicas que se forman en el sistema Calcopirita – Tiourea con la ayuda de los diagramas Eh – pH.

Entre los objetivos particulares se encuentran:

- Establecer las posibles reacciones químicas presentes en el sistema Calcopirita – Tiourea – Ácido Sulfúrico.
- Analizar el comportamiento de los elementos, hierro y plomo presentes en el sistema Calcopirita – Tiourea.
- Utilizar los softwares NITS 46 y MEDUSA, para obtener valores termodinámicos, realizar diagramas Eh – pH y de distribución de especies.
- Evaluar la aplicación de los diagramas obtenidos en el software Medusa – Hydra chemical.

JUSTIFICACIÓN

El uso de la “*Tu*” como aditivo en la electrometalurgia del cobre es una alternativa ampliamente estudiada debido a que favorece la reducción del cobre iónico a cobre metálico en las celdas electrolíticas.

Algunos autores (Olvera et al. 2018; Calla y Nava, 2020; y Ren et al. 2020), presentan el uso de la “*Tu*” y el disulfuro de formamidina (producto de la oxidación de la tiourea) para la disolución del cobre a partir de la calcopirita mostrando que la oxidación de la “*Tu*” no controlada puede producir una superficie de pasivación cuando existe la presencia de iones férricos en la disolución.

Por ende, en el presente trabajo se realiza un estudio termodinámico para analizar el comportamiento de los elementos, hierro y plomo presentes en el sistema Calcopirita – Tiourea, y establecer las condiciones necesarias que permitan la estabilidad de la “*Tu*” y la formación de los complejos Cu – Tu.

1. GENERALIDADES

1.1. PROPIEDADES

1.1.1. PROPIEDADES QUÍMICAS

El cobre es un elemento químico de símbolo Cu, con número atómico 29, es uno de los metales de transición no ferrosos que mayormente es utilizado en el mundo debido a la combinación de sus propiedades químicas, físicas y mecánicas.

Es el primer elemento del Grupo 11 de la tabla periódica donde también se incluye otros metales de acuñamiento como la plata y el oro, por lo que el cobre mantiene características semejantes con estos elementos (Tabla 1).

El núcleo del cobre está conformado por 29 electrones, los cuales se encuentran configurados por la estructura electrónica descrita por la notación $1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. El bajo potencial de ionización del electrón $4s^1$ da por resultado una remoción fácil del mismo para obtener cobre (I), o ion cuproso, Cu^+ , o ion cúprico, Cu^{2+} , por lo cual dicha capa es la responsable de muchas de las propiedades físicas de este metal, incluyendo su alta conductividad eléctrica, su estabilidad química y su tonalidad verde.

Por otra parte, se caracteriza por su baja reactividad. Los estados de oxidación más comunes del cobre son 1+ (cuproso) y 2+ (cúprico), y en algunos casos muy específicos puede existir el estado 3+, sin embargo, es inestable.

Tabla 1: Propiedades químicas del cobre (Ballester, 2001).

PROPIEDAD	UNIDAD	VALOR
SISTEMA PERIÓDICO		Grupo 11
NÚMERO ATÓMICO		29
CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA		$[29]3d^{10}4s^1$
VALENCIAS		1 + y 2 +
PESO ATÓMICO	umas	63.54
RADIO ATÓMICO	nm	0.128
ISÓTOPOS		$^{63}Cu(68.94\%)$ y $^{65}Cu(31.06\%)$
RADIO IÓNICO	nm	[1 +]: 0.094; [+2 +]: 0.069
EQUIVALENTE ELECTROQUÍMICO (+2)	$G \cdot A^{-1} \cdot h^{-1}$	1.18537
POTENCIAL DE REDUCCIÓN ESTÁNDAR	V	$Cu^{2+}/Cu^0: + 0.338; Cu^+/Cu^0: + 0.512$
ELECTRONEGATIVIDAD		1.9

1.1.2. PROPIEDADES FÍSICAS

Las propiedades físicas del cobre dependen de su pureza, ésta a su vez, de la mena de la que se extraiga y del proceso metalúrgico que se siga.

Atendiendo lo anterior, se pueden distinguir dos grupos de propiedades: por un lado, aquellas independientes del ordenamiento cristalino, por ejemplo, algunas características termodinámicas y magnéticas. Por otro lado, se hayan las que dependen de los efectos cristalinos, entre las que se encuentran la conductividad térmica y eléctrica, la maleabilidad del metal y la resistencia a la corrosión (Ballester, 2001).

- COMPRESIBILIDAD:

Askeland (2005) señala que “la compresibilidad es una medida de la facilidad con que los átomos de metal se acercan; una compresibilidad baja indica que la unión de los átomos es débil”. En el caso del cobre, se presenta una alta compresibilidad, al igual que otros elementos del Grupo 11 de la tabla periódica.

- DENSIDAD:

El cobre de alta pureza (99.999%) presenta una densidad de 8.96 g/cm^3 a 20°C , mientras que el tipo comercial presenta una densidad variable con respecto al método de manufactura, oscilando entre 8.90 a 8.94 g/cm^3 .

- CONDUCTIVIDAD TÉRMICA:

La conductividad térmica del cobre puro varía desde $2,780 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ cerca de 0K hasta $177 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ a 2.273K , con un valor máximo de $19,600 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ a 10K .

Otras propiedades térmicas del cobre puro son las siguientes

- Punto de fusión (T_{pf}): $1,084.88^\circ\text{C}$.
- Punto de ebullición (T_{pe}): $2,595^\circ\text{C}$.
- Calor específico a 20°C (C_e): 0.091 cal/g (381 J/kg).
- Conductividad térmica a temperatura ambiente: $393.6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$.

- MAGNETISMO:

El cobre es un material diamagnético, ya que presenta propiedades magnéticas leves o casi nulas. Esta propiedad se presenta debido a un cambio en el movimiento de sus electrones con respecto a un campo magnético aplicado (Chang y Oveby, 2017); una permeabilidad magnética baja evita pérdidas de energía, ya que, no permite el paso de las líneas de flujo de un campo magnético externo. Así mismo, esta propiedad no es permanente, por lo que el cobre al combinarse con otros elementos como Ni, Fe, Co, Mn o Al, en conjunto, pueden presentar un comportamiento ferromagnético.

- CONDUCTIVIDAD Y RESISTIVIDAD ELÉCTRICA:

La conductividad eléctrica del cobre puro fue adoptada por la Comisión Electrotécnica Internacional en 1913 como la referencia para dicha magnitud, estableciendo el Estándar Internacional del Cobre Recocido (IACS; siglas en inglés). En la actualidad, el valor más utilizado en la práctica ingenieril es a una temperatura de 20°C , por lo que la conductividad del cobre puro es de aproximadamente 103.6% IACS, es decir, el volumen de resistividad es de $0.0166 \Omega\cdot\text{mm}^2/\text{m}$ (Günter, 2001).

- RESISTENCIA A LA CORROSIÓN:

El cobre es un metal noble que a diferencia de otros metales puede ser atacado por reactivos y entornos comunes. El cobre puro resiste bien los ataques químicos en la mayoría de las condiciones corrosivas. Sin embargo, algunas de sus aleaciones tales como el latón tienen una utilidad limitada bajo ciertos entornos a causa de una fragilización por hidrógeno o por un agrietamiento por esfuerzo – corrosión. La fragilización por hidrógeno se aprecia cuando los cobres “Tough Pitch”, que son aleaciones que contienen óxido cuproso, se exponen a una atmósfera reductora (Askeland, 2005). En el caso de un agrietamiento por esfuerzo – corrosión ocurre comúnmente en el latón que está expuesto a amoníaco o aminas. Los latones que contienen más del 15% de Zn son mayormente susceptibles a esta manifestación. En caso contrario, aleaciones de cobre que no contienen zinc o tienen un bajo contenido de este elemento no son susceptibles a dicho fenómeno.

Tabla 2: Propiedades del cobre puro (Ballester, 2001).

PROPIEDAD	UNIDAD	VALOR				
DENSIDAD	$g \cdot cm^{-3}$	Teórica: $y = 9.0981 - 5.7385 \cdot 10^{-4} \cdot T$ Puro: 8.96 (99.999% Cu) a 20°C Líquido: 7.99 a 1.083°C				
PUNTO DE FUSIÓN	°C	1,083				
PUNTO DE EBULLICIÓN	°C	2,595				
CALOR LATENTE DE FUSIÓN	$J \cdot g^{-1}$	211				
CALOR LATENTE DE VOLATILIZACIÓN	$J \cdot g^{-1}$	4.813				
PRESIÓN DE VAPOR	Pa	0.073				
CALOR ESPECÍFICO MEDIO	$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	0.385				
CONDUCTIVIDAD TÉRMICA	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	393.6				
TENSIÓN SUPERFICIAL LÍQUIDO	$mN \cdot m^{-1}$	11.25 (1.150°C)				
VISCOSIDAD DINÁMICA	$mPa \cdot s$	3.5 (1.100°C)				
SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA	$cm^3 \cdot g^{-1}$	-0.085×10^{-6} (20°C)				
COEFICIENTE DE EXPANSIÓN LINEAL	K^{-1}	16.9×10^{-6} (0 – 100°C)				
TEMPERATURA (°C)		-100	0	20	100	200
CONDUCTIVIDAD TÉRMICA	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	435	398	394	385	381
CONDUCTIVIDAD TÉRMICA	$MS \cdot m^{-1}$	110	60	58	44	38
TIPO DE COBRE		RECOCIDO	TRABAJADO EN FRIO			
DUREZA BRINELL	HB	40 – 50	80 – 110			
MÓDULO DE YOUNG	GPa	100 – 120	120 – 130			
ELONGACIÓN	%	30 – 40	3 – 5			
RESISTENCIA A LA TRACCIÓN	MPa	200 – 250	300 – 360			

1.2. RESERVAS DE COBRE

Normalmente, la disponibilidad de minerales se basa en el concepto de recursos y reservas. Las reservas con depósitos que han sido descubiertos, estimados y evaluados como económicamente rentables para su explotación. Por otra parte, los recursos tienen un concepto mucho más grande, ya que son depósitos que presentan un interés económico con una perspectiva razonable a eventual extracción (CODELCO, 2016).

1.2.1. MUNDIALES

De acuerdo con la edición 2019 del Mineral Commodity Summaries, las reservas mundiales de cobre se incrementaron un 5% con respecto al 2018, es decir, ascendieron 870,000 millones de toneladas. Chile se mantuvo como el país que concentra el mayor volumen de reservas (23% de las reservas totales del planeta), la Tabla 3 muestra las reservas de los doce principales productores de cobre y la Tabla 4 muestra las 15 principales minas de cobre en el mundo.

Tabla 3: Reservas mundiales del cobre en 2019 (USGS, 2020).

PAÍS	RESERVAS	% PARTICIPACIÓN	% PART. ACUMULADO
CHILE	200	23	23
AUSTRALIA	87	10	33
PERÚ	87	10	43
RUSIA	61	7	50
MÉXICO	53	6	56
EUA	51	6	62
INDONESIA	28	3	65
CHINA	26	3	68
KAZAJISTÁN	20	2	70
CONGO	16	2	72
ZAMBIA	16	2	74
OTROS PAÍSES	220	26	100
TOAL MUNDIAL	870		

Tabla 4: Las 15 principales minas de cobre por capacidad (ICGS, 2020).

POSICIONAMIENTO	MINA	PAÍS	PRODUCTOS	CAPACIDAD (MIL TONELADAS MÉTRICAS DE COBRE)
1	Escondida	Chile	Cons & SX – EW	1,400
2	Collahuasi	Chile	Cons & SX – EW	610
3	Buenavista del Cobre (antes Cananea)	México	Cons & SX – EW	525
4	Morenci	Estados Unidos	Cons & SX – EW	520
5	Cerro Verde II (subsidiaria)	Perú	Concentrados	500
6	Antamina	Perú	Concentrados	450
7	División Polar (Norilsk / Talnakh Mills)	Rusia	Concentrados	450
8	Las Bambas	Perú	Concentrados	430
9	Grasberg	Indonesia	Concentrados	400
10	El Teniente	Chile	Cons & SX – EW	399
11	Chuquibambilla	Chile	Cons & SX – EW	370
12	Los Bronces	Chile	Cons & SX – EW	370
13	Los Pelambres	Chile	Concentrados	370
14	Kansanshi	Zambia	Cons & SX – EW	340
15	Radomiro Tomic	Chile	Cons & SX – EW	330

1.2.2. NACIONALES

En 2019 el Servicio Geológico Mexicano (SGM) reportó un aumento en las reservas nacionales de cobre, las cuales, ascendieron a 52,200 millones de toneladas. Sin embargo, la producción nacional tendría un pequeño impacto por la entrada en operación de diversos proyectos; el proyecto “Pilares” controlado por Grupo México es el único firme hasta ahora (Tabla 5).

Tabla 5: Nuevos proyectos nacionales de cobre (CAMIMEX, 2020).

PROYECTO	EMPRESA	ESTATUS DEL PROYECTO	MILES DE TONELADAS	AÑO DE INICIO	TIPO	PRODUCTO
PILARES	Grupo México	Firme	35	2021	Expansión	Concentrados
EL PILAR	Grupo México	Posible	35	2024	Proyecto	Cátodos EW
MEDIA LUNA	Torex Gold Resources	Posible	25	2033	Proyecto	Concentrados
BUENAVISTA – ZINC	Grupo México	Probable	20	2022	Proyecto	Concentrados
COZAMIN	Capstone Mining	Probable	15	2022	Proyecto	Concentrados
LOS VERDES	Minera Alamos	Posible	10	2023	Rediseño	Concentrados
CAMPO MORADO	Telson Mining	Posible	4	2021	Reinicio	Concentrados

1.3. PRODUCCIÓN MUNDIAL DE COBRE

La producción mundial de cobre en 2019 tuvo una ligera disminución (0.1%) con respecto al 2018; la producción de concentrados se mantuvo esencialmente igual y la producción por extracción por solventes y electrodeposición (SX – SE) disminuyó un 1%, aproximadamente. Sin embargo, se espera que para los siguientes dos años la producción minera aumente a un gran ritmo (CAMIMEX, 2020). Se prevé un crecimiento del 4.5% durante 2020 y 2021, llegando hasta un 5% entre 2021 y 2022, debido a la conclusión de diversos proyectos que actualmente están en etapa de construcción.

Chile continúa siendo la potencia número uno en la producción de cobre, con el 28% de la producción mundial, seguido por Perú con el 12% y China con el 9%. México se encuentra en la octava posición con el 3.7% de la producción mundial (Figura 1).

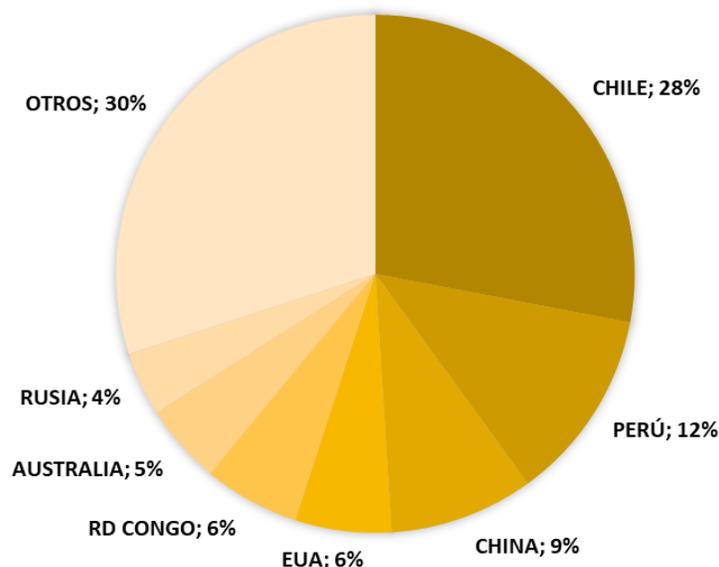


Figura 1: Producción mundial del cobre en 2019 (CAMIMEX, 2020).

1.3.1. COBRE PRIMARIO

La producción de cobre refinado también recibe el nombre de “producción de cobre primario”, ya que parte de concentrados y/o una solución rica en iones cobre.

El Grupo de Estudio Internacional del Cobre (ICSG, 2020) estimó que, en 2019 la producción de cobre refinado de SX – EW represento alrededor del 16% de la producción mundial de cobre.

1.3.2. COBRE SECUNDARIO

Otra manera de obtener cobre es a partir de chatarra. La chatarra de cobre se obtiene de productos remanentes de algunos procesos de manufactura (chatarra nueva), o bien, de productos obsoletos que están al final de su vida útil (chatarra vieja). La producción de cobre refinado atribuible a través de esta materia prima se clasifica como “producción de cobre secundario”.

De acuerdo con el Grupo de Estudio Internacional del Cobre estimó que, en 2019, la producción de cobre secundario alcanzo el 17% de la producción mundial total.

1.4. MERCADO INTERNACIONAL DEL COBRE

En el mercado internacional de los metales el cobre se comercializa en forma de concentrado, blíster, lingotes y cátodos refinados. Los productores de cobre y sus clientes realizan las transacciones de este metal en tres mercados internacionales: la Bolsa de Metales de Londres (London Metal Exchange), el COMEX de la Bolsa Mercantil de Nueva York y la Bolsa de Metales de Shanghái.

Las bolsas establecen un precio del día y además cotizaciones para las transacciones a futuro, lo cual ofrece escenario para negociar contratos y opciones de compra sobre lotes de cobre. Comúnmente el precio del cobre se fija en dólares por libra.

1.4.1. CONCENTRADOS

Según un estudio de mercado recientemente publicado por Growth Market Reports (GMR), el mercado global de concentrado de cobre en 2019 se valoró en 81 mil millones de dólares; Anglo American, Antofagasta plc, Boliden Group, CODELCO y Glencore, en conjunto representaron el 35% de la partición de mercado global de concentrados de cobre.

La demanda de esta materia prima estuvo dominada por la región de Asia Pacífico; China, India, Japón y otros países fueron los mayores consumidores. Adicionalmente, el segmento pirometalúrgico dominó el mercado, ya que tuvo una participación de 3 / 4 partes del suministro global de concentrados de cobre en 2019 (Tabla 6).

En 2020, el mercado de concentrado de cobre experimentó una tendencia a la baja debido al impacto que provocó la pandemia de COVID 19. El cierre de

algunas operaciones de producción, las restricciones comerciales que han impuesto algunas naciones y la disminución temporal de la demanda de concentrados de cobre son algunas de las principales razones por las que se indujo esta tendencia.

Tabla 6: Mercado internacional de minerales y concentrados de cobre (ICGS, 2020).

POSICIÓN	PAÍS	
	EXPORTADOR	IMPORTADOR
1	Chile	China
2	Perú	Japón
3	Australia	República de Corea
4	México	España
5	Canadá	Alemania
6	Mongolia	India
7	Estados Unidos	Bulgaria
8	Brasil	Rusia
9	España	México
10	Kazajistán	Finlandia

1.4.2. COBRE BLÍSTER

El cobre blíster, también llamado ampollado o anódico, tiene una pureza entre 98 y 99.5%, y su principal aplicación es la fabricación de cátodos de cobre, cuya pureza alcanza el 99.9%.

El mercado internacional de cobre blíster es menor que el de los concentrados, debido a que las fundiciones se localizan lejos de las operaciones mineras. En la Tabla 7 se muestra el mercado internacional de este producto en el año 2019.

Tabla 7: Mercado internacional de minerales y concentrados de cobre blíster y ánodos de cobre (ICGS, 2020).

POSICIÓN	PAÍS	
	EXPORTADOR	IMPORTADOR
1	Zambia	China
2	Chile	Bélgica
3	Bulgaria	India
4	Sudáfrica	Canadá
5	España	República de Corea
6	Bélgica	Austria
7	Holanda	Alemania
8	Perú	Japón
9	Alemania	Brasil
10	Italia	Holanda

1.4.3. COBRE REFINADO

El cobre refinado es aquel producto que muestra un contenido en cobre entre 99.99 a 99.9999% (Schlesinger et al. 2011). Comúnmente es utilizado en aplicaciones eléctricas y térmicas, debido a que es muy buen conductor de electricidad y calor.

Con información recuperada del Grupo de Estudio Internacional del Cobre, la producción de cobre refinado aumentó un 0.5%, es decir, 24.6 millones de toneladas en 2019, muy por debajo del aumento del 2.5% en 2018. En la Tabla 8 se muestra el mercado internacional del cobre refinado en el año de 2019.

Tabla 8: Mercado internacional de cobre refinado (ICGS, 2020).

POSICIÓN	PAÍS	
	EXPORTADOR	IMPORTADOR
1	Chile	China
2	Rusia	Estados Unidos
3	Japón	Italia
4	Kazajistán	Alemania
5	Australia	Taiwán
6	China	Tailandia
7	Polonia	Turquía
8	Bélgica	Malasia
9	Perú	República de Corea
10	República de Corea	Francia

1.4.4. VALOR DE LA PRODUCCIÓN DE COBRE

La Cámara Minera de México (CAMIMEX) en su informe anual 2020, señala que el valor de la producción nacional de cobre en 2019 presentó un retroceso del 8% respecto al año 2018.

En el caso de los precios del cobre, en el mes de abril del 2019, se reportó el precio más alto el cual fue de 3.01 dólares por libra; el más bajo se observó en el mes de septiembre alcanzado un precio de 2.48 dólares por libra. El precio promedio en el año fue de 2.72 dólares por libra (Figura 2).

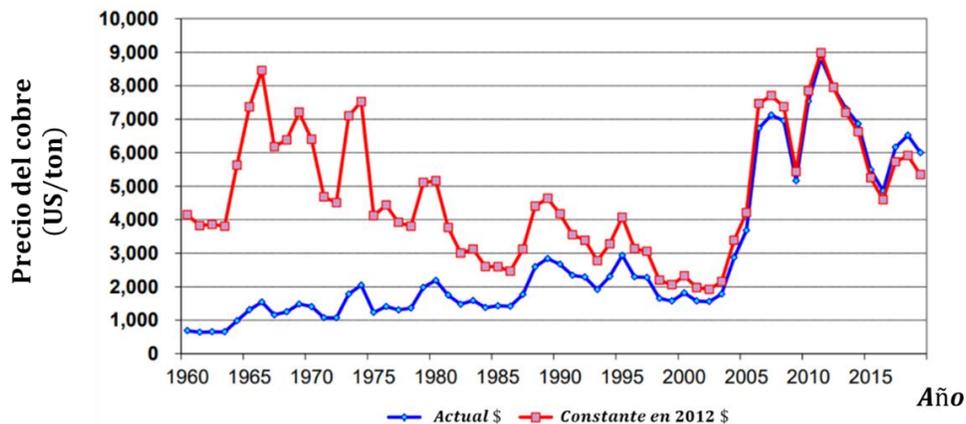


Figura 2: Precios promedio anuales del cobre de 1960 - 2019 US/ton (LME,2020).

1.5. USOS DEL COBRE

De acuerdo con los múltiples beneficios del cobre y por su gran gama de aplicaciones, muchas de las tendencias mundiales que impulsan el desarrollo sustentable y sostenible se basa en la propiedad única de este metal, ya que se puede reciclar una y otra vez sin perder sus propiedades físicas y/o químicas.

El principal uso del cobre sigue siendo su utilización como material en el armado de equipos electrónicos, seguido de la construcción y posteriormente infraestructura (Figura 3). A lo largo de los últimos años se ha incrementado el interés de utilizar este metal para diversas aplicaciones y beneficios, este impulso lo encabeza la fabricación de vehículos eléctricos (EV) para disminuir las emisiones de carbono; así mismo, se están desarrollando diversas aplicaciones dentro del sector alimenticio y salud pública (CAMIMEX, 2020).

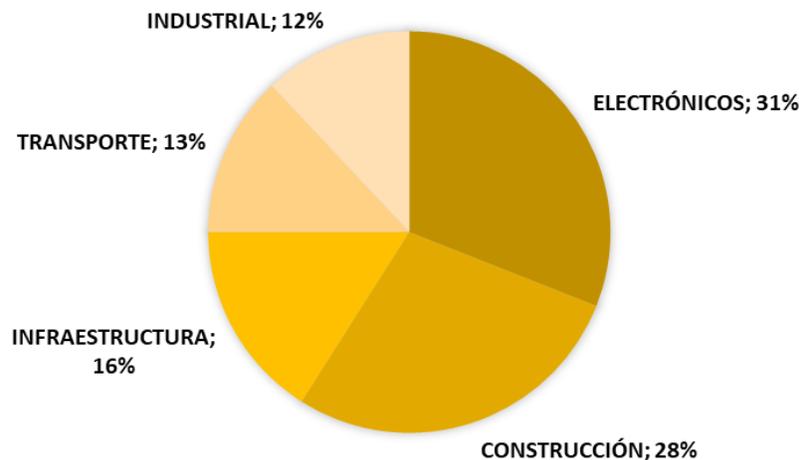


Figura 3: Uso final del cobre en 2019 (CAMIMEX, 2020).

1.6. *MINERALES DE COBRE, RESIDUOS Y RECICLAJE*

- MINERALES:

Los minerales de cobre se presentan en la naturaleza en forma de menas sulfuradas, oxidadas y en asociaciones con otros sulfuros metálicos, constituyendo los llamados sulfuros complejos, masivos o polimetálicos (Llorente et al. 1991).

Dentro del grupo de sulfuros, los más abundantes son los sulfuros primarios (calcopirita y bornita) y los sulfuros secundarios (calcosina y covelina). Todas estas especies mineralógicas se encuentran asociadas en mayor o menor proporción con pirita (FeS_2), y en algunas ocasiones con sulfuros dobles de As y Sb.

Entre los sulfuros dobles (Tabla 9), se incluye la estannita, que realmente es un sulfuro triple ($\text{Cu} - \text{Fe} - \text{S}$); es un mineral poco común que forma parte en pequeña porción de algunos sulfuros complejos.

En el grupo de los minerales oxidados, tienen importancia industrial la azurita, malaquita, crisocola y cuprita; son minerales típicos en los yacimientos de Chile. En este grupo se suele incluir el cobre nativo (Cu^0), que, aunque químicamente no

corresponder con ser un mineral oxidado, desde un punto metalúrgico si se le considera. Por otro lado, en el grupo de los sulfuros complejos destacan las asociaciones de sulfuros primarios con otros sulfuros metálicos, principalmente pirita, blenda y galena; también reciben el nombre de minerales polimetálicos. Por su abundancia, constituyen una materia prima de gran interés económico como recurso de cobre y otros metales.

Por último, se tiene el grupo de menas mixtas, compuestas de óxidos – sulfuros o sulfuros – óxidos, generalmente son refractarias a un tratamiento convencional y requieren procesos mixtos y/o específicos, según el tipo de ganga (ácida o alcalina). En la Tabla 9 se encuentran los cuatro grupos de minerales de cobre anteriormente mencionados.

Tabla 9: Clasificación de los diferentes minerales de cobre (Llorente et al. 1991).

MINERAL	COMPOSICIÓN	Cu%
I. SULFUROS		
a. Simples		
- Calcosina	Cu_2S	79.86
- Covelina	CuS	66.48
b. Dobles (Cu / Fe)		
- Bornita	Cu_5FeS_4	63.33
- Calcopirita	$CuFeS_2$	34.64
- Chalmersita	$CuFe_2S_3$	23.41
- Cubanita	$CuFe_2S_4$	20.94
c. Dobles (Cu / As – Sb)		
- Enargita	Cu_2AsS_4	48.42
- Tennantita (1)	$Cu_8As_2S_7$	57.60
- Tetraedrita (2)	$Cu_8Sb_2S_7$	52.07
- Estannita	$Cu_{12}FeSnS_4$	29.58
II. ÓXIDOS		
- Cuprita	Cu_2O	88.62
- Tenorita (o Melaconita)	CuO	79.70
- Azurita	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	55.30
- Malaquita	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	57.60
- Crisocola	$CuSiO_3 \cdot 2H_2O$	36.10
- Dioptasa	$CuSiO_3 \cdot 2H_2O$	57.90
- Brocantita	$CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$	56.20
- Calcantita	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	25.46
- Antlerita	$3CuO \cdot SO_3 \cdot 2H_2O$	53.76
- Atacamita	$Cu_2(OH)_3Cl$	59.60
- Cobre metálico	Cu	
III. SULFUROS COMPLEJOS	(Fe – Cu – Pb – Zn)	–
IV. MIXTOS	Óxidos – Sulfuros	–
(1) Otras fórmulas: $Cu_{13}As_4S_{13}$ o $(Cu, Fe)_{12}As_4S_{13}$		
(2) Otras fórmulas: $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ o $(Cu, Fe)_{12}Sb_4S_{13}$		

- RESIDUOS Y RECICLAJE:

El cobre reciclado tiene las mismas características químicas y físicas que el cobre primario, en consecuencia, no sufre pérdidas en su rendimiento ni limitaciones para ser reutilizado. Esta materia prima se utiliza para producir productos semielaborados como tubo de cobre, laminados de cobre, alambre, entre otros productos. Según la Copper Development Association (2020), un 12% de los recursos mundiales de cobre han sido explotados; de esta cantidad, varias estimaciones indican que el 80% todavía circula en el mercado debido a acciones de reciclado.

En 2019, se reciclaron en torno a 8.8 millones de toneladas métricas de cobre en el mundo. De esta cantidad, 5 millones fueron utilizadas directamente por las manufacturas, mientras que 3.8 millones correspondieron a la producción de cobre secundario (ICGS, 2020).

Las principales fuentes de abastecimiento de esta materia prima son tres:

- PROPIA O DE ORIGEN:

Es aquella fuente que se genera en fábricas, refinerías o funciones. Normalmente se recupera y se usa en las mismas operaciones de extracción.

- INDUSTRIAL:

Procede de recortes resultantes del proceso de elaboración de un proyecto.

- OBSOLETA:

Esta fuente es la más importante, ya que origina grandes cantidades de cobre reciclado. La forman productos que han finalizado su ciclo de vida funcional, como los residuos de construcción o equipos electrónico y productos de latón.

1.7. PRINCIPALES YACIMIENTOS DE COBRE

En 2013, el Servicio Geológico de Estados Unidos completó a nivel mundial la caracterización geológica de los diferentes yacimientos de cobre.

Concluyó que del 80% de los recursos inferidos los depósitos porfídicos representan aproximadamente el 60% (3,100 millones de toneladas); mientras que los depósitos tipo sedimentarios representan un 20% (400 millones de toneladas).

- YACIMIENTOS PORFÍDICOS DE COBRE:

Estos yacimientos son los más abundantes en Latinoamérica, lo que les otorga un gran interés técnico – económico.

De manera clara, se puede decir que un yacimiento porfídico de cobre es su estado original de formación, corresponde a un cuerpo intrusivo, del tipo monzonita / dacita, que contiene mineralización primaria finamente diseminada de calcopirita (CuFeS_2), y de pirita (FeS_2), con subproductos tales como molibdenita (MoS_2), oro en estado nativo y plata nativa o como sulfuro (Ag_2S).

Generalmente, este tipo de yacimiento primario ha sido sometido, por un largo tiempo geológico, a una intensa transformación producida por fenómenos de óxido – reducción. Entre estos se pueden destacar, en primer lugar, los que suceden en profundidad, como son los de oxidación hidrotermal, que ocurren a altas presiones y temperaturas (Domic, 2001). Así mismo, contribuyen a estas transformaciones otros fenómenos de meteorización y oxidación, en condiciones más cercanas al ambiente atmosférico, particularmente cuando el yacimiento está más cercano a la superficie o la erosión lo ha dejado expuesto a ella.

La alteración que producen los diversos niveles del agua superficial, las sales que en ella se disuelven, sus contenidos de oxígeno disuelto y, muy probablemente, todo ello catalizado por la acción de bacterias dan origen al yacimiento porfídico de cobre, como el que se muestra en la Figura 4 (Domic, 2001).

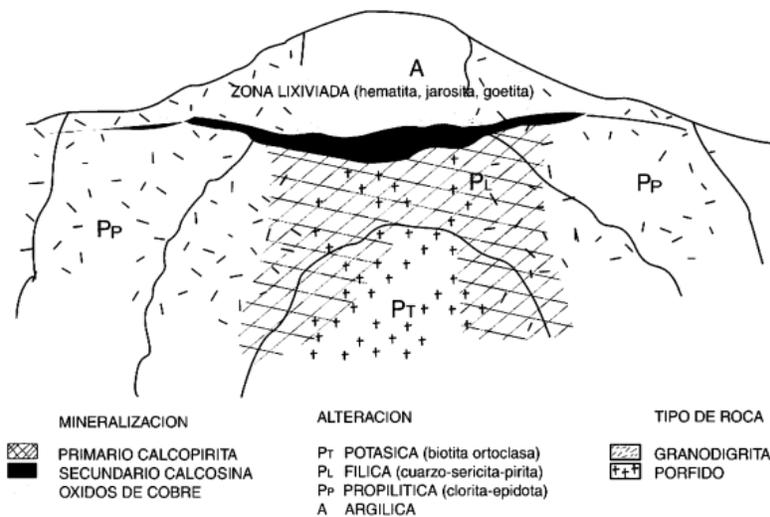
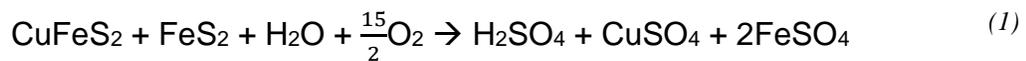
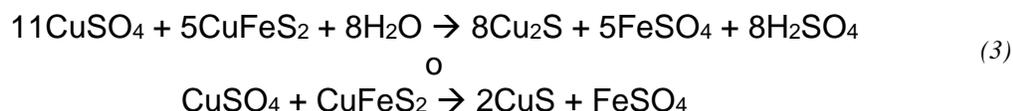
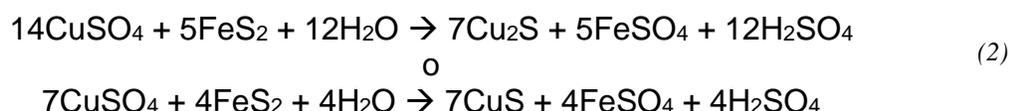


Figura 4: Esquema típico de un yacimiento porfídico de cobre, cercano a la superficie, erosionado y sometido a fenómenos de meteorización y oxidación (Domic, 2001).

En estas condiciones esencialmente oxidantes, y actuando bacterias mesófilas como catalizadores, los sulfuros de cobre y hierro correspondientes a la mineralización primaria sufren una transformación que, en su forma más simple puede ser representada de la manera siguiente:



De este modo, las disoluciones ácidas de sulfato de cobre, ya agotadas en su contenido en oxígeno, descienden y reaccionan con nuevos sulfuros (Domic, 2001). Así se van gradualmente convirtiendo las especies minerales primarias (pirita, calcopirita) en minerales secundarios (calcosina, covelina) según las siguientes expresiones que presenta una estequiometría esencialmente variable:



Para que este sistema adquiera cierta importancia económica, el desplazamiento de disoluciones mineralizadas, a través de la roca y siguiendo el movimiento de las capas de agua subterránea, debiera producirse a distancias significativas. De esta manera, pueden llegar a acumularse cantidades económicamente importantes de estos sulfuros secundarios de calcosina / covelina, formando lo que se conoce como una zona de “enriquecimiento secundario”.

Una oxidación posterior de esta zona de enriquecimiento puede producir la formación de los llamados minerales oxidados, tales como: crisocola, tenorita, brocantita, malaquita, atacamita, entre otros, según sea el ambiente de impurezas y/o ganga prevaleciente en el entorno en que precipitaron, abundancia relativa de oxígeno, disponibilidad de SiO₂ coloidal (ácido polisilícico), CO₂, o bien, de cloruros (presencia de agua salada), entre otros (Domic, 2001). Así mismo, en esta etapa de transformaciones secundarias, queda de manifiesto la importancia que tienen también las reacciones entre el ácido sulfúrico y los minerales de ganga, tales como las ortoclasas, ya que condicionan la formación de arcillas.

Finalmente, para que todo lo anterior sea posible, aun considerando tiempos geológicos muy largos, la totalidad del depósito debe de haber sufrido algún grado de fracturamiento, de tal forma que se tenga una permeabilidad global favorable para el desplazamiento de las diversas disoluciones mineralizadas. Por otro lado, en la Tabla 10 se muestran en orden de importancia los ocho principales yacimientos de cobre en el mundo.

Tabla 10: Principales yacimientos de cobre en el mundo (CAMIMEX, 2020)

POSICIONAMIENTO	MINA	PAÍS
1	Escondida	Chile
2	COLDELCO Norte	Chile
3	El Teniente	Chile
4	Grasberg	Indonesia
5	Collahuasi	Chile
6	Oyu Tolgoi	Mongolia
7	Buenas Vista del Cobre	México
8	Bingham	Estados Unidos

1.8. PROCESOS DE RECUPERACIÓN DE COBRE

El tratamiento de los minerales de cobre está en función de la mineralógica del material, por lo que se fundamenta en los siguientes procesos:

Tabla 11: Procesos de recuperación de cobre (Llorente et al., 1991).

GRUPO I	Minerales sulfurados. Procesos de flotación con obtención de concentrados que posteriormente son tratados por vía pirometalúrgica (fusión).
GRUPO II	Minerales oxidados. Procesos de lixiviación ácido con disolución de metales y recuperación por precipitación, cambio iónico, extracción por disolventes o electrodeposición.
GRUPO III	Sulfuros complejos o masivos. Actualmente, el proceso mayormente utilizado es la flotación diferencial de concentrados de Cu, Pb y Zn. A partir del concentrado de Cu se puede recuperar este metal por vía pirometalúrgica (fusión) o hidrometalúrgica (lixiviación).
GRUPO IV	Mixtos. El proceso de lixiviación – precipitación – flotación es la metodología que con mayor frecuencia se utiliza.

Schlesinger et al. (2011) señala que “en la actualidad la obtención de cobre primario proviene principalmente de menas sulfuradas de baja ley las cuales se tratan por vía pirometalúrgica”, Figura 5.

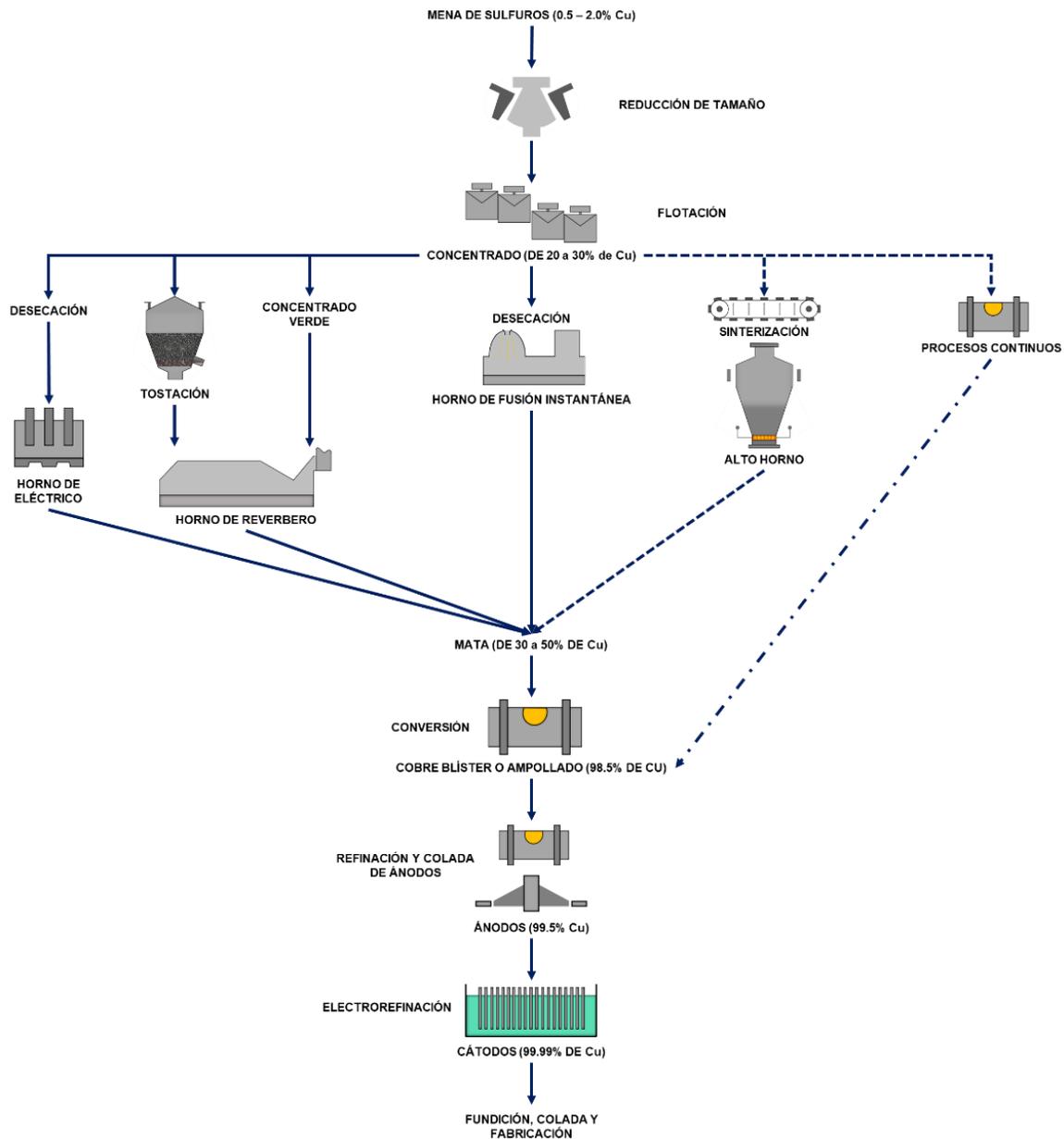


Figura 5: Procesos principales para la extracción de cobre a partir de menas de sulfuro. Las líneas paralelas indican los procesos optativos: --, raros; ---experimentación; (Biswas y Davenport, 2002).

Ballester (2001) refuerza la anterior idea ya que menciona que “casi el 20% del cobre primario se extrae de menas oxidadas o mixtas”; tales materiales son tratados por métodos hidrometalúrgicos (Figura 6).

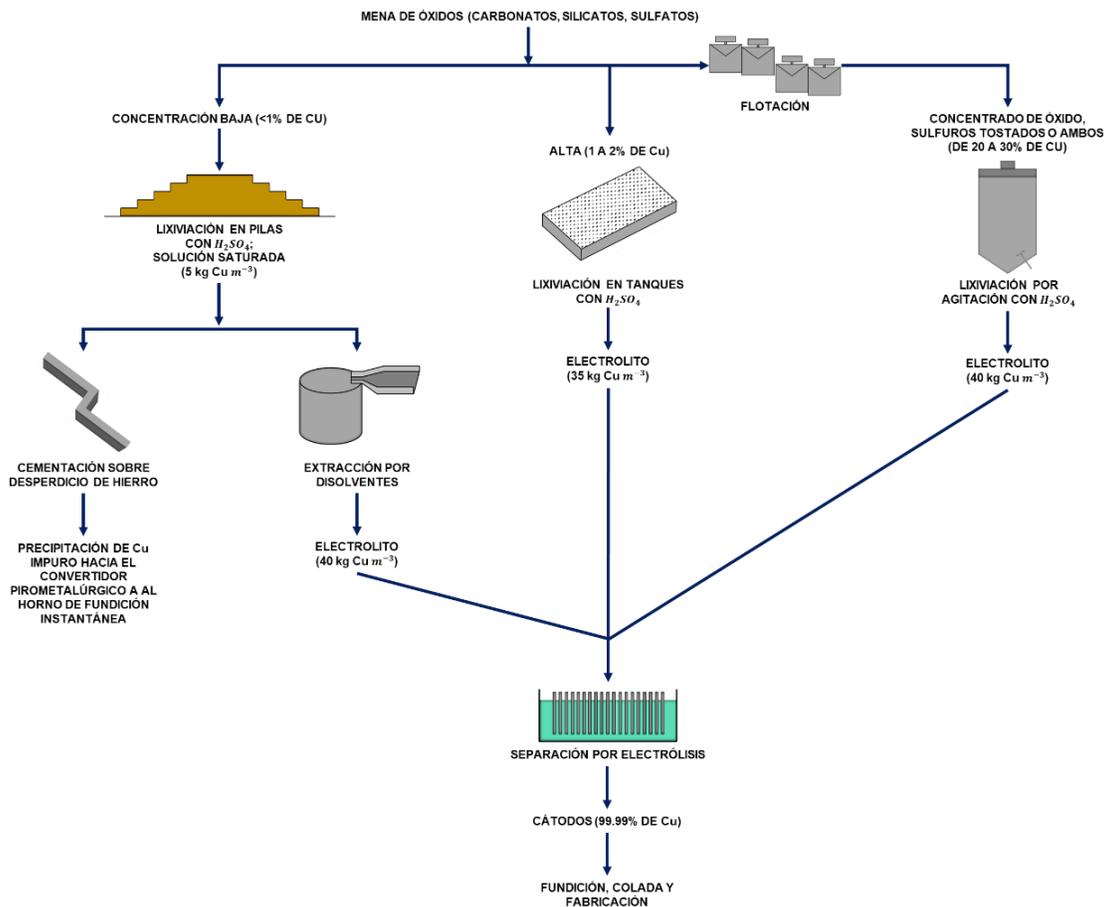


Figura 6: Procesos principales para la extracción de cobre a partir de menas de óxidos (Biswas y Davenport, 2002).

Recientemente se ha visto un interés significativo por la vía hidrometalúrgica del cobre, ya que en estos procesos se conjuga una oportunidad para el tratamiento de menas de baja ley y lo más importante es que se cree que existe una mejoría en las condiciones de trabajo y una disminución importante en la contaminación al ambiente.

1.8.1. CONCENTRACIÓN DE MENAS

Las menas de sulfuro de cobre, al ser de baja ley, requieren de una operación de concentración para incrementar su contenido metálico. Normalmente se utiliza la operación de flotación, la cual puede efectuarse de dos maneras: la primera es una flotación masiva cuya finalidad es concentrar todos los minerales que posean algún contenido metálico, mientras que la segunda es una flotación selectiva, es decir, solo se utiliza cuando se requiere separar dos o más metales.

De acuerdo con Ballester (2001), comúnmente el contenido de cobre en un concentrado suele ser igual o mayor al 30%.

1.8.2. TOSTACIÓN

Biswas y Davenport (2002), señalan que la tostación consiste en la oxidación parcial de los sulfuros y en la eliminación parcial del sulfuro en forma de SO_2 .

Esta operación se emplea para alcanzar las condiciones que permitan su tratamiento dentro de la vía piro o hidrometalúrgica. Para el procesamiento pirometalúrgico, la tostación tiene como objetivo disminuir el contenido de azufre hasta un valor óptimo para la fusión de mata. Para el caso de la hidrometalurgia, la tostación forma compuestos solubles que pueden lixivarse total o diferencialmente.

Por lo regular, la tostación se realiza en tostadores de lecho fluidizado, aunque también se siguen manteniendo tecnologías antiguas (p. ej. tostadores de hogares abiertos). Sí el producto obtenido en la tostación se carga a un horno de cuba, la operación se realiza en cadenas Dwight Lloyd (Biswas y Davenport, 2002).

1.8.3. PIROMETALURGIA

En general, la vía pirometalúrgica se basa en el principio de la oxidación parcial de los sulfuros de cobre. Los métodos basados en la oxidación total de los sulfuros con la posterior reducción del metal no son comúnmente empleados debido a que presentan un alto consumo energético, forman escorias ricas en cobre y el cobre blíster que se produce presenta un nivel significativo de impurezas.

1.8.3.1. FUSIÓN TRADICIONAL

El objetivo de la fusión de los sulfuros de cobre es formar dos fases inmiscibles: una fase líquida de sulfuros (mata) la cual contiene en su mayoría el contenido de cobre, y una fase oxidada y ferrosa (escoria). Posteriormente, la mata es oxidada para producir cobre blíster impuro (cobre ampollado) y la escoria se desecha directamente o después de una etapa de recuperación de cobre.

De acuerdo con Biswas y Davenport (2002), la fusión de matas se lleva a cabo al fundir la carga total del horno a una temperatura aproximadamente de $1,200^\circ\text{C}$ comúnmente con fundente (sílice). Schlesinger et al. (2011) señala que la sílice, alúmina, óxido de hierro, cal y otros óxidos menores forman la escoria; el cobre, el azufre, hierro sin oxidar y los metales preciosos, forman la mata. Cabe señalar, que la mata presenta una mayor densidad con respecto a la escoria, por lo que su separación se realiza por medio de decantación; esta operación se le conoce como sangrado.

Un objetivo importante en esta operación es producir una escoria de desecho cuyo contenido de cobre resulte ser tan bajo como sea posible. De acuerdo con Biswas y Davenport (2002), esto se logra al mantener la escoria cerca de su saturación con sílice, así como, el horno debe mantenerse lo suficientemente caliente de tal manera que la escoria se funda y fluya, evitando así eventos de oxidación. Esta última condición es importante para la minimización de la magnetita

sólida, la cual crea condiciones viscosas, y posteriormente, dificulta la separación de la mata y la escoria.

1.8.3.2. FUSIÓN INSTANTÁNEA (FLASH)

Su característica principal es la rapidez con la que se procede la operación de fusión, además muestra una gran versatilidad debido a que puede ser un proceso autógeno o no. De acuerdo con Ballester (2001), el que el proceso de fusión sea autógeno depende fundamentalmente de que la generación de calor sea suficiente para la obtención de una mata y una escoria, también debe facilitar la separación de ambas fases. En la fusión instantánea las etapas de tostación y fusión se realizan a la par, por ende, se le conoce como un proceso continuo (Figura 7).

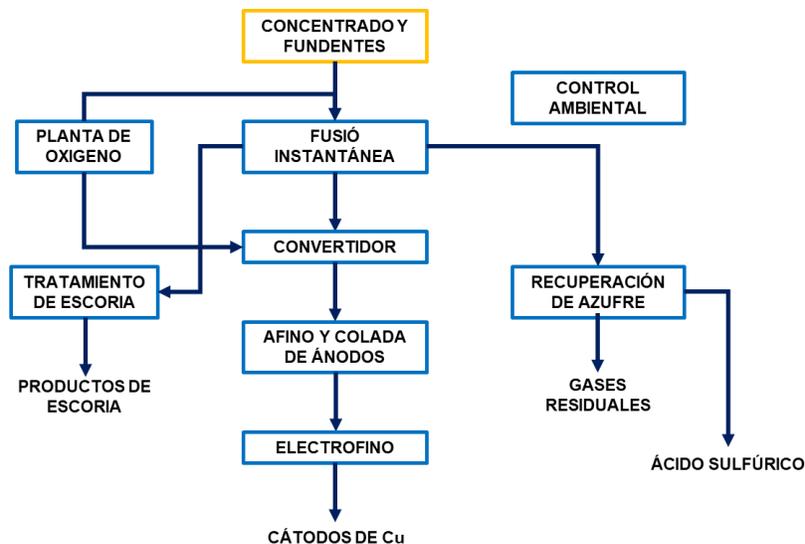


Figura 7: Esquema del proceso de fusión instantánea para la producción de cobre (Ballester, 2001).

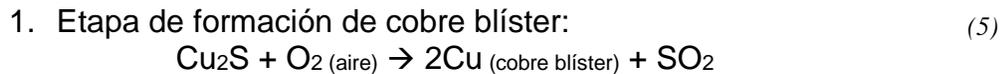
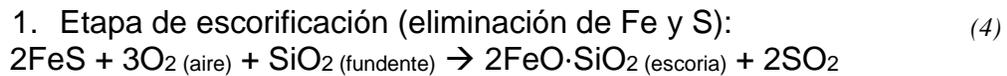
Este tipo de fusión presenta una gran desventaja, ya que genera un alto contenido de cobre en las escorias, de igual forma crea condiciones oxidantes que propician la aparición de magnetita sólida en la mata, la cual dificulta la separación de la mata y la escoria.

1.8.3.3. CONVERSIÓN

Biswas y Davenport (2002), mencionan que “la conversión consiste en la oxidación (con aire) de la mata proveniente de la fusión”. En otras palabras, la conversión elimina el hierro y el azufre de la mata, dando como resultado la producción de un cobre blíster sin refinar (99.9 % de Cu).

El proceso se lleva a cabo en un convertidor cilíndrico horizontal Peirce – Smith, a través de una entrada central se vierte la mata y se inyecta aire por medio de una línea simple de toberas que está a lo largo de equipo.

De acuerdo con Ballester (2001), la conversión se realiza en dos etapas consecutivas. Estas son:



Se puede apreciar que en la reacción la formación de cobre blíster no ocurre hasta que la mata no contiene menos de 1% de Fe, por lo que casi todo el hierro se elimina antes de comenzar la producción de cobre. En el caso del azufre se debe mantener un contenido menor al 0.02%.

El contenido de níquel y los metales preciosos contenidos en la mata forman parte del cobre blíster. El hierro y el zinc se encuentran mayoritariamente oxidados en la escoria, mientras que el antimonio, arsénico, bismuto, cadmio y plomo tienen a evaporarse debido a su punto de ebullición.

Según Schlesinger et al. (2011), la escoria del convertidor inevitablemente contiene de 2 al 10% de Cu, el cual se recupera al transferir la escoria a un horno de fundición; o al enviarla a un horno eléctrico.

1.8.4. HIDROMETALURGIA

Aunque el cobre se encuentra con mayor frecuencia en forma de sulfuros, también se presenta en forma de óxidos, carbonatos, silicatos y sulfatos.

En el caso de las menas de óxido que se extraen en la actualidad tienen una concentración muy baja de cobre para que se emplee en una operación pirometalúrgica. Además, la mayor parte de estos minerales no pueden ser concentrados eficientemente por flotación y, por consiguiente, se tratan con mayor frecuencia a través de técnicas hidrometalúrgicas (lixiviación) con ácido sulfúrico seguida por una precipitación o una electrólisis.

De acuerdo con Biswas y Davenport (2002), la mena se prepara para la lixiviación quebrándola por medio de trituración y molienda (si es necesario), esta actividad tiene por objetivo crear una superficie suficientemente amplia para producir una extracción eficiente. Posteriormente se pone en contacto con un disolvente, casi siempre ácido sulfúrico, ya sea por gravedad en terreros grandes o en pilas de mineral de baja ley; o por agitación mecánica en tanques o tinajas (para menas de alto grado o concentradas). La solución resultante de la lixiviación es tratada para recuperar el cobre, ya sea por precipitación con chatarra de hierro (cementación), o bien, por electrólisis (soluciones de lixiviación concentradas). El cobre obtenido por cementación está contaminado por hierro, por lo que se envía a

un horno de fundición o a un convertidor (Figura 8). El cobre que se produce por separación electrolítica se funde y se cuela para su posterior embarque.

Recientemente se han elaborado disolventes orgánicos que extraen selectivamente los iones de cobre (extracción por disolventes, SX) de dichas disoluciones (Figura 9). Los disolventes más conocidos son los reactivos denominados LIX, los cuales pueden producir electrolitos que contiene hasta 50 kg/m³ de cobre (Schlesinger et al. 2011).

Las técnicas de extracción por disolventes han tenido una gran aceptación en las operaciones hidrometalúrgicas tanto para la purificación de las disoluciones como para la concentración de metales lixiviados.

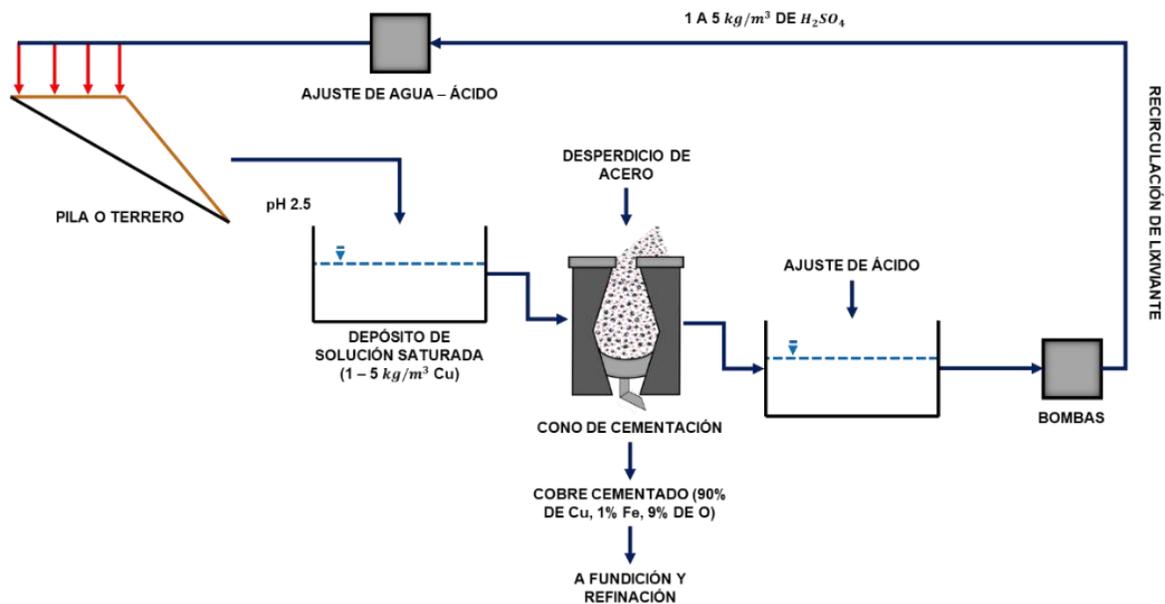


Figura 8: Recuperación de cobre por cementación (Schlesinger et al. 2011)

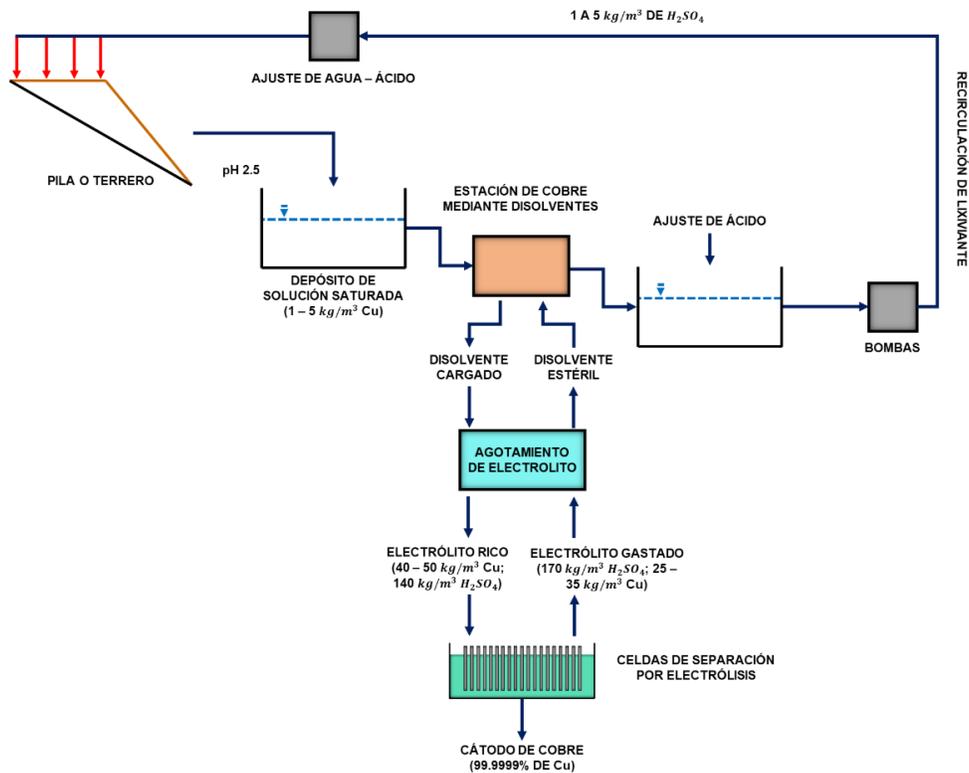


Figura 9: Recuperación de cobre por extracción mediante disolventes y separación por electrolisis (Schlesinger et al. 2011).

1.8.4.1. LIXIVIACIÓN IN-SITU

Implica el rompimiento de la mena in situ con explosivos sin que sea extraída por métodos comúnmente utilizados en las minas. Esto puede hacerse en depósitos superficiales de baja ley o minas subterráneas ya trabajadas. Una técnica que ha tenido aceptación es la fractura de roca subterránea bajo presión hidráulica (Figura 10).

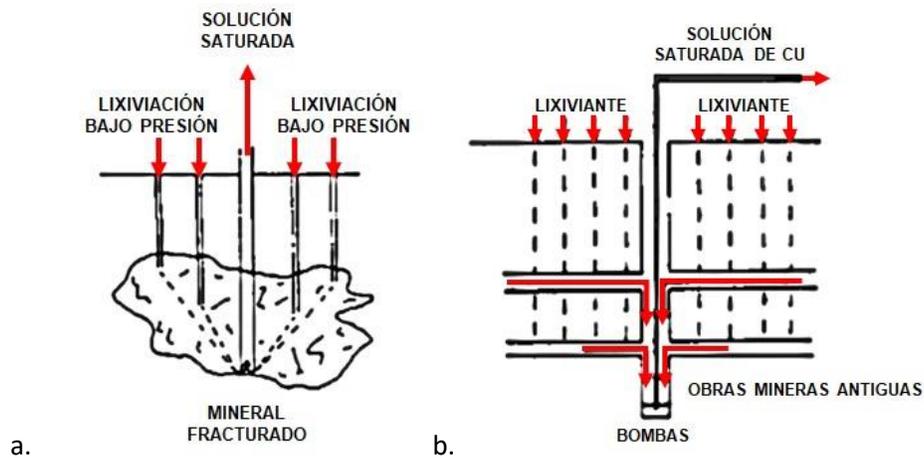


Figura 10: Lixiviación in-situ: a. Fracturamiento hidráulico b. Obras subterráneas abandonadas (Biswas y Davenport, 2002).

1.8.4.2. LIXIVIACIÓN EN TERREROS Y PILAS

a. Lixiviación en terreros (dump Leaching):

De acuerdo con Gerald y Jergensen (2000), este proceso se aplica a los desechos, o bien, a aquellos minerales con bajo contenido de cobre provenientes de los métodos comunes de explotación, generalmente operación a cielo abierto. La roca se amontona en grandes depósitos (millones de toneladas) y el lixivante se distribuye periódicamente sobre la superficie para que escurra a través del depósito. La mayor parte del cobre lixiviado en los terrenos proviene de minerales sulfurados para lo cual es necesario el oxígeno como agente oxidante, y es suministrado periódicamente (Figura 11).

b. Lixiviación en pilas (heap leaching):

Es exactamente el mismo procedimiento que la lixiviación en terreros sólo que los depósitos de mineral oxidado superficiales, a diferencia de los desechos de mina, se parten y se apilan en montones de 100,000 a 500,000 toneladas (Figura 11).

Los materiales sólidos en las pilas son algo más pequeños que los de los depósitos (alrededor de -10 cm) y la lixiviación es continua y considerablemente más rápida. El cobre obtenido de los minerales de sulfuro que suele estar en las pilas es poco, debido a los tiempos de lixiviación cortos (100 a 180 días).

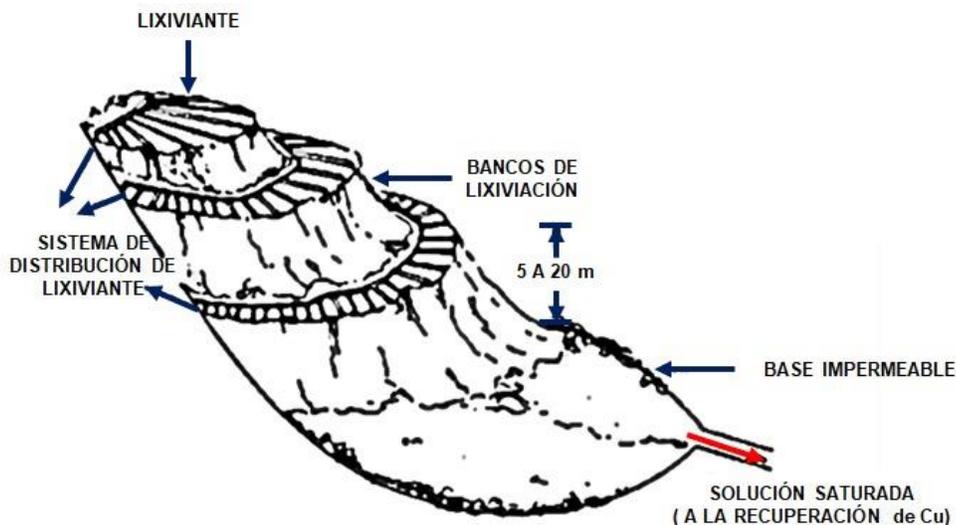


Figura 11: Lixiviación en terreros y pilas (Biswas y Davenport, 2002).

1.8.4.3. LIXIVIACIÓN POR PERCOLACIÓN O EN CAJONES (VAT LEACHING)

De acuerdo con COCHILCO (2017), este proceso se aplica para mineral con granulometría de $\frac{3}{4}$ " a $\frac{1}{2}$ " y cuyas leyes minerales son bajas.

Fundamentalmente, consiste en llenar una estructura con forma de paralelepípedo, de hormigón con mineral, protegido interiormente con un fondo falso de madera y tela filtrante (Figura 12). Se inunda con una solución lixivante la cual

se recircula para traspasarla al siguiente cajón. La solución recirculante permite subir el contenido de cobre, las recuperaciones típicas oscilan entre 70 y 85% en un tiempo de 1 a 2 semanas. Sin embargo, este método está prácticamente obsoleto para cobre (Domic, 2001).



Figura 12: Esquema de corte de un cajón de lixiviación de minerales similar a las que se usaron en Chuquicamata (Domic, 2001).

1.8.4.4. LIXIVIACIÓN POR AGITACIÓN

La lixiviación por agitación es una operación sumamente rápida en la cual se emplean partículas finas de concentrados de cobre o productos calcinados, a través de la cual se obtiene una solución concentrada de 30 a 50 kg de Cu/m³ que posteriormente es enviada a la etapa de electrólisis. Gerald y Jergensen (2000), señalan que “comparada con otros procesos de lixiviación, este es un método de alto nivel de producción, pues solo se requieren unas cuantas horas (2 a 5 h) para obtener la solución concentrada”.

Así mismo afirman que esta condición se produce por las siguientes razones:

1. El tamaño de las partículas sólidas.
2. La rápida saturación de la disolución debido a la constante agitación que existe en el sistema.

Por lo común, la lixiviación tiene lugar en una serie continua de tres o cuatro tanques, el aire o medio mecánico proporcionan la agitación (Figura 13).

Las únicas precauciones que se requieren para obtener una extracción $\geq 95\%$ se mencionan a continuación (Gerald y Jergensen, 2000):

- a. Molienda fina de los sólidos.
- b. Concentración de ácido moderadamente alta al inicio y terminación de la operación de lixiviación.
- c. Agitación adecuada.
- d. Debe fomentarse una temperatura operacional $\geq 60^{\circ}\text{C}$.

Biswas y Davenport (2002), añaden que “tanto una lixiviación como un lavado en contra – corriente pueden asegurar un mayor rendimiento en la solución de lixiviación”.

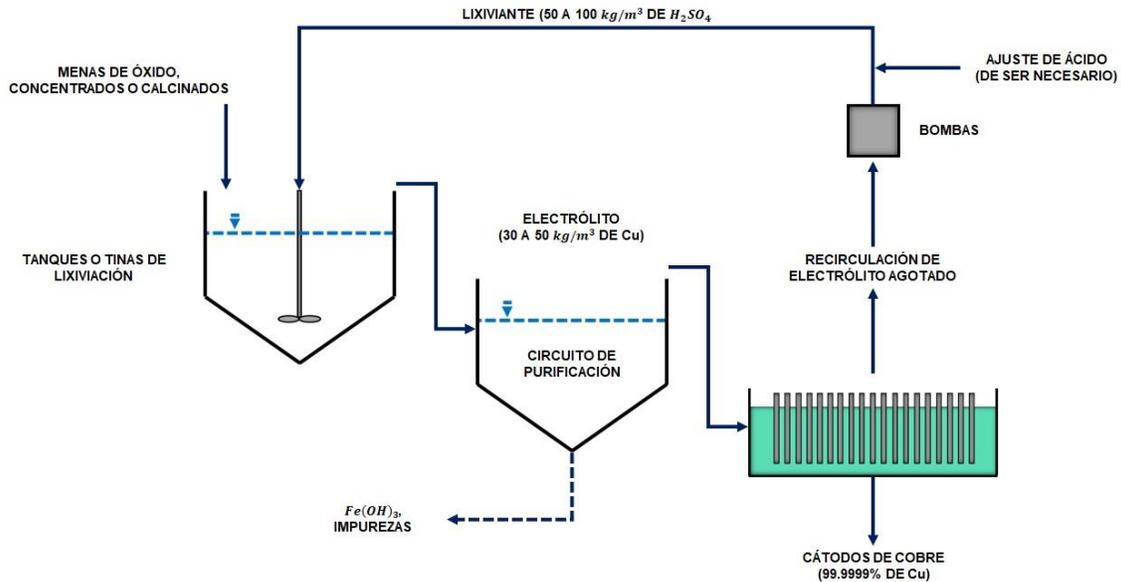


Figura 13: Lixiviación por agitación (Schlesinger et al. 2011).

1.8.5. PIROMETALURGIA VS HIDROMETALURGIA

En los últimos años, la hidrometalurgia ha competido fuerte y exitosamente con la pirometalurgia. Esta última fue muy efectiva cuando prevalecían minerales de alta ley y estos eran cargados directamente a los hornos de fundición. Sin embargo, cuando estos comenzaron a escasear, los especialistas en metalurgia tuvieron que enfrentarse a minerales de leyes cada vez más bajas y que requerían de una concentración previa a su ingreso a los procesos pirometalúrgicos; esta etapa de preconcentración comúnmente se compone por las fases de trituración y molienda, particularmente cuando la concentración se realiza por flotación.

Con el mineral finamente molido, ya no se podían utilizar los hornos de tipo vertical, por lo que se dio paso a los hornos de reverbero. A su vez, esto provocó un gran conflicto ambiental pues estos equipos, además de consumir una gran cantidad de energía, producían una intensa contaminación a través de la generación de polvos y gases emitidos por la fundición.

Esto fue una excelente oportunidad para la aplicación de la hidrometalurgia, ya que permitió competir de manera significativa con los procesos pirometalúrgicos. El autor Domic (2001), señala algunos ejemplos en los que se aprovechó esta oportunidad:

- A finales del Siglo XIX se desarrolló el proceso Bayer el cual trata directamente la Bauxita mediante una lixiviación alcalina con aplicación de presión y temperatura. Como resultado se obtiene un precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$ el cual posteriormente es sometido a una electrolisis en medio de sales fundidas para generar aluminio puro. Años más tarde se creó un proceso pirometalúrgico para obtener el mismo resultado, pero no se pudo obtener aluminio de la misma calidad.
- La lixiviación de ZnO seguida de una electrodeposición directa (EW), para producir zinc de calidad electrolítica, ha resultado ser un proceso muy eficaz y económicamente atractivo en comparación con la reducción pirometalúrgica de los óxidos de zinc, la cual a su vez requiere de una electrorefinación para conseguir la misma calidad de producto.

No obstante, para los concentrados de sulfuro de cobre no se ha tenido el mismo éxito aún y a pesar del gran desarrollo que se ha implementado para lograr un buen proceso hidrometalúrgico. Por otra parte, algunas ventajas y desventajas de la piro e hidrometalurgia son las siguiente:

- GENERACIÓN DE SO_2 :

Durante el tratamiento pirometalúrgico se producen volúmenes significativos de SO_2 , dependiente de su concentración ($\geq 6\%$), este puede utilizarse para producir ácido sulfúrico, para el cual, preferentemente debe comercializarse en un mercado local, ya que su transporte resulta ser caro y cuenta con fuertes restricciones ambientales (Biswas y Davenport, 2002). Si los gases de SO_2 son muy diluidos debe de implementarse un método de tratamiento, los cuales en la mayoría son muy costosos y las empresas deciden implementar una emisión directa a la atmósfera; actualmente esto no está permitido.

En cambio, en la hidrometalurgia no se producen estos volúmenes de SO_2 y el azufre puede, eventualmente, recuperarse en su forma elemental el cual se puede almacenar y transportar a un precio más bajo en comparación al ácido sulfúrico.

- MANEJO DE MATERIALES:

En el proceso pirometalúrgico es necesario trasladar de un punto a otro los materiales fundidos, lo cual es complicado, engorroso y ambientalmente desaconsejable por el control de las emisiones durante el trayecto.

Por el contrario, en las plantas hidrometalúrgicas las disoluciones y/o pulpas producidas son trasladadas de una etapa a otra mediante canales cerrados o tuberías, sin mayor interferencia en el ambiente.

- CONSUMO DE ENERGÍA:

Debido a que en la pirometalurgia se requieren de temperaturas altas ($\geq 1200^{\circ}\text{C}$) el consumo energético es importante. Por un lado, esto se puede contrarrestar con el aprovechamiento de los propios sulfuros como combustible (Domic, 2001). Sin embargo, para no perder energía durante el proceso se requieren de complicados sistemas de recuperación de calor, lo que se obtiene satisfactoriamente desde los gases, pero no desde el metal fundido o desde la escoria. Así, un porcentaje importante de calor se pierde. De la misma manera, los hornos pierden calor por radiación natural, lo cual es complicado de controlar. En la actualidad existen metodologías pirometalúrgicas que realizan un aprovechamiento energético adecuado.

En los procesos hidrometalúrgicos, en específico en la recuperación electrolítica (EW), se consumen cantidades significativas de energía en forma de electricidad, lo que hace que en conjunto la hidrometalurgia pueda ser energéticamente más vulnerable.

- MANEJO DE GASES:

El manejo de gases en los hornos se complica con el arrastre de polvos, lo que a su vez hacen más costosos y voluminosos a los equipos de recuperación. En cambio, en los procesos hidrometalúrgicos, al realizarse en húmedo, raramente se presentan estos problemas.

- TRATAMIENTO DE MINERALES DE BAJA LEY:

Indiscutiblemente las leyes bajas de los minerales perjudican más a los procesos pirometalúrgicos, ya que no se pueden aplicar directamente a los minerales y los procesos de preconcentración son cada vez más caros. En cambio, si se cuenta con un reactivo suficientemente selectivo (lixiviación), se pueden tratar directa y eficientemente minerales de baja ley.

- DISPOSICIÓN DE RESIDUOS:

En general, las técnicas hidrometalúrgicas, presentan menos dificultades con sus residuos; si bien sus residuos sólidos pueden ser en ocasiones finos y causar problemas ambientales por polvo, esto no ocurre en la mayoría de los casos de tratamiento directo, como la lixiviación en pilas o en terreros (Domic, 2001). En su mayoría, esto se puede controlar al disponer de residuos líquidos, de carácter neutralizable y/o económicamente aprovechable como fuente de subproductos. Sin embargo, es necesario mantener un monitoreo constante de estos debido a que se pueden producir impactos ambientales como los que se registraron en 2014 en el municipio de Cananea, Sonora.

Es necesario señalar que tanto en las metodologías pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas los residuos directos son sólidos gruesos que en su mayoría pueden no ser aceptables desde un punto de vista visual.

Respecto a la producción de los concentrados necesarios para abastecer las fundiciones, se produce una gran cantidad de jal de difícil manejo ambiental por la generación de polvos que puede producir al secarse e inestabilidad sísmica cuando se encuentra en forma de pulpa. Sin embargo, lo más complejo de los procesos pirometalúrgicos, es el manejo de gases residuales debido a su gran volumen y al carácter diluido que pueden presentar.

- ASPECTOS ECONÓMICOS:

Las economías de gran escala son predominantes en los procesos pirometalúrgicos, debido a los costos de las instalaciones auxiliares que se requieren en una fundición.

En contraparte, las plantas hidrometalúrgicas pueden diseñarse en forma económica y casi para cualquier escala. Así mismo, las necesidades de diseño especial para minerales específicos (impurezas), son mayormente cumplidas con los procesos hidrometalúrgicos que en una fundición (Biswas y Davenport, 2002).

2. HIDROMETALURGIA DE MINERALES SULFURADOS DE COBRE

La hidrometalurgia corresponde a la tecnología de extraer los metales, desde los materiales que los contienen, mediante procesos fisicoquímicos acuosos (Domic, 2001). En general, se desarrolla en tres etapas distintivas y secuenciales:

- a. Disolución selectiva; esta etapa se conoce con el nombre de lixiviación.
- b. Purificación y/o concentración; comúnmente conocida como extracción por disolventes y cuyas siglas en inglés son SX (Solvent Extraction).
- c. Precipitación o electro – obtención; en inglés recibe el nombre de Electro Winning (EW).

La lixiviación depende de la naturaleza del sólido y puede ser un proceso físico, químico o electroquímico. En el caso de los óxidos, hidróxidos, sulfuros, sulfatos, carbonatos y algunos haluros, corresponde a un proceso de disolución química (Ibañez, 2010).

Desde el punto de vista de la velocidad de disolución, cualitativamente se aprecian grandes diferencias entre las especies minerales, así se pueden agrupar en cinco categorías según su velocidad de reacción: muy rápida, rápida, moderada, lenta y muy lenta. Los sulfuros primarios entran en la categoría de cinética muy lenta, ya que, al ser expuestos en una disolución de ácido diluido, requieren de un agente oxidante para que se efectúe favorablemente la disolución (Domic, 2001).

Con base a los fundamentos fisicoquímicos que intervienen en los procesos hidrometalúrgicos, para que ocurran las reacciones químicas de disolución, se necesita de una fuerza motriz, que a su vez determina la velocidad de la reacción. En el caso de los sulfuros de cobre, esta fuerza de activación es proporcionada por la presencia y concentración de oxígeno disuelto o de ion férrico, que actúan como captadores de electrones. Por lo tanto, la cinética de estos minerales depende de dos condiciones: el pH y el potencial redox, Eh (Gerald y Jergensen, 2000).

Los agentes lixiviantes comúnmente utilizados para tratar los sulfuros de cobre son: sulfatos, cloruros, nitratos y sales amoniacales. La lixiviación de sulfuros en medio de sulfatos se ha estudiado principalmente con ácido sulfúrico y la adición de ion férrico (agente oxidante), debido a su bajo costo, mínimos problemas de corrosión, y la posibilidad de regenerar el ácido sulfúrico durante la electro – obtención. No obstante, los sulfuros como la calcopirita muestran una cinética muy lenta en comparación con los minerales oxidados (Domic, 2001). Adicionalmente, se presenta la inhibición de la disolución de estos sulfuros a causa de la formación de una capa insoluble y/o pasivante en la superficie del mineral (Zbigniew et al. 1984). La naturaleza y condiciones en la cual se forma esta capa han sido objeto de estudio e incluso ha generado diversas hipótesis. Algunos investigadores lo atribuyen a la formación de una capa de azufre (Miller y Wadsworth, 1979; Dutrizac, 1990). Sin embargo, otros autores han propuesto la formación de un polisulfuro (Bronswijk y Watling, 2001), polisulfuros de cobre, o bien, precipitados de cobre (Gan y Hongbo, 2016). Es indispensable conocer en qué condiciones se forma esta

capa debido a que se tendría mayor certeza sobre el tratamiento de los minerales sulfurados de cobre.

2.1. USO DE COMPUESTOS ORGÁNICOS EN LA LIXIVIACIÓN DE SULFUROS DE COBRE

En la actualidad, la naturaleza del fenómeno de pasivación en los sulfuros de cobre, en específico en la calcopirita, forma parte de la discusión de diferentes trabajos de investigación. Con base en el diagrama Eh vs pH para el sistema Calcopirita – Agua (Figura 14), la disolución de la calcopirita (en iones Cu^{2+} y Fe^{2+}) puede ocurrir a partir de su transformación a diferentes minerales como bornita (Cu_5FeS_4), covelina (CuS) y calcosina (Cu_2S). Para lograr las condiciones de Eh y pH se han propuesto, en su mayoría, diversos sistemas de lixiviación ácida (ácido sulfúrico, nítrico y/o clorhídrico) en combinación con algunos de los siguientes agentes oxidantes: sulfato férrico, cloruro férrico, ozono, peróxido de hidrógeno y oxígeno a alta presión.

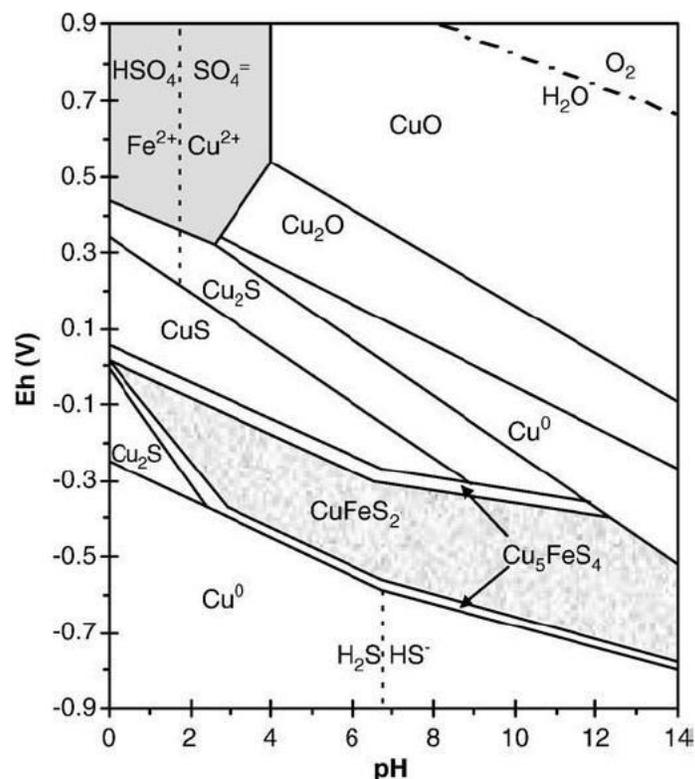


Figura 14: Diagrama Eh - pH para el sistema $\text{CuFeS}_2 - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C (Garrels y Christ, 1965).

Las nuevas alternativas para este proceso de lixiviación están dirigidas hacia la búsqueda de nuevos agentes oxidantes y reductores que no solo permitan establecer los potenciales necesarios para llevar a cabo la oxidación de la calcopirita, sino que los productos sean ambientalmente estables. En este sentido,

el uso de la tiourea “*Tu*” y el disulfuro de formamidina (producto de la dimerización de la tiourea, *FDS*), Figura 15, muestra una ventaja sobre los sistemas convencionales debido a que promueve una mayor disolución del cobre a partir de la calcopirita.

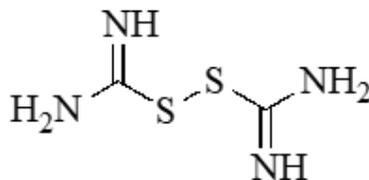


Figura 15: Estructura del disulfuro de formamidina (FDS).

2.1.1. TIOUREA EN MEDIO ALCALINO

La utilización de una disolución alcalina de *Tu* dificulta la disolución de metales preciosos y base (p. ej. plata y cobre), debido a la presencia de azufre elemental (producto de la descomposición irreversible de la tiourea).

San (1984), propuso que algunos metales preciosos se lixivian mediante una disolución alcalina de *Tu* e hiposulfito de sodio (Na_2SO_2). No obstante, informó que la velocidad de disolución era muy pequeña, por lo que, no podía alcanzar una aplicación industrial.

Chai et al. (1999), mencionan que con la adición de sulfito de sodio (Na_2SO_3) a una solución alcalina de *Tu* hace posible la disolución selectiva de los metales preciosos (p. ej. plata) y evita que la *Tu* se descomponga irreversiblemente debido al aumento en la polarización anódica del metal. Sin embargo, no modifica los estados de pasivación de los elementos asociados al metal disuelto. Adicionalmente, se percataron que el Na_2SO_3 disminuye aparentemente la energía de activación y la disolución del metal se acelera respecto a la concentración de este compuesto.

2.1.2. TIOUREA EN MEDIO ÁCIDO

Muchos trabajos de investigación sobre la extracción de metales preciosos y/o base, a partir de concentrados o chatarra, han utilizado soluciones ácidas de *Tu*, desde que Plaksin (1941) informó sobre la disolución del oro con *Tu* en 1941. No obstante, al emplear una solución ácida de *Tu* existen algunos inconvenientes como: el consumo excesivo de reactivo y la corrosión en los equipos (Chai et al. 1999). El consumo excesivo de la *Tu* se produce por la inestabilidad del *FDS* (producto de la oxidación de la *Tu*, Figura 15); algunos autores mencionan que es indispensable determinar la concentración de especies oxidantes para controlar eficientemente el proceso de lixiviación (Calla y Nava, 2020). Así mismo, la presencia de iones férricos (Fe^{3+}) y cúpricos (Cu^{2+}) pueden aumentar proporcionalmente el consumo de reactivos; el potencial redox, por lo tanto, es un factor crítico para la liberación de estos iones.

2.2. LIXIVIACIÓN EN MEDIO ÁCIDO DE COBRE CON TIOUREA

La extracción hidrometalúrgica de cobre a partir de la calcopirita se considera más económica y respetuosa con el medio ambiente en comparación con los procesos pirometalúrgicos. Sin embargo, la lixiviación de la calcopirita no ha sido ampliamente adoptada por la industria a causa del consumo excesivo de reactivos y a la cinética de lixiviación (extremadamente lenta). Por ende, es indispensable poseer mayor comprensión de la termodinámica y cinética del mecanismo de dicha lixiviación para una implementación exitosa a nivel industrial.

Distintos estudios, donde principalmente se han utilizado medios ácidos (H_2SO_4 y HCl), han sugerido que el proceso de lixiviación es inhibido por la formación de una capa pasivante en la superficie de la calcopirita, pero no existe una aceptación general sobre el mecanismo de su formación (Kawashima et al. 2013). Azufre elemental (S^0), disulfuro (S_2^{2-}), polisulfuro (o, alternativamente, sulfuro deficiente en metal, S_n^{2-}) y oxihidróxidos de Fe, son algunas de las especies que se han identificado en las superficies de calcopirita lixiviadas en medios ácidos y que son las responsables de la inhibición (Buckley y Woods, 1984).

En los últimos años se ha implementado una línea de investigación para tratar la calcopirita con el uso de Tu en medio ácido, ya que ofrece mejores tasas de lixiviación (Olvera et al. 2018). La disolución de la calcopirita es un proceso complejo, ya que, además de la oxidación del metal de interés (cobre) se efectúa la oxidación de la Tu en FDS . No obstante, los altos consumos de Tu hacen que el costo total del proceso sea muy alto, lo cual dificulta su aplicación comercial.

Dado que la disolución de la calcopirita es un proceso controlado electrolíticamente no se descarta el uso de la Tu y/o compuestos similares, dado que facilita mayoritariamente la disolución de metales preciosos y/o base.

2.2.1. ESTABILIDAD DE LA CALCOPIRITA

La estabilidad de la calcopirita ha sido estudiada por distintos autores quienes han indicado que este tipo de mineral debe descomponerse bajo condiciones de Eh y pH que garanticen la recuperación del metal de interés (cobre).

De acuerdo con el diagrama Eh vs pH para el sistema $\text{CuFeS}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (Figura 14), se requiere un pH inferior a 4 y un potencial superior a +0.4 V para disolver el cobre de la calcopirita; la disolución de la calcopirita produce sulfuros intermedios cada vez más ricos en cobre (Biswas y Davenport, 2002).

En la actualidad ha cobrado importancia el efecto del pH sobre la disolución de la calcopirita, ya que algunos autores (Córdoba et al. 2008; Olvera et al. 2018), han reportado disoluciones pobres de este mineral a un pH bajo (< 1.0). Antonijevic y Bogdanovic (2004), refuerzan la anterior idea pues informaron que a un pH inferior a 0.5 la superficie de la calcopirita muestra una pasivación.

Córdoba et al. (2008), demostraron que la disolución de la calcopirita disminuye proporcionalmente respecto al pH y acordaron que las condiciones de

lixiviación deben ser oxidativas. A su vez, reportaron que la presencia del ion férrico (Fe^{3+}) afecta el proceso de disolución de la calcopirita de la siguiente manera:

- Favorece la lixiviación del mineral cuando la concentración del ion férrico es adecuada.
- Provoca la pasivación de la superficie del mineral debido a la formación de compuestos intermedios cuando la concentración de iones férricos es excesiva.

Es primordial evaluar el efecto de la *Tu* y el *FDS* sobre el comportamiento electroquímico de la calcopirita. Olvera et al. (2018), comentan que ambas especies tienen un efecto positivo sobre la velocidad de disolución de la calcopirita; el *FDS* destaca por encima de la *Tu*. Adicionalmente, reportaron la posibilidad de que el *FDS* actúa como un oxidante para la calcopirita, mientras que la *Tu* contribuye a la prevención de capas pasivantes que se pueden formar en la superficie del mineral; es indispensable tener en cuenta la inestabilidad del *FDS*.

2.2.2. ESTABILIDAD DE LA TIOUREA

Se ha demostrado que la *Tu* es una alternativa interesante para la lixiviación de metales preciosos y/o base en condiciones ácidas. No obstante, uno de los problemas más importantes en este sistema es la inestabilidad de la *Tu* a causa de su degradación oxidativa.

El *FDS* se forma a partir de la dimerización parcial de la *Tu* el cual a su vez funciona como un agente oxidante dentro del proceso de lixiviación (Calla y Nava, 2020). Debido a su inestabilidad se puede producir su degradación irreversible en especies intermedias que conducen a la formación de azufre elemental (S^0) y cianamida ($\text{CN}(\text{NH})_2$). Este efecto es de vital importancia, ya que induce un consumo excesivo de los reactivos.

La Figura 16, presenta el diagrama Eh vs pH para el sistema *Tu* – *FDS* – Agua a 25°C y a una concentración total de *Tu* de 0.13 M (10,000 ppm); la Figura 17 muestra el diagrama de distribución de especies para el sistema anteriormente citado.

A través de las Figuras 16 y 17, se observa que la *Tu* es estable en un pH de 1.5 a 8; en disoluciones ácidas, la especie mayoritariamente estable es la *Tu* protonada; y en disoluciones alcalinas, la especie estable es el *FDS*.

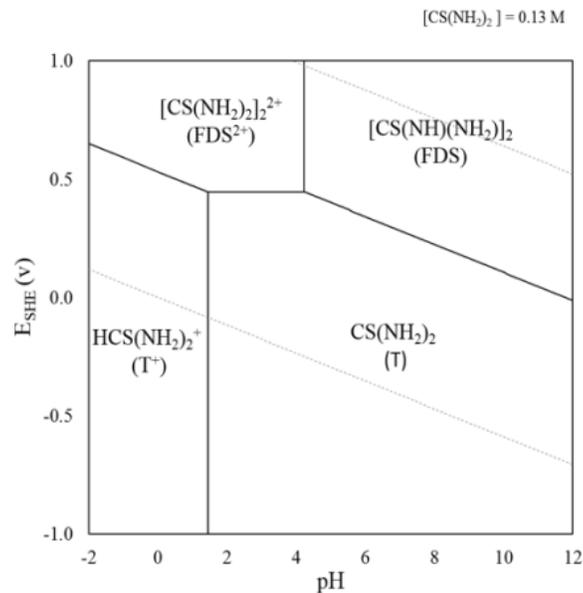


Figura 16: Diagrama Eh – pH del sistema Tu – FDS – H₂O a 25°C para 13mM de Tu.

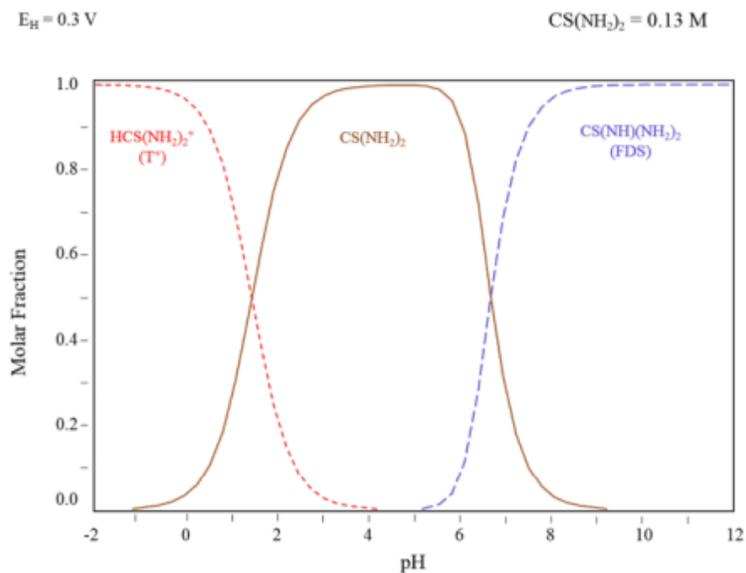


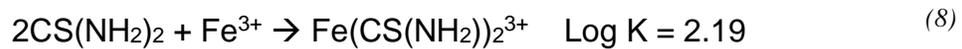
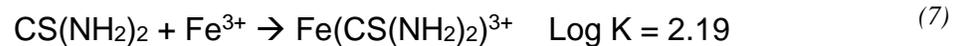
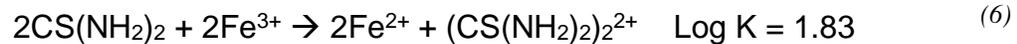
Figura 17: Diagrama de distribución de especies para el sistema Tu – H₂O a 25°C y 0.13 M (Calla y Nava, 2020).

Además del metal de interés, otros metales presentes en la solución pueden formar complejos con la *Tu* (p. ej., hierro, plomo, zinc, entre otros). Estos complejos pueden afectar en menor o mayor medida el proceso de lixiviación, ya que pueden disminuir la velocidad de disolución o descomponer la *Tu* en azufre elemental.

2.2.2.1. AGENTES OXIDANTES Y REDUCTORES

Para la recuperación del cobre presente en la calcopirita, se debe de agregar un agente lixivante (p. ej., *Tu*) y, adicionalmente, un agente oxidante o reductor que se encargue de modificar el estado de oxidación del metal.

Los oxidantes mayormente utilizados son el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), iones férricos (Fe^{3+}) y el *FDS* (Calla y Nava, 2020). Los iones férricos tienden a oxidar la *Tu* a *FDS* (Ecu. 6), además de formar complejos con la *Tu* (Ecu. 7 y 8).

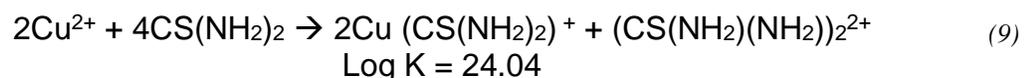


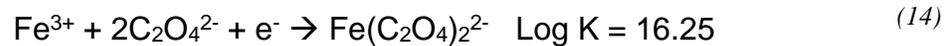
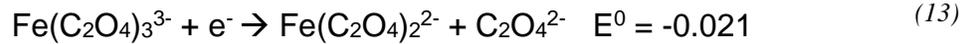
Kawashima et al. (2013), reportaron que al utilizar peróxido de hidrógeno como agente oxidante se mejora la tasa de oxidación de la calcopirita, sin embargo, sus beneficios siguen siendo menores en comparación con los iones férricos.

El *FDS* ha mostrado resultados favorables en la disolución de la calcopirita, pero se debe prestar atención en la concentración de algunos iones metálicos (p. ej., férricos (Fe^{3+}) y cúpricos (Cu^{2+})), ya que podrían causar la degradación irreversible de este oxidante.

Respecto a los reductores, se han utilizado el sulfito de sodio (Na_2SO_3), hiposulfito de sodio (Na_2SO_2) y el ion oxalato ($C_2O_4^{2-}$). Se ha demostrado que el sulfito e hiposulfito de sodio no solo mejoran la tasa de oxidación de la calcopirita sino también hacen posible la implementación de la lixiviación alcalina de *Tu*. Cabe señalar que el sulfito de sodio guarda mayores beneficios en comparación con el hiposulfito de sodio, ya que tiene una mejor tasa de disolución y le proporciona una mayor estabilidad a la *Tu* durante la lixiviación (Chai et al. 1999).

El oxalato se ha implementado con mayor satisfacción debido a la bondad que guarda en relación con la *Tu*, ya que este ion puede fomentar la creación de complejos estables entre la *Tu* y los iones cúpricos (Ecu. 9 y 10) y iones férricos (Ecu. 11 y 12). Además, promueve la reducción de los iones férricos (Ecu. 13 y 14) y mejora significativamente la estabilidad de la *Tu* (Chandra y Jeffrey, 2005).





Calla y Lapidus (2020), informaron que si se presenta un aumento en la relación sólido/líquido en la lixiviación se requiere un aumento en la concentración del oxalato, ya que de esta forma se garantizaría la complejación de los iones férricos y cúpricos liberados en la disolución.

2.2.3. EFECTO DEL HIERRO Y COBRE EN LA SOLUCIÓN

Los iones férricos (Fe^{3+}) son utilizados como agentes oxidantes comúnmente en los procesos de lixiviación con *Tu*. Además de oxidar el metal de interés puede llegar a oxidar a la *Tu* en *FDS* protonado (observa Ecu. 6), y también puede formar algunos complejos con *Tu* (Ecu. 7 y 8); la formación de estos complejos puede disminuir la cinética de la reacción.

En algunos sistemas, los iones cúpricos (Cu^{2+}) pueden estar presentes debido a la naturaleza del material o las condiciones de operación. Así mismo, estos iones tienden a oxidar a la *Tu* y se reducen a iones cuprosos (Cu^+), los cuales forman complejos con la *Tu* (observa Ecu. 9).

La presencia de estos iones es perjudicial para la estabilidad de la *Tu*, ya que aumentan el potencial del sistema ($> 0.5\text{V}$ vs SHE) e inducen la destrucción irreversible de este lixivante (Calla et al. 2016). Por otra parte, Calla & Nava (2020) concluyeron que el efecto de los iones cúpricos es mayor en relación con los iones férricos, ya que los iones cúpricos tienden a incrementar el potencial de la solución por encima del potencial necesario para oxidar la *Tu* ($> 0.42\text{V}$ vs SHE). Así mismo, mencionan que al manejar pH bastantes ácidos (< 1.5) se promueve significativamente la oxidación de la *Tu* y la pasivación del proceso de lixiviación. Es indispensable tener en cuenta un proceso adicional para el control de los iones cúpricos en solución para optimizar la recuperación de cobre a partir de la calcopirita.

2.2.4. CINÉTICA DE DISOLUCIÓN

Se ha informado que la velocidad de disolución de la calcopirita, por lo general, aumenta con respecto a la concentración del oxidante o reductor, y a la temperatura. La velocidad y tipo de agitación, el tamaño de las partículas, la concentración del agente lixivante, y la densidad de la pulpa también son variables por considerar (Kawashima et al. 2013).

Antonijevic y Bogdanovic (2004), encontraron que la velocidad de oxidación de la calcopirita en medio ácido era independiente de la velocidad de agitación, lo que sugiere que el mecanismo de reacción no estaba controlado por difusión. Socik et al. (2009), reafirmaron que al aumentar la velocidad de agitación (450 rpm) se obtiene una pequeña disolución de calcopirita debido a una reducción en el contacto entre las partículas y el agente oxidante o reductor.

Dreisinger y Abed (2002), obtuvieron un aumento significativo en la cinética de reacción de la calcopirita en medio ácido cuando se realizó un incremento en la temperatura (60 a 70°C), ya que las tasas de cobre lixiviado obtenidas pasaron de 28 a 80%. No obstante, señalaron que es indispensable cuidar el efecto de la temperatura sobre el agente lixivante, ya que se puede incrementar considerablemente la liberación de iones férricos (Fe^{3+}) y cúpricos (Cu^{2+}).

Concierno al tamaño de partícula que se involucra en el proceso de lixiviación, se han establecido modelos que relacionan este aspecto en función de la cinética de disolución; un ejemplo de ellos son los modelos de núcleo decreciente (shrinking core models).

El efecto de la concentración del agente lixivante en la cinética de la reacción requiere una investigación más exhaustiva, ya que determina directamente el control y la economía del proceso. Respecto a la Tu , es fundamental vigilar las concentraciones de los diferentes iones metálicos presentes en solución, pues un aumento considerable de estos podría castigar severamente la velocidad del proceso de lixiviación. Se observa un comportamiento semejante en relación con la concentración del oxidante o reductor debido a que mayor concentración de iones metálicos (p. ej. férricos (Fe^{3+}) y cúpricos (Cu^{2+}), se requiere una mayor concentración de estos reactivos).

Finalmente, el potencial redox (Eh) impacta significativamente la tasa de lixiviación. Kaplun et al. (2011), reportaron que la calcopirita lixiviada en medio ácido mostraba un estado activo por debajo de 685 mV vs SHE sin importar el contenido de impurezas, acidez o temperatura. Entre 685 y 755 mV vs SHE, mostró un comportamiento biestable, es decir, podría ser pasiva o activa. Específicamente a 755 mV vs SHE presentó un estado pasivo. Sandstrom et al. (2005), reforzaron la idea que a un Eh pequeño (≤ 620 mV) se beneficia significativamente la lixiviación de la calcopirita en medio ácido, ya que a un Eh mayor (≥ 620 mV) se observa un efecto pasivador. De acuerdo con un punto de vista electroquímico, Ghahremaninezhad et al. (2010), resumieron los productos obtenidos por la lixiviación de la calcopirita en medio ácido y respecto a un aumento progresivo en el potencial (Tabla 12).

Tabla 12: Reacciones electroquímicas que aparecen en la superficie de la calcopirita respecto al aumento progresivo del potencial (Ghahremaninezhad et al. 2010).

POTENCIAL (mV vs SHE)	REACCIÓN
< 740	$\text{CuFeS}_{2(s)} \rightarrow \text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_{2(s)} + x\text{Cu}^{2+} + y\text{Fe}^{2+} + 2(x+y) e^- \gg x$
740 – 940	$\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_{2(s)} \rightarrow \text{Cu}_{1-x-z}\text{S}_{2(s)} + z\text{Cu}^{2+} + (1-y)\text{Fe}^{2+} + 2(z+1-y) e^-$
940 – 1060	$\text{Cu}_{1-x-z}\text{S}_{2(s)} \rightarrow (1-x-z)\text{Cu}^{2+} + 2\text{S}_{(s)}^0 + 2(1-x-z) e^-$ & $\text{CuFeS}_{2(s)} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + 17e^-$ &/o $\text{CuFeS}_{2(s)} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8e^-$
1060 – 1340	$2\text{CuFeS}_{2(s)} + 13\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.75\text{CuS} + 1.25\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{ppt}) + 0.25\text{SO}_4^{2-} + 26\text{H}^+ + 28e^-$
> 1340	$\text{CuS}_{(s)} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e^-$ & $3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{K}, \text{Na}, \text{H}_3\text{O})_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2(\text{K}, \text{Na}, \text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_6(\text{ppt}) + 6\text{H}_2\text{SO}_4$

2.3. TERMODINÁMICA DEL SISTEMA TIOUREA – CALCOPIRITA

El principal tema de investigación en el sistema Calcopirita – Tiourea ha sido explicar la química de su solución. Con la utilización de diagramas Eh vs pH y de distribución de especies se puede garantizar este estudio.

Los diagramas de Eh – pH, son una herramienta termodinámica que brinda predicciones acerca de los estados más estables de un metal, sus productos de oxidación y iones asociados en una solución acuosa. Mientras que los diagramas de distribución de especies permiten conocer qué forma del metal predomina según el pH del medio en el que se encuentra.

En los últimos años están desarrollando investigaciones bastante rigurosas para analizar las condiciones termodinámicas de este sistema, sin embargo, aún queda mucho por hacer pues no se han conseguido resultados tan satisfactorios.

2.3.1. *DIAGRAMAS Eh – pH, SISTEMAS Cu – Tu, Fe – Tu Y Pb – Tu*

De acuerdo con las referencias citadas, Gaspar et al. (1994), realizaron diagramas Eh vs pH para los sistemas Oro – Tu y Plata – Tu. Las actividades de los iones oro y plata fueron 10^{-2} , 10^{-4} y 10^{-6} , mientras que las de la Tu fueron 10^{-1} y 10^{-2} .

A partir, de los diagramas Eh – pH c se observó lo siguiente:

- Si se produce un aumento en la concentración de oro y plata de 10^{-6} a 10^{-4} respecto a una concentración de Tu de 10^{-2} , se crean pequeñas áreas de estabilidad de los complejos Oro – Tu y Plata – Tu (Figura 18).
- Si se produce un aumento en la concentración de Tu de 10^{-2} a 10^{-1} bajo una concentración de iones oro y plata de 10^{-4} , se incrementan las áreas de estabilidad de los complejos Oro – Tu y Plata – Tu (Figura 19).
- Es evidente que conforme aumenta la concentración de los iones oro y plata, se requiere una mayor concentración de Tu.

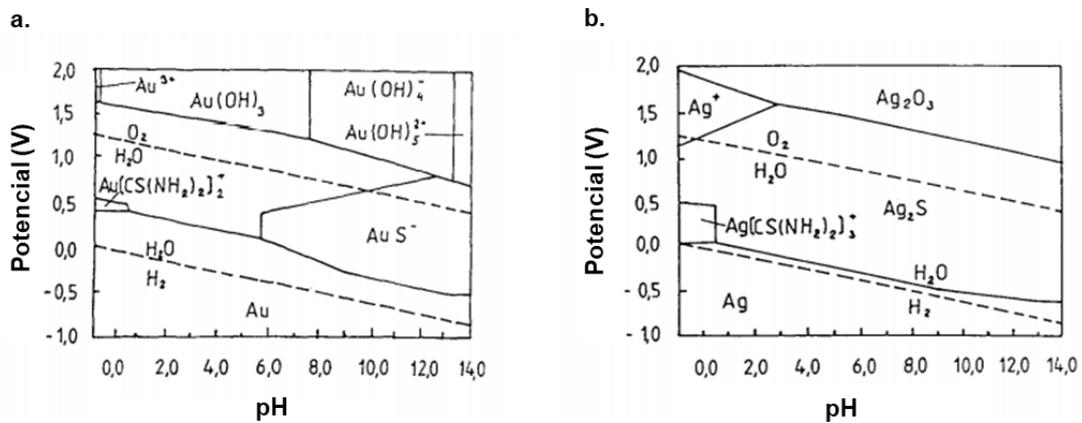


Figura 18: Zonas de estabilidad para el sistema Tu - Oro; a. $Tu 10^{-2}$ e iones oro 10^{-4} b. $Tu 10^{-2}$ e iones plata 10^{-4} (Gaspar et al. 1994).

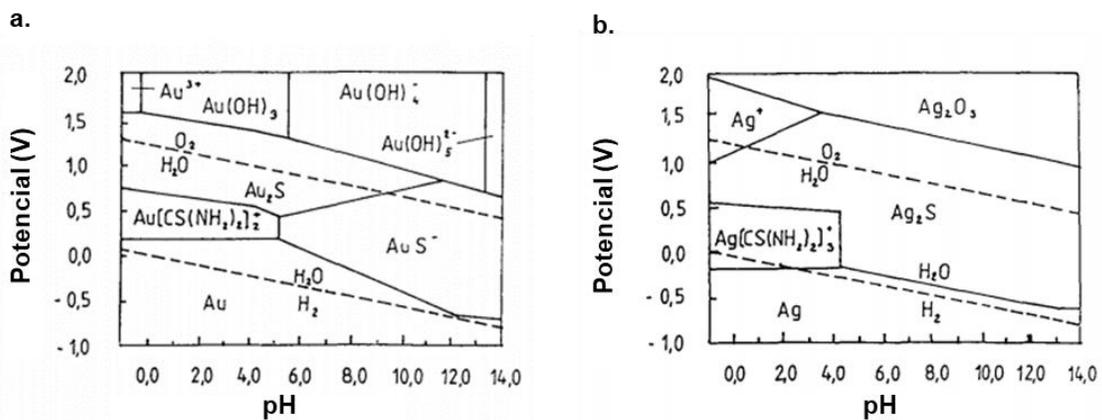


Figura 19: Zonas de estabilidad para el sistema Tu - oro; $Tu 10^{-1}$ e iones oro 10^{-4} b. $Tu 10^{-1}$ e iones plata 10^{-4} (Gaspar et al. 1994).

Poisot et al. (2008), también desarrollaron diagrama Eh vs pH para los sistemas anteriores y, adicionalmente, añadieron los sistemas Cu – Tu, Fe – Tu y Pb – Tu. Respecto al sistema Cu – Tu (Figura 20), observaron que a pH ácidos (< 2) y potenciales muy positivos existía el Cu^{2+} . Sin embargo, a medida que el potencial disminuye ($< 0.5V$ vs SHE), el Cu^{2+} se reduce a Cu^+ el cual es estabilizado por la *Tu*, formando el complejo $CuTu_4^+$; la zona de predominio de esta especie se amplía a pH alcalino. A potenciales negativos de aproximadamente $-0.38 V$ vs SHE, se puede observar el par de reducción Cu^+/Cu^0 . A pH alcalino y potenciales positivos, está presente el óxido cúprico (CuO).

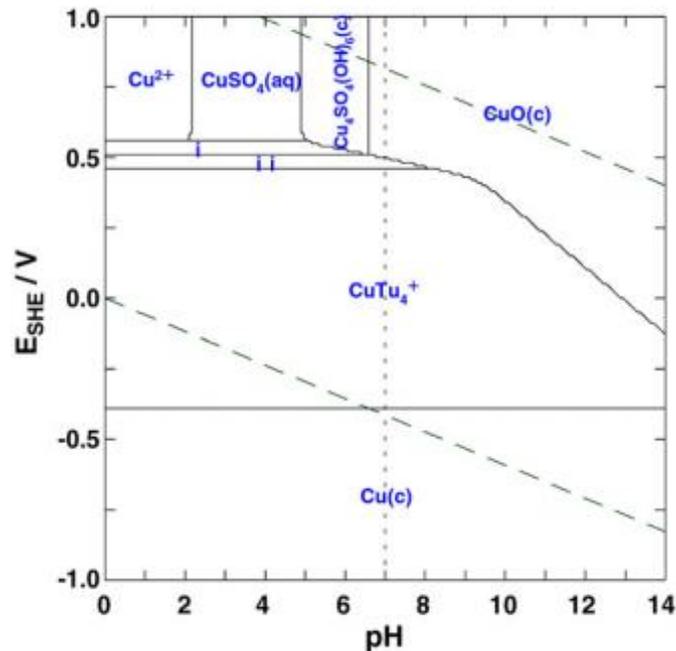


Figura 20: Diagrama Potencial vs pH para una solución de 0.2 M de Tu con 0.01 M de sulfato y 200 ppm de Cobre (I) (Poisot et al. 2008).

Poisot et al. (2008) menciona que en el diagrama de Fe – Tu, a partir de pH ácidos y potenciales positivos, existe una liberación significativa de iones férricos (Fe^{3+}), mientras que a un pH alcalino y bajo el mismo potencial, se puede observar complejos estables con la Tu. También describe que el plomo no muestra un efecto significativo en presencia con la Tu.

2.3.2. DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES, SISTEMAS Cu – Tu, Fe – Tu Y Pb – Tu

En la actualidad no se han reportado diagramas de distribución de especies para los complejos Cu – Tu, Fe – Tu y Pb – Tu, debido al reciente interés que se ha mostrado por el estudio estos sistemas, solo se han producido diagramas individuales por cada especie.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. METODOLOGÍA

Los diagramas Eh – pH son una representación gráfica en dos dimensiones donde el eje de las abscisas es ocupado por el pH y el eje de las ordenadas se refiere al potencial electroquímico. En consecuencia, el método más adecuado para el estudio termodinámico de procesos hidrometalúrgicos es a través de la construcción de estos diagramas.

En este trabajo se realizaron los diagramas para el cobre, hierro y plomo en disoluciones de Tu. A partir de los cuales fue posible visualizar áreas de estabilidad de los compuestos de Cu – Tu, Fe – Tu y Pb – Tu. con relación al pH y el potencial óxido – reducción de la solución. También, se construyeron diagramas de especiación, ya que permitieron determinar las condiciones químicas que actúan en la distribución de especies en cada uno de estos sistemas.

El proceso experimental procedió de la siguiente manera:

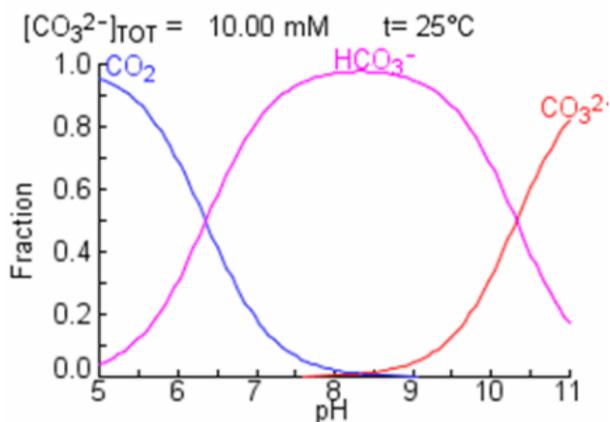
1. Establecer las reacciones químicas presentes en el sistema Cu – Tu, Fe – Tu y Pb – Tu.
2. Recabar información termodinámica de las reacciones presentes en cada uno de los sistemas anteriormente mencionados.
3. Trazar los diagramas Eh – pH y de distribución de especies.
4. Evaluar la aplicación de los diagramas.
5. Realizar una comparación entre los sistemas Tu y ácido sulfúrico debido que guardan cierta semejanza a nivel de distribución de especies.

La construcción de los diagramas Eh – pH y de distribución de especies se llevó a cabo en el software MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms); mientras que los datos termodinámicos se obtuvieron del software NITS 46 e HYDRA (extensión de MEDUSA). En el Anexo I se muestran todos los datos termodinámicos de los compuestos utilizados para dicho análisis.

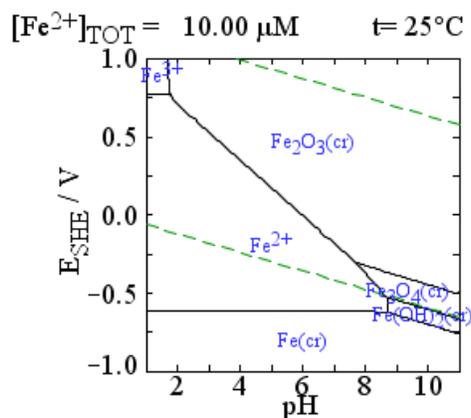
3.1.1. MEDUSA

Se generaron diferentes tipos de diagramas a partir de ciertos datos termodinámicos, en específico, log K. Dicha información se recopiló por medio de una extensión del mismo programa (HYDRA) y a través de la base de electrónica NITS 46. Los diferentes tipos de diagramas que se pudieron obtener fueron los siguientes:

- Diagramas de fracción de especies (fraction diagrams):



- Diagramas de equilibrio químico (predominance area diagram):



3.1.2. HYDRA

Se realizaron archivos de datos que posteriormente fueron utilizados por MEDUSA para crear los diagramas Eh – pH y de distribución de especies. Por otra parte, esta extensión solo permitió capturar constantes de equilibrio de las reacciones químicas involucradas en los sistemas Cobre – Tu, Hierro – Tu y Plomo – Tu.

En el siguiente diagrama se describe de manera detallada la forma de cómo se agregó una nueva base datos en HYDRA (Figura 21):

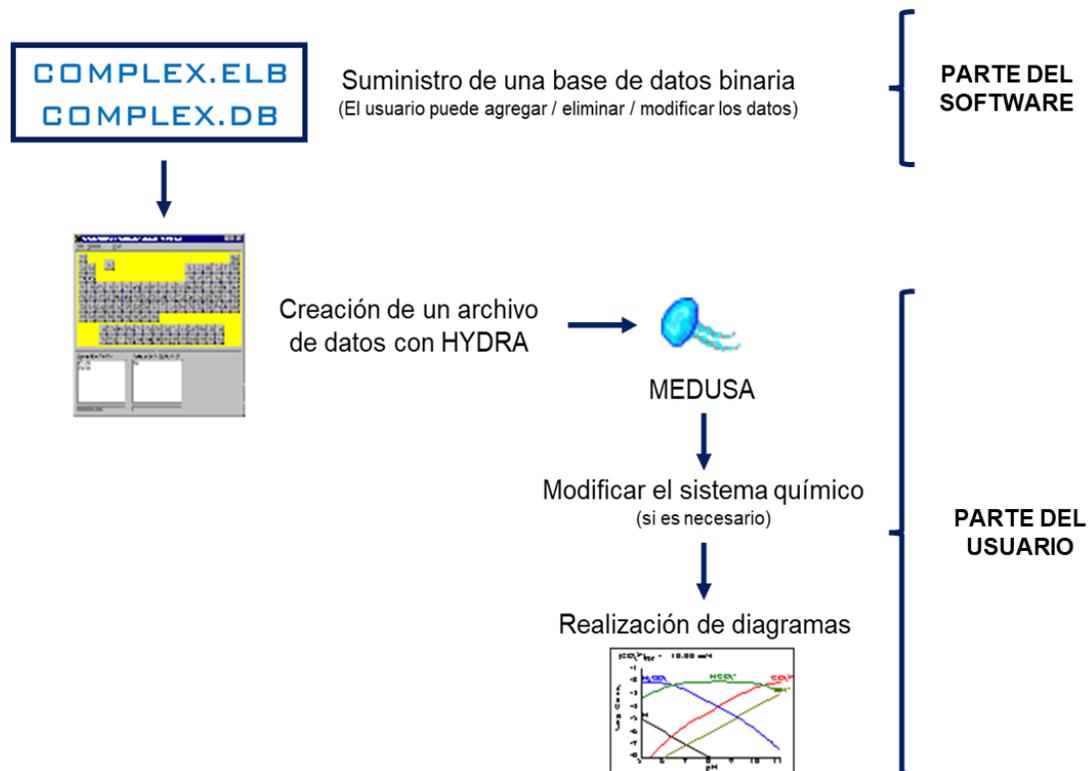


Figura 21: Diagrama de cómo añadir una base de datos a MEDUSA (KTH, 2020).

Cabe señalar, que para crear una nueva base de datos fue indispensable tener dos tipos de archivos:

1. *Un archivo de elementos:*

Tiene información sobre qué componentes deben incluirse en un determinado elemento químico.

Por ejemplo, si el ligando *Tu* se agrega a la base de datos, HYDRA no tiene forma de saber que debe figurar bajo el elemento carbono. Esta información debe ser proporcionada por el usuario.

2. *Un archivo log K:*

Incluye valores de estequiometría y log K para las reacciones del ligando.

3.1.3. *CONSIDERACIONES PARA LA CREACIÓN DE DIAGRAMAS EN MEDUSA*

Para dibujar un diagrama en MEDUSA se requirió lo siguiente:

- Definición del sistema químico.
- Valores de las constantes de equilibrio.
- Coeficientes estequiométricos para las reacciones involucradas en un sistema químico.
- Restricciones sobre las concentraciones totales.

3.1.3.1. DEFINICIÓN DEL SISTEMA QUÍMICO

Se requirió escribir las reacciones en equilibrio de la siguiente manera:

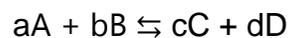
- Solo componentes químicos a la izquierda del símbolo " \rightleftharpoons ", y solo un producto (por ejemplo, un complejo o un sólido) a la derecha del símbolo " \rightleftharpoons ".
- Si se invierte el equilibrio de una reacción química es necesario invertir el signo del valor de la constante de equilibrio.
- Para el software no se requiere añadir todas las reacciones involucradas en la evaluación de un sistema químico.

3.1.3.2. CONSTANTE DE EQUILIBRIO Y COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS

La constante de equilibrio o constante de formación se utilizó para trazar los diagramas de Eh – pH y de distribución de especies. Este dato se puede determinar a partir de:

- Experimentos cinéticos (concentraciones vs tiempo).
- Mediciones de equilibrio ($\Delta G_r^\circ = -zFE^\circ$, fem, espectrometría, entre otros).
- Cálculos termodinámicos ($\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$, o bien, $\Delta G_r^\circ = -2.303RT \log K$).

Este tipo de estimaciones no se realizaron en este trabajo, ya que se empleó una base de datos termodinámicos con respecto a la constante de equilibrio. Por otra parte, la constante de equilibrio se encuentra representada por la letra K y se puede generalizar de la siguiente manera:



Donde a, b, c y d son coeficientes estequiométricos de las especies reactivas A, B, C y D. Para la reacción a una temperatura dada se muestra que K es:

$$K = \frac{[C]^a [D]^b}{[A]^c [B]^d}$$

Finalmente, fue indispensable considerar que la magnitud de este parámetro indica si una reacción es favorable a los productos o a los reactivos:

- $K \geq 1$, el equilibrio se desplazará hacia la derecha y favorecerá a los productos.
- $K \leq 1$, el equilibrio se desplazará hacia la izquierda y favorecerá a los reactivos.

3.1.3.3. RESTRICCIONES SOBRE LAS CONCENTRACIONES TOTALES

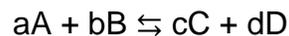
Fue de vital importancia considerar que "K" se definiera en términos de actividades en vez de concentraciones, ya que en un sistema ideal la actividad de una sustancia es la proporción de su concentración (o presión parcial) en relación con un valor estándar, el cual es 1 M (o 1 atm). Este procedimiento elimina las unidades, pero no modifica la magnitud de la concentración o presión parcial, en consecuencia, K no tiene unidades.

Por convención, se aceptó que los sólidos como los líquidos puros tuvieran una actividad igual 1, por ejemplo, el agua, el cobre y hierro elemental; mientras que la actividad de los iones fue de 1×10^{-3} a 1×10^{-6} .

3.1.3.4. Log K A PARTIR DE POTENCIALES ESTÁNDAR

Los equilibrios electroquímicos se estimaron cuantitativamente a través de la ecuación de Nernst, ya que esta ley muestra una relación matemática entre el potencial de celda y la concentración de reactivos y productos de una reacción redox en condiciones que no corresponden al estado estándar.

Por ejemplo, consideremos una reacción del tipo:



A partir de la ecuación:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + 2.303RT \log K^\circ$$

Donde:

$$\Delta G_r = -nFE \text{ y } \Delta G_r^\circ = -nFE^\circ$$

Sustituyendo:

$$-nFE = -nFE^\circ + 2.303RT \log K^\circ$$

Dividiendo toda la ecuación entre $-nF$:

$$E = E^\circ - \frac{2.303RT}{nF} \log(K)$$

Así mismo, el signo de la ecuación se encuentra relacionado de acuerdo con la dirección de cómo transcurre la reacción redox. Si la reacción es un proceso reductivo el signo es negativo y si el proceso es oxidativo el signo es positivo.

Por otra parte, las relaciones entre ΔG° , K y E° permiten establecer la espontaneidad de una reacción redox (Tabla 13):

Tabla 13: Relaciones entre ΔG° , K y E° (Chang, 2017).

ΔG°	K	E°	REACCIÓN EN CONDICIONES ESTÁNDAR
Negativo	> 1	Positivo	Se favorece la formación de productos
0	$= 1$	0	Reacción en equilibrio
Positivo	< 1	Negativo	Se favorece la formación de reactivos

3.1.4. ELECTRODO ESTÁNDAR DE HIDRÓGENO

Chang y Oveby (2017), mencionan que el potencial de electrodo de un metal debe ser medido respecto a un sistema de referencia. El potencial del electrodo de la semirreacción:



Se le asignó el valor de 0.00 V a todas las temperaturas, por lo que se adoptó como un electrodo de referencia que ayuda a estimar el potencial estándar de un metal en específico; a este se le conoce como potencial del electrodo estándar de hidrógeno (SHE).

3.1.5. INTERPRETACIÓN DE LOS DIAGRAMAS $Eh - pH$

La interpretación de los diagramas $Eh - pH$ es un tema expuesto comúnmente en los libros de química analítica o de hidrometalurgia, por lo cual es importante hacer un pequeño resumen de las características de estos diagramas.

El diagrama $Eh - pH$ es una representación gráfica en dos dimensiones donde el eje de las abscisas es ocupado por el pH y el eje de las ordenadas se encuentra representado por el potencial electroquímico vs SHE (Figura 22).

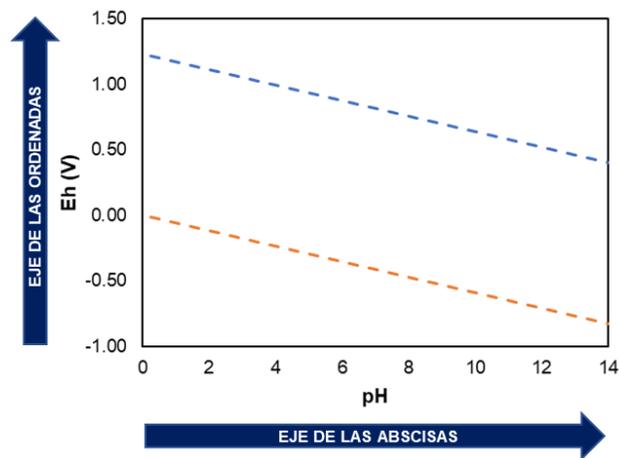


Figura 22: Interpretación de los ejes de un diagrama Eh – pH.

Las líneas achuradas son incluidas en todos los diagramas de Eh – pH. En la Figura 23 se observa que la línea superior representa la reducción de oxígeno disuelto en agua; mientras que la línea inferior se refiere a la reducción del hidrógeno 1+ a hidrógeno gaseoso en medios ácidos; el agua es estable en medio de estas dos líneas.

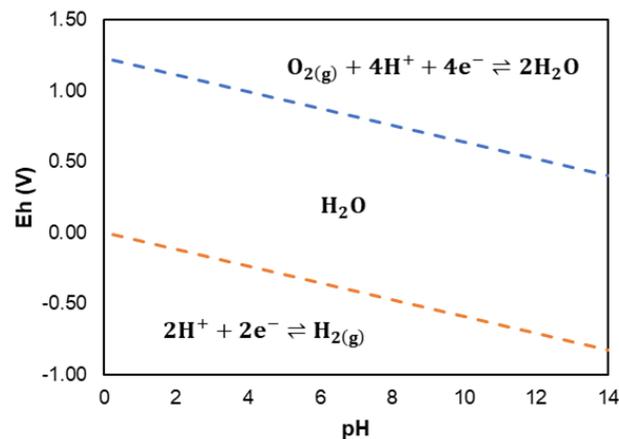


Figura 23: Interpretación del diagrama Eh – pH.

La zona de estabilidad del agua ayuda a predecir qué reacciones óxido – reducción son favorables en medios acuosos y ayuda a explicar las condiciones de operación dentro de un proceso hidrometalúrgico (Figura 24). Otra forma de apreciar un diagrama Eh – pH es de la siguiente manera:

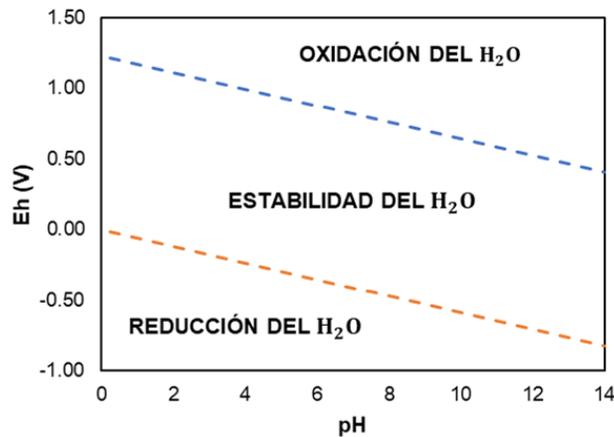


Figura 24: Zonas de estabilidad en un diagrama Eh – pH.

De potencial cero a valores positivos se dan condiciones oxidantes; mientras que de potencial cero a valores negativos se dan ambientes reductores.

El pH es la otra variable que interviene en la interpretación de estos diagramas y que se encuentra estrechamente relacionada con el potencial electroquímico. Las reacciones químicas que muestran un potencial por arriba de cero se pueden describir como agentes oxidantes (flecha roja de la Figura 25); la energía libre de estas reacciones es negativa al tener un potencial positivo. Recordemos que las reacciones con energía libre de Gibbs menor a cero son las que tienden a ocurrir de manera espontánea.

Las reacciones químicas que presenten potenciales negativos se describen como agentes reductores (flecha azul de la Figura 25); la energía libre de estas reacciones es positiva y, por lo tanto, son reacciones que termodinámicamente no son espontáneas. Sin embargo, si en estas reacciones se invierte el potencial cambiaría el signo y la energía libre de Gibbs sería negativa, por lo tanto, se llevaría de manera espontánea.

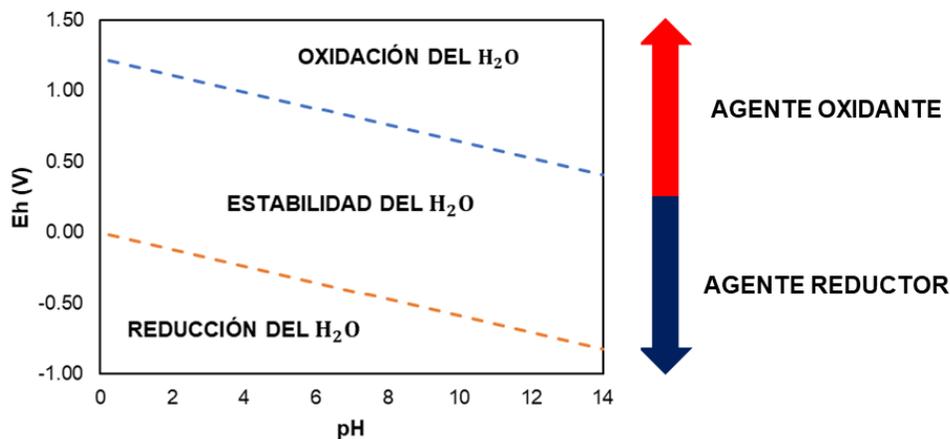


Figura 25: Interpretación del pH en diagramas Eh – pH.

Así mismo, para tener un mayor conocimiento de qué es un agente oxidante y reductor se presenta el siguiente esquema (Figura 26):

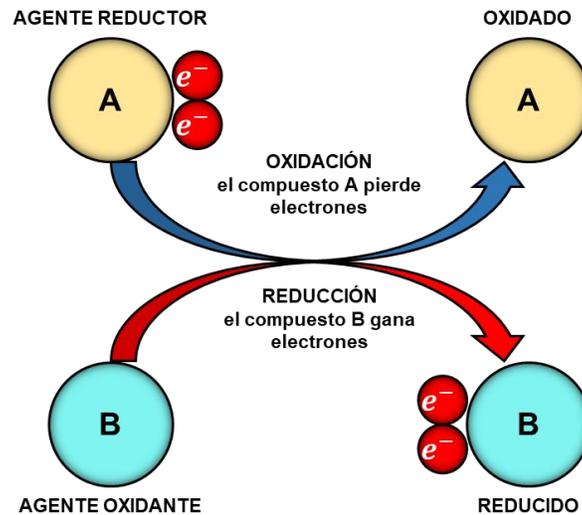


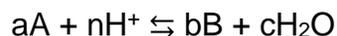
Figura 26: Agente Oxidante y Reductor.

Por último, hay tres tipos de líneas en los diagramas Eh – pH, cada una representa un equilibrio entre dos especies:

- Línea vertical:
Indica una reacción de dependencia solamente del potencial. Se encuentra representada por la siguiente reacción:



- Línea horizontal:
Indica una reacción de dependencia solamente del pH. Se encuentra representada por la siguiente reacción:



- Línea oblicua:
Indica una reacción de dependencia tanto del potencial como del pH.



También se puede observar que estos tres tipos de líneas aparecen representadas con dos tipos de trazado: continuo y discontinuo fino. Si aparecen con un trazado continuo indican un equilibrio entre dos especies sólidas, o bien, entre una especie

sólida y una especie soluble con distintos valores de actividad. Si aparecen con trazado discontinuo indican un equilibrio entre dos especies solubles

3.1.6. *INTERPRETACIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES*
Los diagramas de distribución de especies son útiles en hidrometalurgia, ya que permiten conocer qué especie predomina según el pH del sistema químico que se analice. De esta manera, se puede saber a qué pH se pueden formar especies sólidas o cristalinas, al precipitar o en disolución que especie química es la dominante. Por otra parte, proporciona una representación gráfica y cuantitativa de la distribución de cada una de las especies químicas presentes en un sistema. Esto se puede realizar mediante datos y cálculos termodinámicos. Un ejemplo de un diagrama de distribución de especies es el sistema $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ (Figura 27).

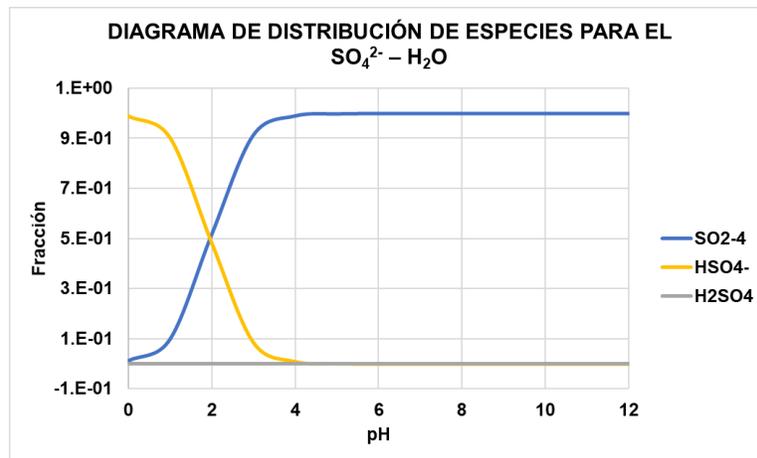


Figura 27: Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Al establecer las reacciones químicas presentes en el sistema Calcopirita – Tiourea – Ácido Sulfúrico y con la implementación de sus valores termodinámicos, se desarrollaron diagramas Eh – pH y de distribución de especies que permitieron establecer zonas de estabilidad de los complejos Cu – Tu dentro de la lixiviación de la calcopirita (CuFeS_2).

4.1. DIAGRAMA Eh – pH DEL SISTEMA H_2SO_4

En la Figura 28 se muestra el diagrama Eh – pH para el sistema H_2SO_4 ; dicha representación gráfica se obtuvo a partir de las reacciones químicas que se muestran en el Anexo I.C.1.

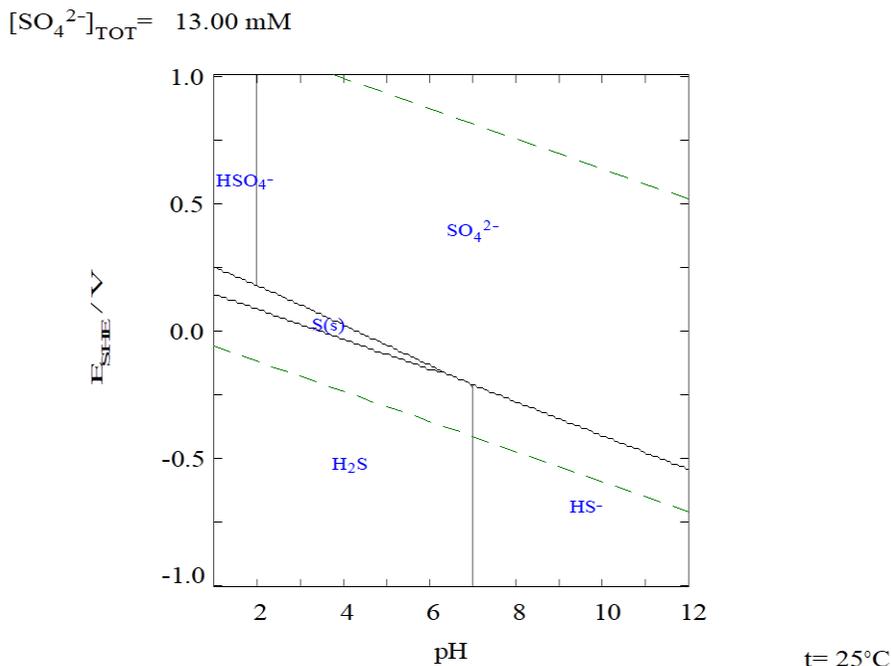


Figura 28: Diagrama Eh – pH del sistema H_2SO_4 – H_2O a 25°C para $13 \times 10^{-3} \text{ M}$ de H_2SO_4 .

Se observa que el azufre elemental es estable solo en ambientes ácidos a partir de un rango de potencial de 0.25 a 0.35 V vs SHE. Mientras que el ion sulfato presenta una zona de estabilidad de pH 1.98 a 14.00, pero el cual se encuentra delimitado por las zonas de estabilidad del ácido sulfhídrico y el ion bisulfuro; estos a su vez predominan en un ambiente ácido y alcalino, respectivamente. En el caso del ácido sulfúrico se presenta a partir de un pH < 1.98 y a un potencial $> 0.198 \text{ V}$ vs SHE.

4.2. DIAGRAMAS Eh – pH DEL SISTEMA H₂SO₄ Y ACOMPAÑANTES Fe, Cu, Pb

- DIAGRAMA DEL SISTEMA Fe – H₂SO₄:

A continuación (Figura 29), se presenta el diagrama Eh – pH del sistema Fe³⁺ – H₂SO₄ – H₂O a 25 °C. Las reacciones químicas que fueron utilizadas para trazar dicho diagrama se pueden apreciar en el Anexo I.C.2.

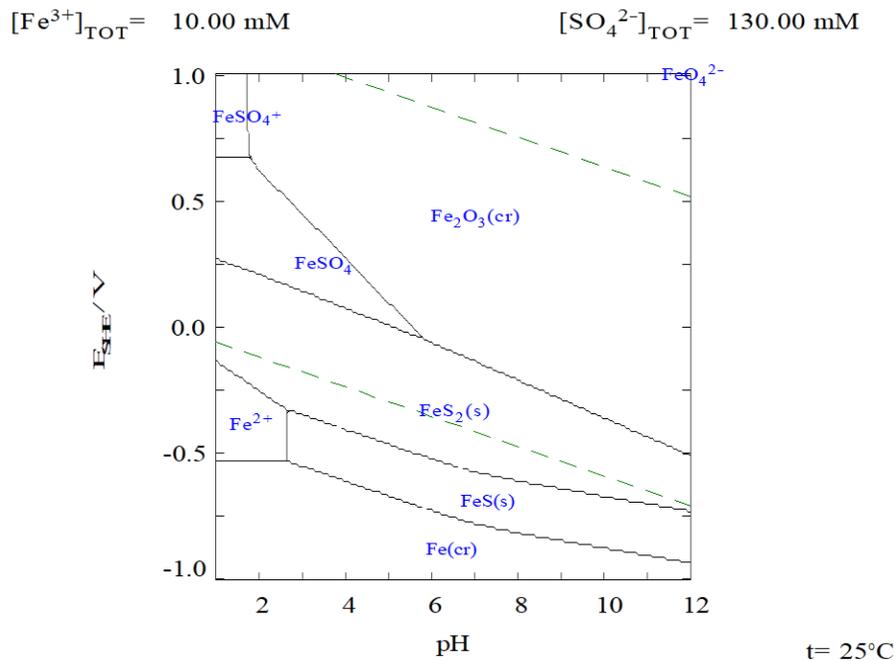


Figura 29: Diagrama Eh – pH del sistema Fe³⁺ – H₂SO₄ – H₂O a 25 °C para 0.13 M de H₂SO₄ y 1x10⁻⁵ uM de Fe³⁺.

En este diagrama Eh – pH se aprecian diversas especies químicas de hierro asociadas al oxígeno y azufre. El hierro elemental se encuentra a lo largo de todo el rango de pH, pero sólo bajo condiciones reductoras (< -0.62 V vs SHE). El hierro 2+ presenta una zona de estabilidad a un pH < 4.57 y a un potencial de -0.62 V a 0.01 V vs SHE. Por otra parte, el óxido de hierro (III) se encuentra mayormente en ambientes oxidativos y a partir de un pH > 2.5, mientras que, el ion ferrato (VII) se presenta en condiciones muy alcalinas y oxidativas.

La disociación del sulfato de hierro (II) se lleva a cabo de manera paulatina hasta llegar a sulfuro de hierro (II), es decir, el proceso va de un ambiente oxidativo a reductor a lo largo de todo el rango de pH.

- DIAGRAMA DEL SISTEMA Cu – H₂SO₄:

Este sistema se realizó bajo condiciones estándar y a través de las reacciones químicas presentes en el Anexo I. En la Figura 30 posible observar que se presentan ciertas zonas de estabilidad de varios minerales oxidados de cobre y cuprita (Cu₂O), tenorita (CuO), antlerita (Cu₃SO₄(OH)₄), brochantita (Cu₄SO₄(OH)₆), y minerales sulfurados simples: calcosina (Cu₂S) y covelina (CuS). Se puede apreciar que los minerales oxidados de cobre, exceptuando la cuprita, necesitan sólo condiciones de pH para lixiviarse mientras que los sulfuros simples necesitan condiciones oxidantes. A valores de pH ácido se requieren potenciales de oxidación < 0.4 V vs SHE para convertir los sulfuros de cobre en cobre soluble. En disoluciones alcalinas o neutras se forman productos de tipo óxidos.

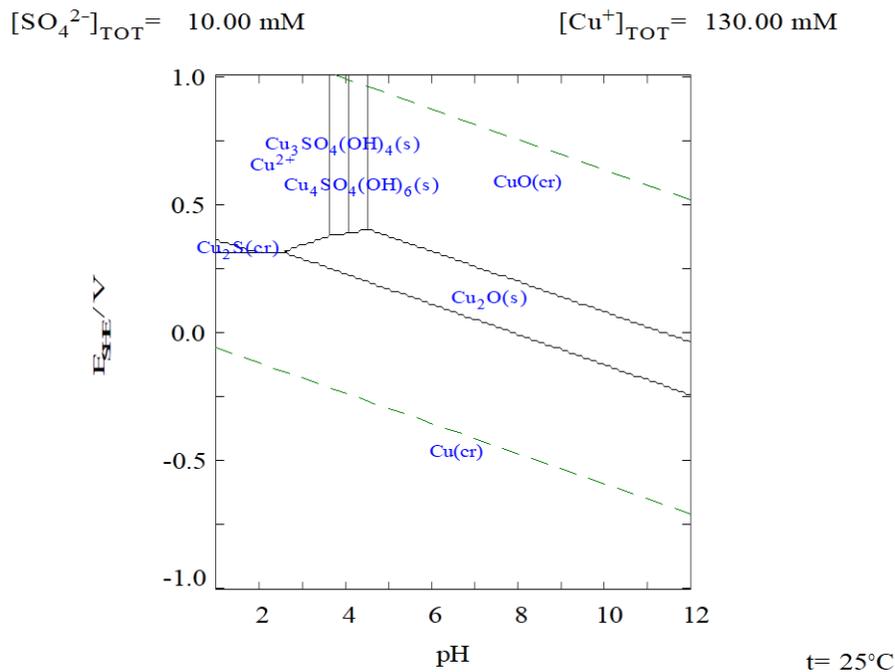


Figura 30: Diagrama Eh – pH del sistema Cu⁺ – H₂SO₄ – H₂O a 25 °C para 1x10⁻² M de H₂SO₄ y 1.3x10⁻⁴ M de Cu⁺.

El proceso hidrometalúrgico de cobre emplea principalmente óxidos para obtener cobre iónico o cobre disuelto, por lo que si se tiene presente la especie sulfatada es más adecuado tratarlo por una vía pirometalúrgica. Sin embargo, con este diagrama se observa que teniendo los rangos de Eh y pH adecuados se puede desempeñar sin algún problema en un proceso hidrometalúrgico para el tratamiento de sulfuros de cobre

- DIAGRAMA DEL SISTEMA Pb – H₂SO₄:

El diagrama Eh pH del sistema Pb – H₂SO₄ en condiciones estándar se presenta en la Figura 31. De acuerdo con esta representación se aprecia que los compuestos químicos de plomo – oxígeno tienen una mayor presencia en ambientes alcalinos y oxidativos, es decir, a un pH > 4.3 y a un potencial > -0.19 V vs SHE. Asimismo, se observa que existe una pequeña área de estabilidad para el óxido de plomo (II) (litargirio), por lo que es indispensable considerar sus parámetros de Eh y pH debido a que es un compuesto inorgánico poco estable para este sistema. Respecto a los sulfuros de plomo se localizan preferentemente en zonas ácidas (pH < 4.3) y oxidativas. En el caso de la galena (PbS) presenta una menor área de estabilidad en comparación a la Anglesita (PbSO₄). Finalmente, se observa que el plomo en estado elemental se localiza en todo el rango de pH, pero en énfasis a una zona de reducción.

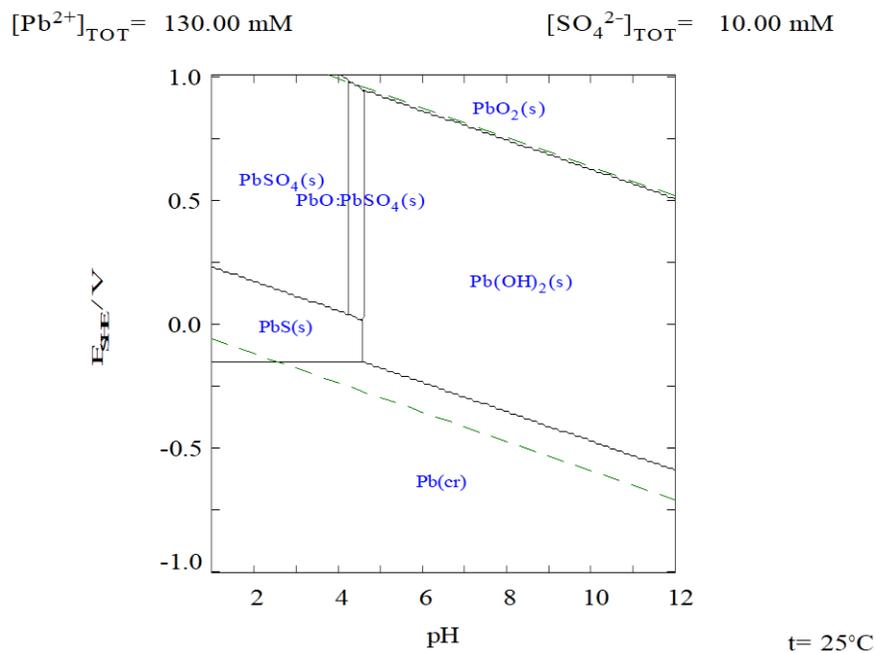


Figura 31: Diagrama Eh – pH del sistema Pb²⁺ – H₂SO₄ – H₂O a 25 °C para 1x10⁻² M de H₂SO₄ y 1.3x10⁻⁴ M de Pb²⁺.

4.3. DIAGRAMA Eh – pH DEL SISTEMA TIOUREA

La Figura 32 presenta el diagrama Eh – pH del sistema Tu – FDS – Agua a 25°C. Las reacciones químicas que se utilizaron para construir dicho diagrama se presentan en el Anexo I. A.1.

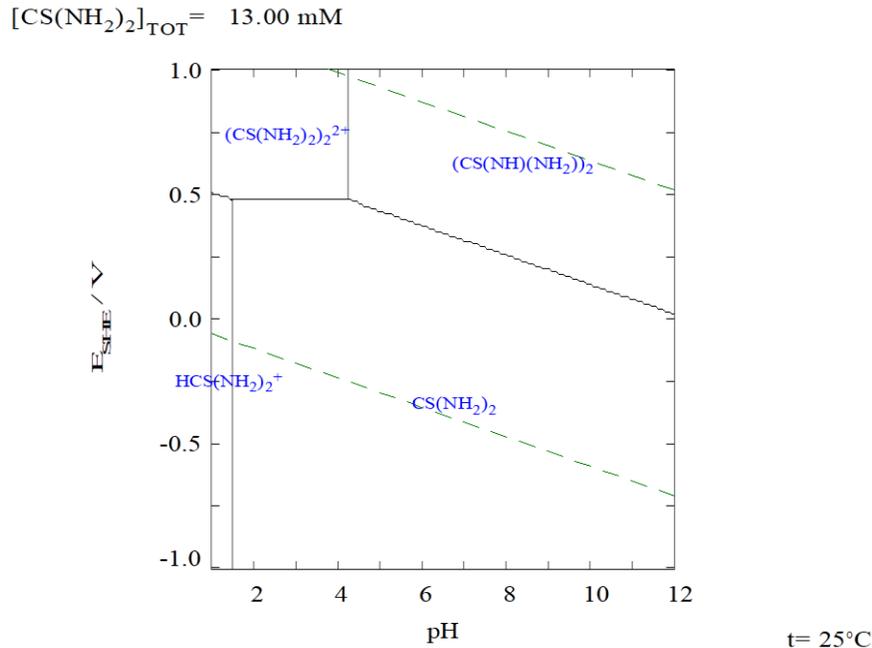


Figura 32: Diagrama Eh – pH del sistema Tu – FDS – H₂O a 25 °C para 1.3×10^{-2} M de Tu.

Esta representación coincide con el diagrama que realizó Calla y Nava (2020). Por lo tanto, se puede apreciar que la *Tu* es un compuesto orgánico que sólo es estable en un rango de pH > 1.5 y a un potencial < 0.45 V vs SHE. En un ambiente ácido predomina la *Tu* protonada a partir de un potencial < 0.64 V vs SHE.

El *FDS* presenta una zona de estabilidad en un ambiente alcalino y oxidativo. En otras palabras, la *Tu* comienza a oxidarse en forma de *FDS* a partir de un pH de 4.22 y un potencial de 0.45 V vs SHE.

4.4. DIAGRAMAS Eh – pH DEL SISTEMA TIOUREA Y ACOMPAÑANTES Fe, Cu, Pb

- Diagrama del sistema Fe – Tu:

Con respecto al diagrama Eh - pH del sistema Fe - Tu - Agua a condiciones estándar, se aprecia que sólo existe una zona de estabilidad con base a las especies químicas que forman el hierro y la *Tu*. Esta zona se encuentra a partir de un pH < 4.2 y entre a un potencial > -0.38 y < 0.5, en otras palabras, se localiza en una zona ácida y oxidativa.

Cabe señalar que esta especie química se puede descomponer en forma de hierro (II), hierro (III) y óxido de hierro (III). Sin embargo, se puede observar que el $\text{Fe}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^{3+}$ tiene una mayor afinidad a transformarse en hierro (II) u óxido de hierro (III).

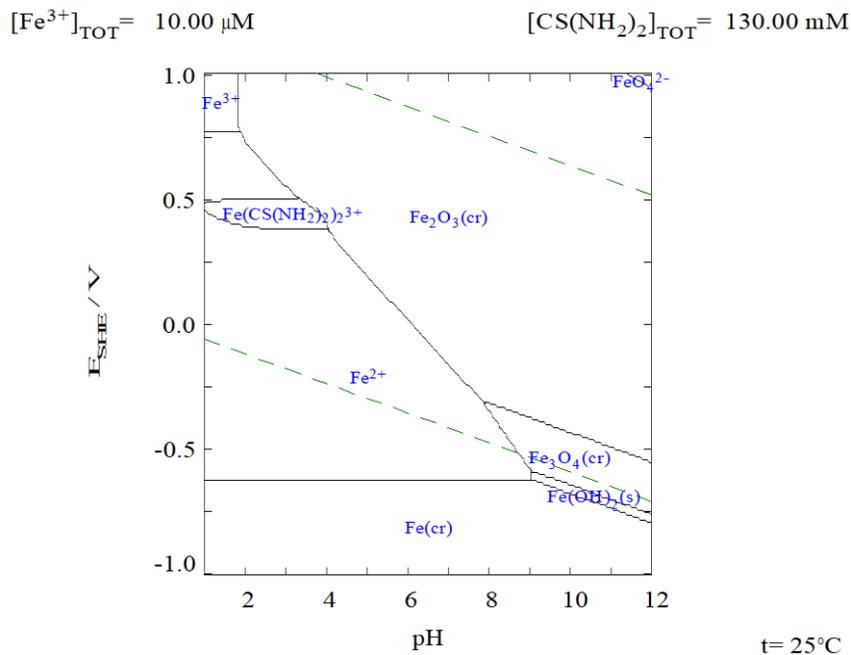


Figura 33: Diagrama Eh – pH del sistema Fe^{3+} – Tu – H_2O a 25°C para $1.3 \times 10^{-2} \text{ M}$ de Tu y $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ de Fe^{3+} .

- DIAGRAMA DEL SISTEMA Cu – Tu:

Para el sistema Cu - Tu - Agua a condiciones estándar (Figura 34), se presentan tres áreas de estabilidad respecto a las especies químicas presentes en el sistema Cu - Tu. La primera zona de estabilidad se caracteriza por presentar al compuesto $\text{Cu}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)^{2-}$, el cual aparentemente no es tan estable debido a que abarca sólo una pequeña área dentro de esta representación. Además, se observa que en un rango de $\text{pH} > 0$ y < 0.42 se crea una pequeña zona que depende del potencial (0.5 V vs SHE), sin embargo, a un $\text{pH} > 0.42$ se presenta una zona que depende tanto del pH y del potencial.

Respecto a la especie $\text{Cu}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)^{3-}$, se tiene un comportamiento semejante que el de la anterior especie solo que a un potencial $> -0.45 \text{ V}$ y $< 0.5 \text{ V vs SHE}$ se presenta una zona que sólo depende del pH. Cuando se llega a un $\text{pH} > 1.2$ y < 0.42 se crea una zona de estabilidad que depende sólo del potencial; también un $\text{pH} > 0.42$ forma una zona que depende tanto del pH y del potencial.

La especie que presenta un mayor rango de estabilidad es el compuesto $\text{Cu}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)^{4-}$, esto se puede corroborar con su respectivo valor $\log K$ (Anexo I). Su zona de estabilidad se encuentra determinada a partir de un $\text{pH} > 1.2$ y aún potencial $> -0.5 \text{ V}$ y $< 0.48 \text{ V vs SHE}$.

Finalmente, se aprecia que dichos compuestos pueden descomponerse fácilmente en cobre elemental, cobre (II) y óxido de cobre (II) a través de modificaciones puntuales en el pH y potencial.

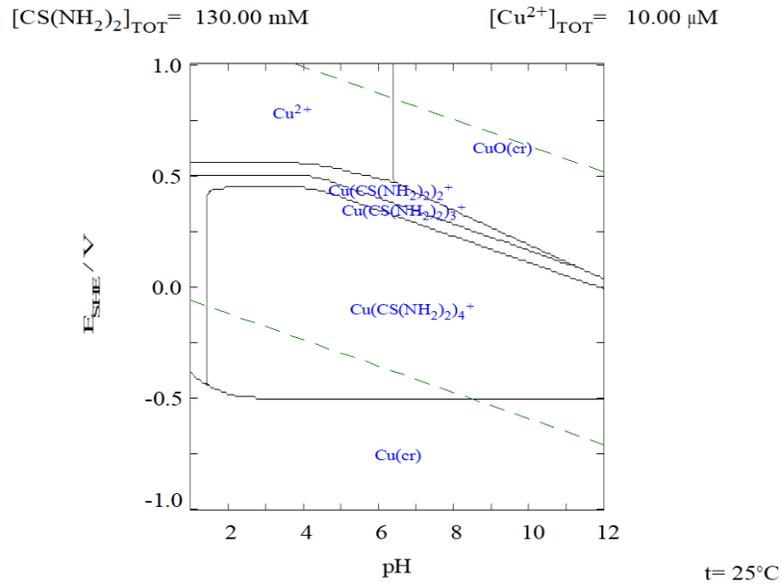


Figura 34: Diagrama Eh – pH del sistema $\text{Cu}^{2+} - \text{Tu} - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C para $1.3 \times 10^{-2} \text{ M}$ de Tu y $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ de Cu^{2+} .

- DIAGRAMA DEL SISTEMA Pb – Tu:

En el caso del sistema Pb - Tu - Agua a condiciones estándar se formularon dos diagramas Eh - pH (Figura 35 y 36), con el objetivo de realizar un análisis adecuado de dicho sistema.

El diagrama que se observa en la Figura 35 se trazó a una concentración de 1.3×10^{-2} de Tu y $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ plomo (II), no se alcanza a percibir alguna zona de estabilidad de los complejos que forma el plomo y la Tu.

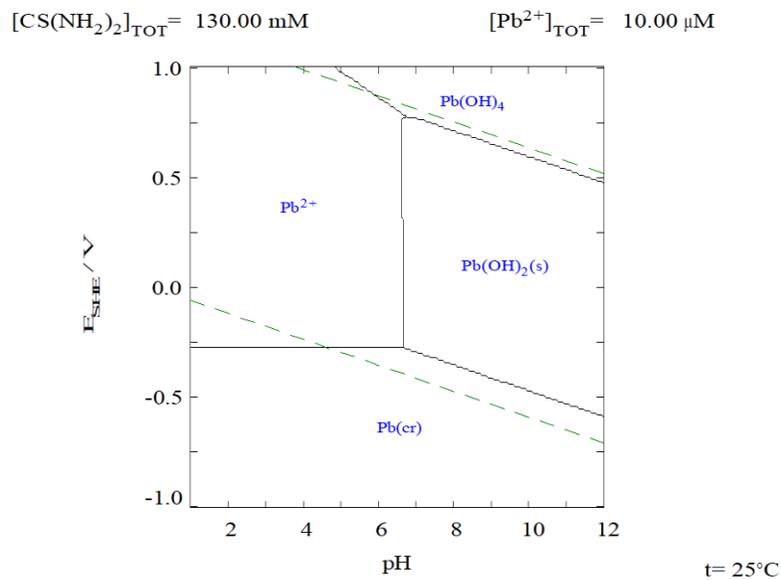


Figura 35: Diagrama Eh – pH del sistema $\text{Pb}^{2+} - \text{Tu} - \text{H}_2\text{O}$ a 25°C para $1.3 \times 10^{-2} \text{ mM}$ de Tu y $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ de Pb^{2+} .

Cuando se aumentó gradualmente la concentración de Tu hasta llegar a 4×10^{-2} M, se presentó una zona de estabilidad cuyo rango de pH va de 3.8 a 6.9 y a un potencial > -0.26 V vs SHE y < 0.38 V vs SHE (Figura 36). El compuesto de esta zona se puede descomponer en forma de plomo (II), hidróxido de plomo (II) y plomo elemental; la descomposición del $Pb(CS(NH_2)_2)_4^{2+}$ en forma de los anteriores complejos depende de las condiciones óxido - reducción y del potencial que se maneje en dicho sistema.

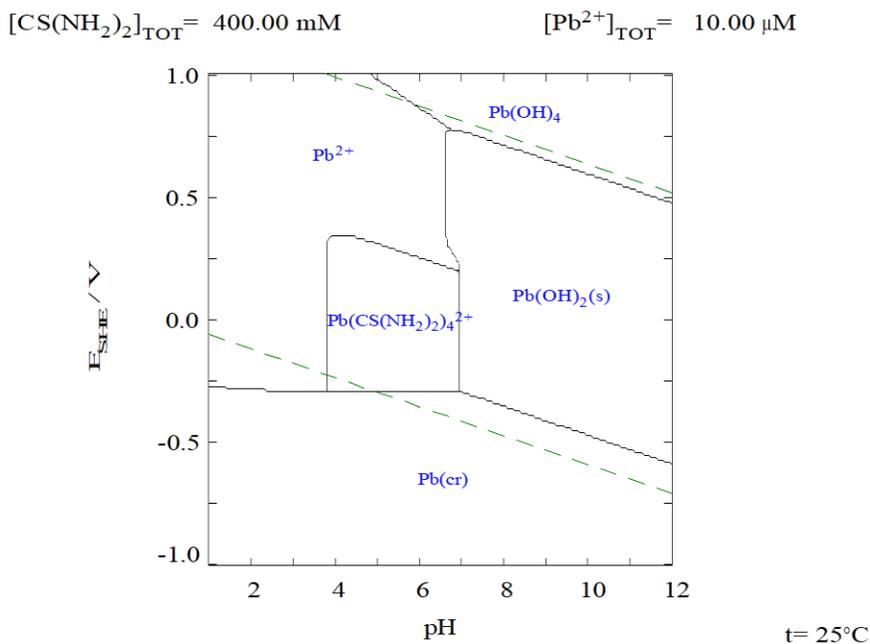


Figura 36: Diagrama Eh – pH del sistema $Pb^{2+} - Tu - H_2O$ a $25^\circ C$ para 4×10^{-2} M de Tu y 1×10^{-5} M de Pb^{2+} .

4.5. DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES DEL SISTEMA H_2SO_4

El diagrama de distribución de especies para el sistema $H_2SO_4 - H_2O$ a condiciones estándar se aprecia en la Figura 37. Este diagrama se trazó respecto a 0.5 V vs SHE, ya que se aprecian de mejor manera las condiciones químicas que actúan en dicho sistema químico.

En este diagrama se aprecia que a un $pH < 2$ predomina el ácido sulfúrico H_2SO_4 y el ion bisulfato (HSO_4^-); mientras que a un $pH > 2$ guarda mayor estabilidad el ion sulfato (SO_4^{2-}). Por otra parte, el H_2SO_4 requiere de condiciones bastante ácidas en comparación con el ion HSO_4^- , además, se observa que a un $pH > 1$ no se presenta en la solución.

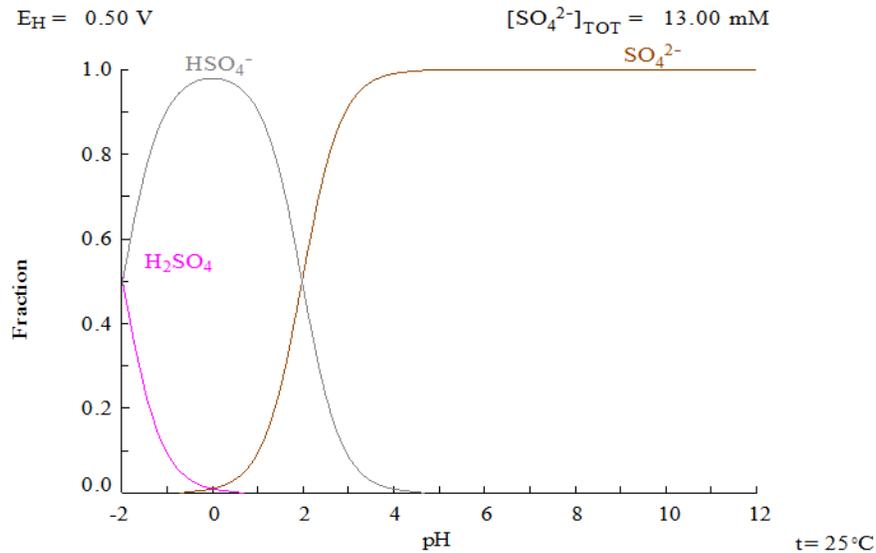


Figura 37: Diagrama de distribución de especies para el sistema $H_2SO_4 - H_2O$ para 1.3×10^{-2} M de SO_4^{2-} a $25^\circ C$ y 0.5 V vs SHE.

4.6. DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES DEL SISTEMA H_2SO_4 Y ACOMPAÑANTES Fe, Cu, Pb

- Diagrama del sistema Fe – H_2SO_4 :

El diagrama de distribución de especies para el sistema Hierro - Ácido sulfúrico a condiciones estándar, se creó a partir de dos mediciones de pH, ya que, buscó analizar con mayor detenimiento los complejos hierro - azufre.

El primer diagrama que se realizó fue a un pH = 2, en el cual se observa que la especie con mayor presencia es el sulfato de hierro (II) debido que tiene una zona de predominancia de 0.2 a 0.63 V vs SHE. La siguiente especie con mayor distribución es la pirita la cual tiende a desarrollarse en un potencial < 0.2 V vs SHE. Así mismo, existe otros complejos menores hierro - azufre, como p. ej., $Fe(SO_4)_2^-$, $FeSO_4^+$ y $FeHSO_4^+$, los cuales no tienen un alcance significativo. Por otra parte, cuando el potencial es > 0.63 V vs SHE se presenta la especie mineralógica hematita (Fe_2O_3) la cual se forma a través de la disociación del sulfato de hierro (II) (Figura 38).

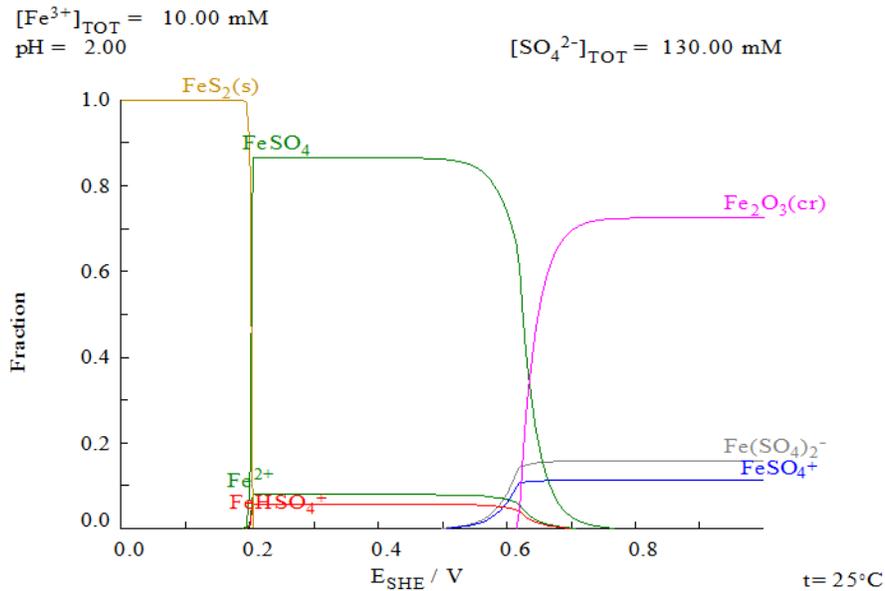


Figura 38: Diagrama de distribución de especies para el sistema Fe – H₂SO₄ para 0.13 M de SO₄²⁻ y 1x10⁻² M de Fe³⁺ a 25°C y pH = 2.

El siguiente diagrama (Figura 39) se diseñó con base a un pH = 4. En este caso se observó una reducción en las zonas de estabilidad de las especies predominantes respecto a las del diagrama pH = 2, en cambio, la hematita (Fe₂O₃) incremento considerablemente su estabilidad a partir de un potencial > 0.3 V vs SHE.

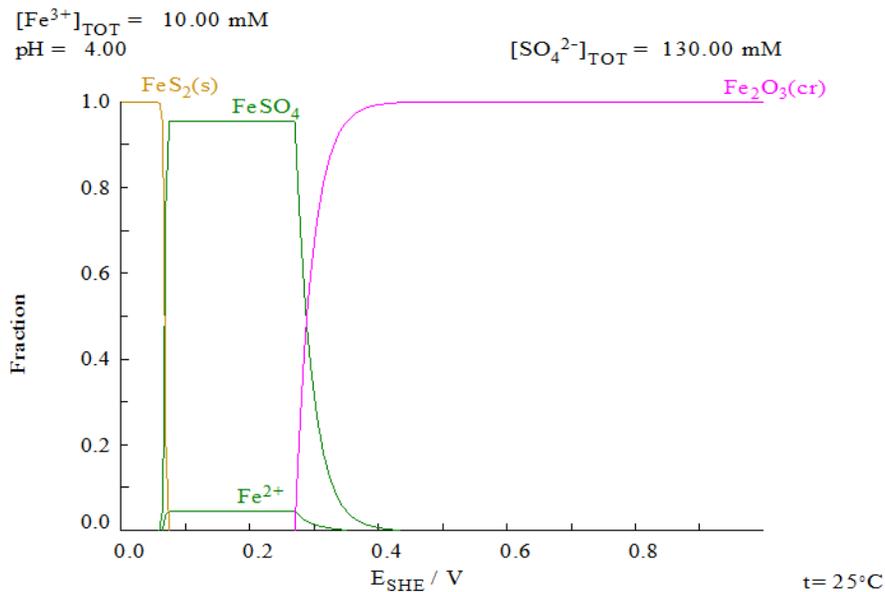


Figura 39: Diagrama de distribución de especies para el sistema Fe – H₂SO₄ para 0.13 M de SO₄²⁻ y 1x10⁻² M de Fe³⁺ a 25°C y pH = 4.

- DIAGRAMA DEL SISTEMA Cu – H₂SO₄:

La distribución de especies del sistema Cu – H₂SO₄ a condiciones estándar se muestra en la Figura 40. Este diagrama se realizó a un potencial de 0.4 V vs SHE, ya que, en el diagrama Eh - pH del respectivo sistema se aprecia de mejor manera las especies Cu – S.

En el sistema se aprecia que la concentración de los iones Cu (2+) juega un papel importante en la aparición de los complejos Cu – S. Sin embargo, la zona de estabilidad de estos compuestos es menor en comparación los complejos Cu – O.

Las especies Cu – S que mayormente se presentan en el diagrama son la calcosina (Cu₂S), calcantita (CuSO₄) y brochantita (Cu₄SO₄(OH)₆); éstas especies aparecen conforme al rango de pH, por lo tanto, la calcosina y calcantita se desarrollan en un ambiente ácido, mientras que, la brochantita tiende a formarse fácilmente a un pH alcalino. En este pH también se presenta otro sulfato hidroxilado de cobre que es la antlerita (Cu₃SO₄(OH)₄), cuya presencia no tiene mayor relevancia.

Respecto a las especies cobre - óxido se presenta la tenorita (CuO) y cuprita (Cu₂O), el complejo que tiene una zona de estabilidad es la tenorita debido a que se presenta a partir de un pH > 4.6.

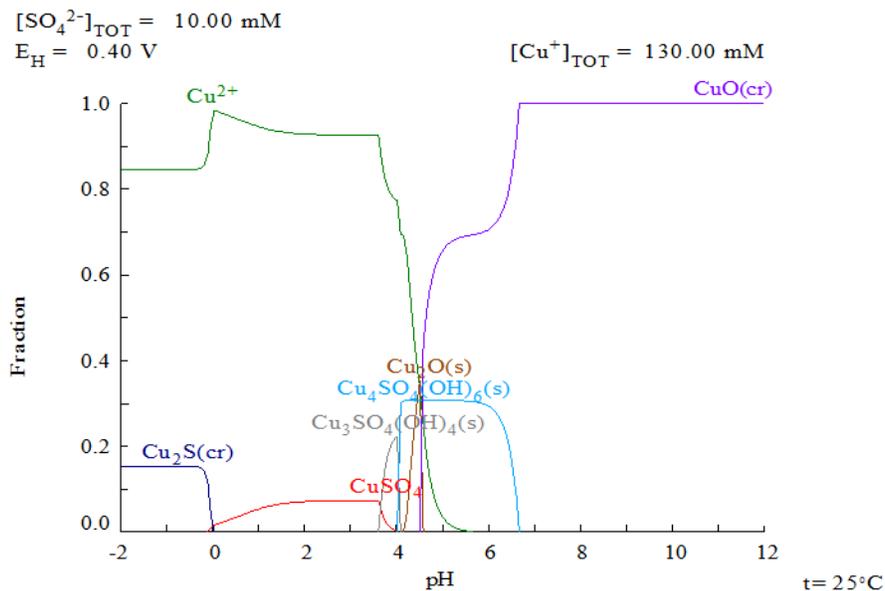


Figura 40: Diagrama de distribución de especies para el sistema Cu – H₂SO₄ para 1x10⁻² M de SO₄²⁻ y 0.13 M de Cu⁺ a 25°C y 0.4 V vs SHE.

- DIAGRAMA DEL SISTEMA Pb – H₂SO₄:

El sistema Pb – H₂SO₄ se muestra en el siguiente diagrama de distribución de especies a condición estándar. El diagrama se desarrolló a un potencial de 0.20 V vs SHE debido a que en esta magnitud se aprecian de mejor manera las especies Pb – S.

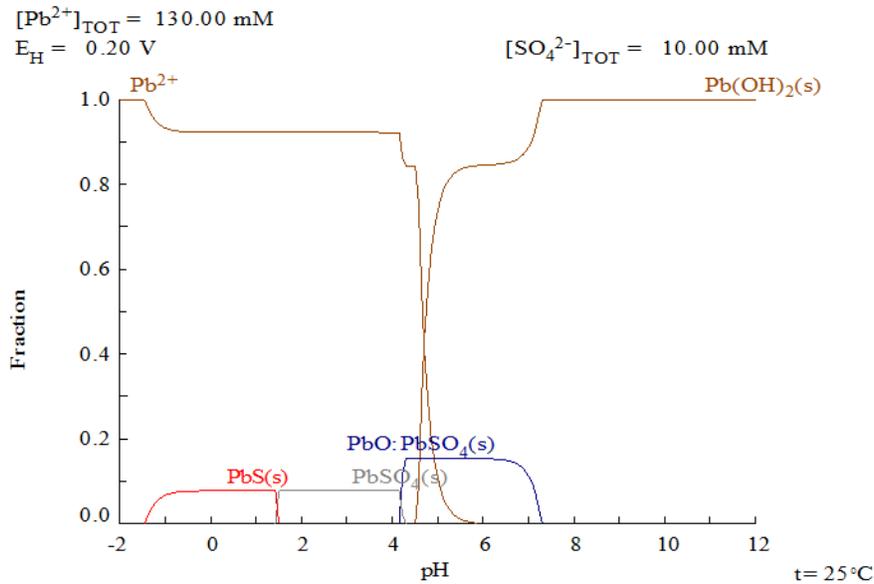


Figura 41: Diagrama de distribución de especies para el sistema Pb – H₂SO₄ para 1x10⁻² M de SO₄²⁻ y 0.13 M de Pb²⁺ a 25°C y 0.2 V vs SHE.

En la Figura 41, se observa que la concentración de iones plomo (2+) es importante para la formación de complejos Pb – S, ya que se aprecian algunas especies como la galena (PbS) y anglesita (PbSO₄); es importante señalar, que la galena muestra una zona de estabilidad a un pH ácido, mientras que la anglesita existe preferentemente a un pH alcalino. Por otra parte, se presenta el compuesto químico hidróxido de plomo (II), el cual tiene una zona de estabilidad a partir de un pH > 4.8; esta especie química tiene mayor predominancia sobre las demás.

4.7. DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES DEL SISTEMA TIOUREA

El diagrama de distribución de especies para el sistema Tu – H₂O a condiciones estándar se presenta en la Figura 42. Esta representación se realizó a un potencial de 0.3 V vs SHE debido a que en este potencial se observa claramente la oxidación de la *Tu* a *FDS*.

En este diagrama se presentan tres especies químicas, en donde la *Tu* tiene una predominancia a partir de un pH de 1.5 a 6.8; en disoluciones ácidas la especie de mayor estabilidad es la *Tu* protonada (HCS(NH₂)₂⁺) y en soluciones alcalinas la especie de estabilidad es el *FDS* (CS(NH)(NH₂)₂).

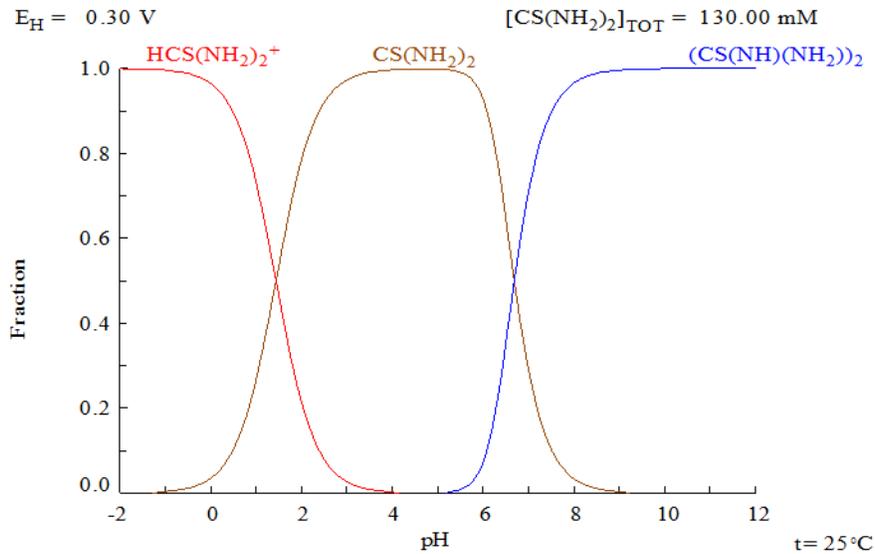


Figura 42: Diagrama de distribución de especies para el sistema Tu – H₂O para 0.13 M de Tu a 25°C y 0.3 V vs SHE.

4.8. DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES DEL SISTEMA TIOUREA Y LAS ESPECIES Fe, Cu, Pb

- Diagrama del sistema Fe – Tu.

El diagrama de distribución de especies para el sistema Fe - Tu a condiciones estándar se muestra en la Figura 43. Esta representación se trazó a un potencial de 0.4 V vs SHE debido a que se pretende estudiar el sistema a este valor de potencial con respecto a pH del sistema.

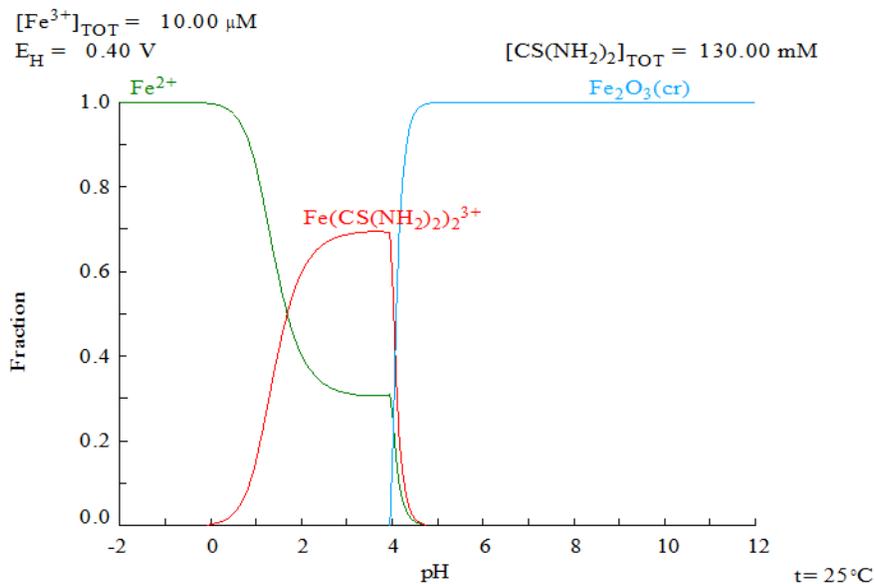


Figura 43: Diagrama de distribución de especies para el sistema Fe – Tu para 0.13 M de Tu y 10×10^{-5} M de Fe³⁺ a 25°C y 0.4 V vs SHE.

En este sistema se observa claramente que a partir de una determinada concentración de iones Fe (2+) y un cambio en el pH, se forman gradualmente los complejos Fe - Tu. El complejo que en mayor medida se forma es el compuesto $\text{Fe}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^{3+}$, cuya zona de estabilidad se localiza a un $\text{pH} > 0$ y $\text{pH} < 4.4$. Otra especie presente es la hematita (Fe_2O_3), cuya aparición se da a partir de un $\text{pH} > 4$, por lo que su zona de estabilidad se encuentra a un pH alcalino.

- DIAGRAMA DEL SISTEMA Cu – Tu:

El siguiente diagrama de distribución de especies (Figura 44) corresponde al sistema Cu – Tu a condiciones estándar y a un potencial igual a 0.4 V vs SHE; en este potencial es posible apreciar todos los complejos Cu – Tu que se forman en dicho sistema químico.

Los complejos Cu – Tu se desarrollan a lo largo de casi todo el rango de pH, ya que, tiene una predominancia a partir de un $\text{pH} > -3.6$ hasta $\text{pH} < 8$. Entre los complejos que se desarrollan son $\text{Cu}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^-$, $\text{Cu}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_3^-$ y $\text{Cu}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_4^-$; se observa claramente que al ir de un pH ácido a alcalino se requieren más moléculas de Tu.

De acuerdo con las especies $\text{Cu}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^-$ y $\text{Cu}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_3^-$ muestran un comportamiento semejante, ya que presentan dos cantidades de máxima concentración a pH ácido y alcalino; caso contrario ocurre con la especie $\text{Cu}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_4^-$ debido a que en ese rango de pH muestra una zona de estabilidad. Respecto, a $\text{pH} > 8$ se presentan los iones cobre (2+) en forma de tenorita (CuO).

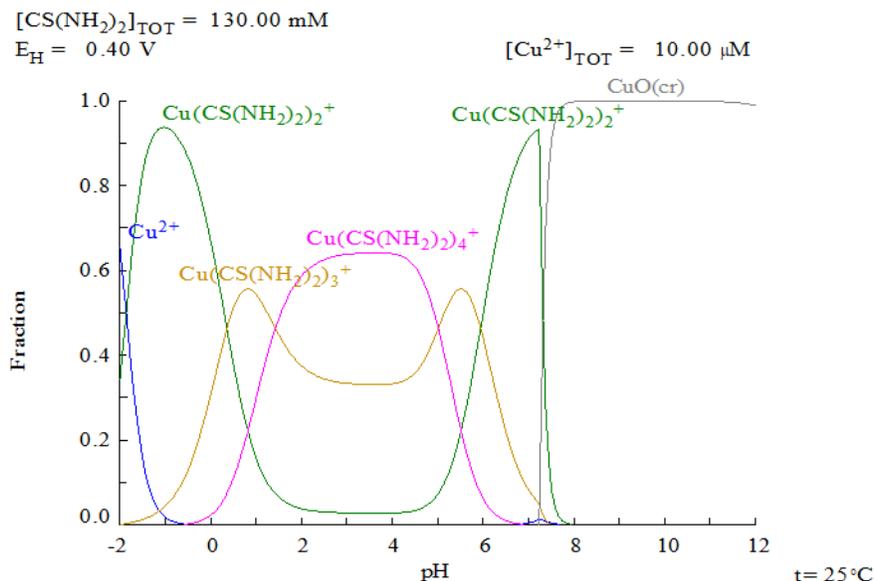


Figura 44: Diagrama de distribución de especies para el sistema Cu – Tu para 0.13 M de Tu y 1×10^{-5} M de Cu^{2+} a 25°C y 0.4 V vs SHE.

- DIAGRAMA DEL SISTEMA Pb – Tu:

El diagrama de distribución de especies a condición estándar para el sistema Pb – Tu se muestra en la Figura 45 y 46. El análisis del presente sistema se realizó a través de dos mediciones de potencial.

El primer diagrama (Figura 45) se realizó a un potencial de - 0.25 V vs SHE, en el cual se observó que la mayor parte de las especies Pb – Tu presentan una curvatura semejante entre un pH > 0 y pH < 8; el compuesto $\text{Pb}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^{2+}$ tiene una mayor zona de estabilidad en comparación a las demás especies químicas. Sin embargo, estos complejos químicos no tienen un mayor impacto sobre el diagrama, ya que, son especies que solo se encuentran a partir de una fracción de concentración < 0.21.

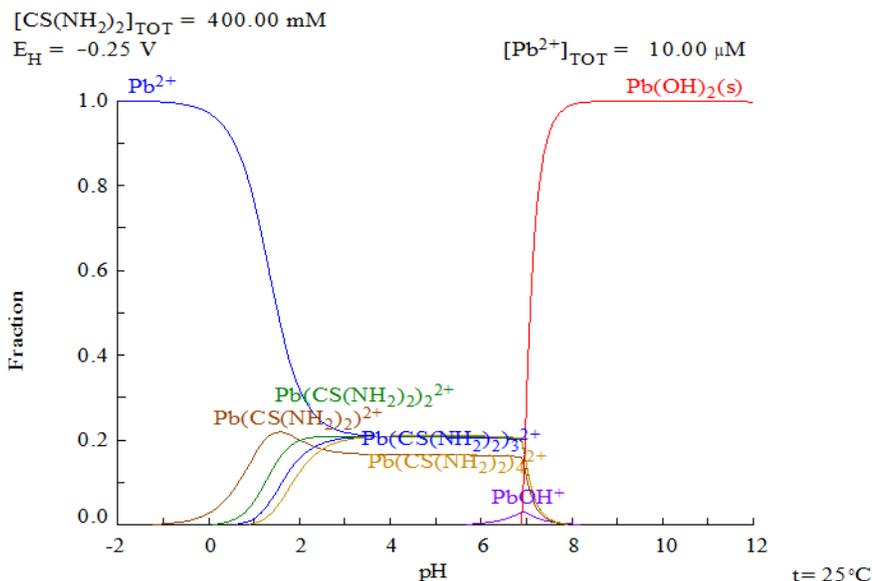


Figura 45: Diagrama de distribución de especies para el sistema Pb – Tu para 0.4 mM de Tu y $10 \times 10^{-5} \text{ M}$ de Pb^{2+} a 25°C y - 0.25 V vs SHE.

El diagrama que se muestra en el Figura 46 se realizó a 0.25 V vs SHE, no obstante, el patrón de curvatura de las especies Pb – Tu no tuvo una modificación significativa, con la excepción del complejo $\text{Pb}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_3^{2+}$ debido que este logró estar presente hasta una fracción de concentración < 0.25. En ambos diagramas se aprecia que la concentración de iones $\text{Pb}(2+)$ predomina hasta un pH < 8, mientras que el hidróxido de plomo (II) está presente a un pH > 8.

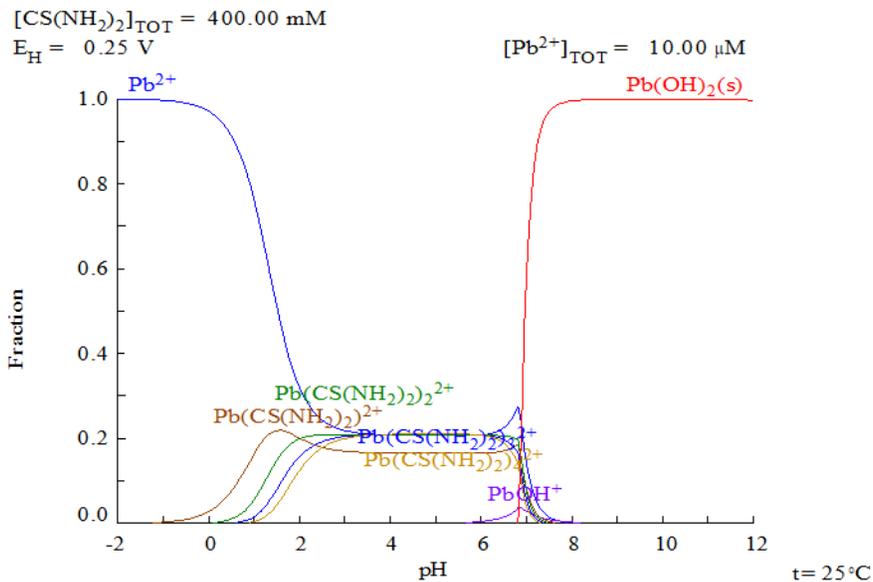


Figura 46: Diagrama de distribución de especies para el sistema Pb – Tu para 0.4 M de Tu y 1×10^{-5} M de Pb^{2+} a $25^{\circ}C$ y 0.25 V vs SHE.

4.9. DIAGRAMA Eh – pH DEL SISTEMA $CuFeS_2 - H_2SO_4$

En el siguiente diagrama Eh – pH a condiciones estándar (Figura 47) se muestra la aplicación en la lixiviación de sulfuros de cobre mediante la adición de ácido sulfúrico. Es posible observar la presencia de sulfuros simples como la covelina (CuS) y calcosina (Cu_2S), que se encuentran descritos por una zona de estabilidad que depende tanto del potencial como del pH; estos sulfuros se encuentran entre un $pH > 0$ y < 10 , cuyo rango de potencial de aplicación se encuentra > 0 V y < 0.26 vs SHE. Así mismo, se aprecian sulfuros dobles como la calcopirita ($CuFeS_2$), cuya zona de estabilidad es la que mayormente se encuentra plasmada en el diagrama, su zona de estabilidad se localiza en casi todo el rango de pH, pero el potencial solo se encuentra entre -0.7 V y 0.8 V vs SHE.

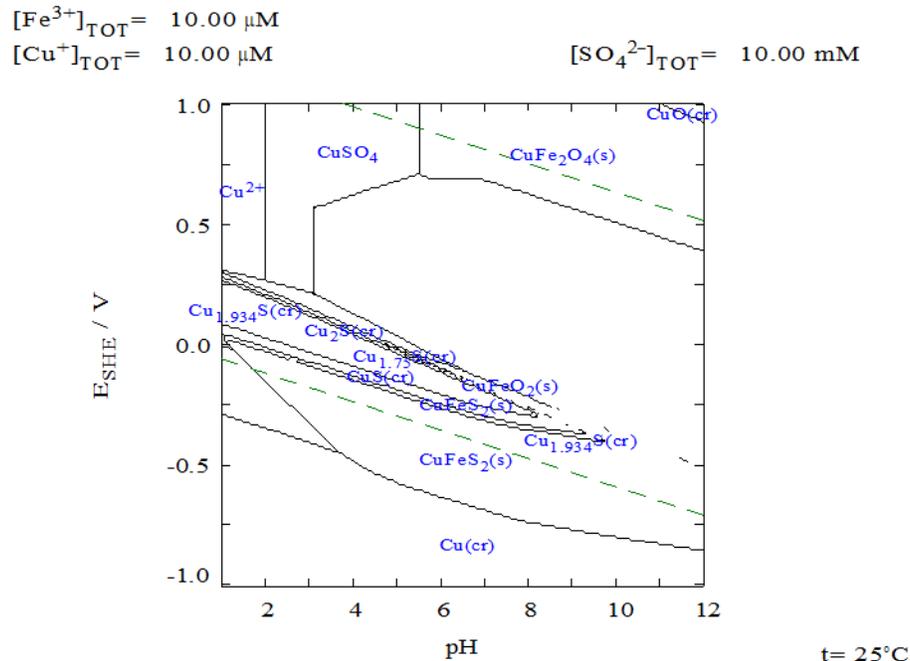


Figura 47: Diagrama Eh – pH del sistema $\text{CuFeS}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$ a 25°C para $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ de H_2SO_4 , $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ de Fe^{3+} y $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ de Cu^+ .

Por otro lado, se aprecian óxidos de cobre simples como la tenorita (CuO) la cual se encuentra a pH alcalino y a un potencial $> 1 \text{ V}$ vs SHE. En el caso del óxido de cobre - hierro mayormente se encuentra a partir de un pH > 5.3 y a un potencial $> 0.42 \text{ V}$ vs SHE, lo interesante de esta especie es que a partir de un pH > 7.2 depende tanto del potencial como del pH. Así mismo, se observa la presencia del sulfato de cobre(II) cuya área de estabilidad se encuentra delimitada por el ion cobre ($2+$), óxido de cobre - hierro, la pirita y una parte fraccionada de calcosina.

4.10. DIAGRAMA DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES DEL SISTEMA $\text{CuFeS}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$

La Figura 48 muestra el diagrama de distribución de especies del sistema $\text{CuFeS}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$ a condiciones estándar y a diferentes valores de pH; el rango de pH que se consideró fue de 1, 3, 6, 9 y 12 con el objetivo de analizar adecuadamente las especies químicas que se presentan en dicho sistema. Las observaciones que se realizaron fueron las siguientes:

- Valor de pH 1 a 3 solo se presentan complejos Cu – S. Además, las especies químicas Cu^{2+} y CuSO_4 invierten su fracción de concentración de 0.82 a 0.35 y de 0.18 a 0.65, respectivamente.
- Valor de pH 3 a 6 la concentración del CuSO_4 continúa prevaleciendo respecto al Cu^{2+} , sin embargo, se presentan otras especies químicas como

CuFeO_2 y CuFe_2O_4 las cuales se convierten en los compuestos con mayor fracción de concentración en el sistema.

- Valor de pH 6 a 9 solo se presentan complejos Cu – O. El CuFeO_2 disminuye su concentración a causa de formación del CuO .
- Valor pH 9 a 12 el CuO es la especie química con mayor presencia en el sistema.

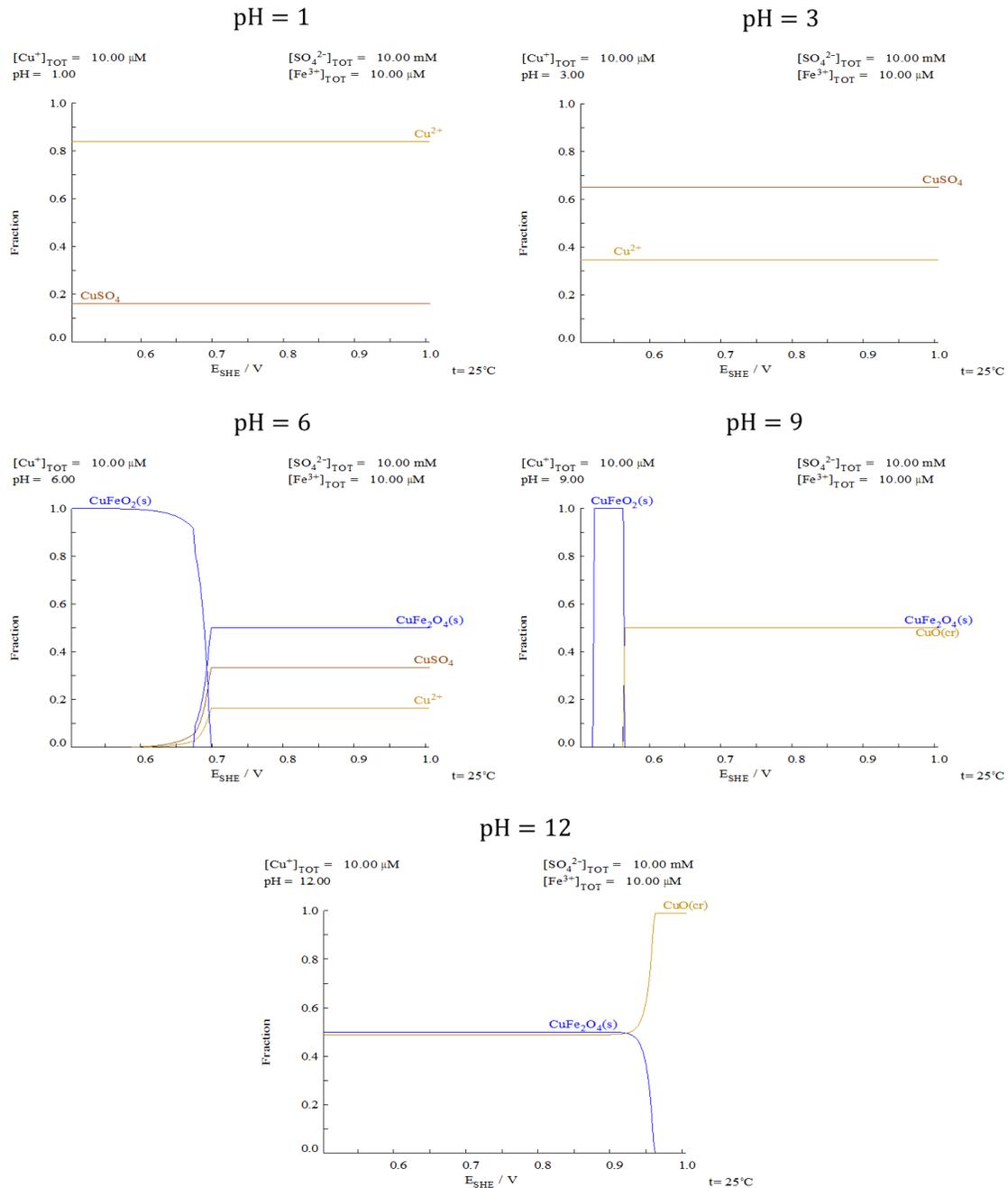


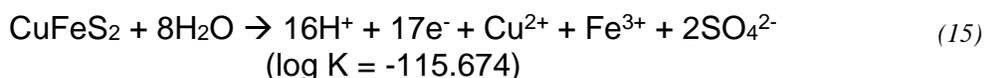
Figura 48: Diagrama de distribución de especies para el sistema $\text{CuFeS}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$ para $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ de SO_4^{2-} , $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ de Fe^{3+} y $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ de Cu^+ a 25°C .

4.11. DIAGRAMA Eh – pH DEL SISTEMA CuFeS₂ – Tu

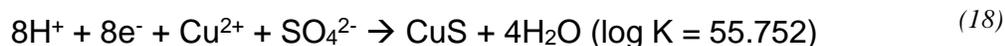
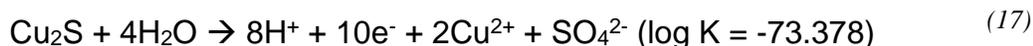
El siguiente diagrama Eh - pH a condiciones estándar muestra la posibilidad de la lixiviación de la calcopirita por medio de la adición de *Tu* (Figura 49). Este sistema guarda cierta semejanza con respecto al diagrama Eh - pH del sistema CuFeS₂ – H₂SO₄, debido a que en ambos casos se presentan casi las mismas especies químicas. Sin embargo, en esta nueva representación aparece una zona de estabilidad del complejo Cu(CS(NH₂)₂)₂²⁺; dicha especie está gobernada tanto por el potencial como el pH. La zona de aplicación del complejo Cu - Tu va de un pH > 0 y < 6.4, y de un potencial > 0.21 V y < 0.59 V vs SHE.

Otro punto por tratar es que la calcopirita puede formar complejos Cu - Tu a través del siguiente mecanismo:

1. Disociación de Calcopirita a Calcosina:



2. Disociación de Calcosina a Covelina:



3. Formación del complejo Cu – Tu a través de la covelina:



Las reacciones involucradas para la formación del complejo Cu(CS(NH₂)₂)₂²⁺ se desarrollan preferentemente a pH ácido y a partir de un potencial > 0.15 V y < 0.59 V vs SHE; estas reacciones químicas están contrarrestadas con sus respectivos iones y contraiones.

- Valor de pH 9 a 12 se mantiene la misma distribución de especies, ya que no se presenta un cambio significativo.

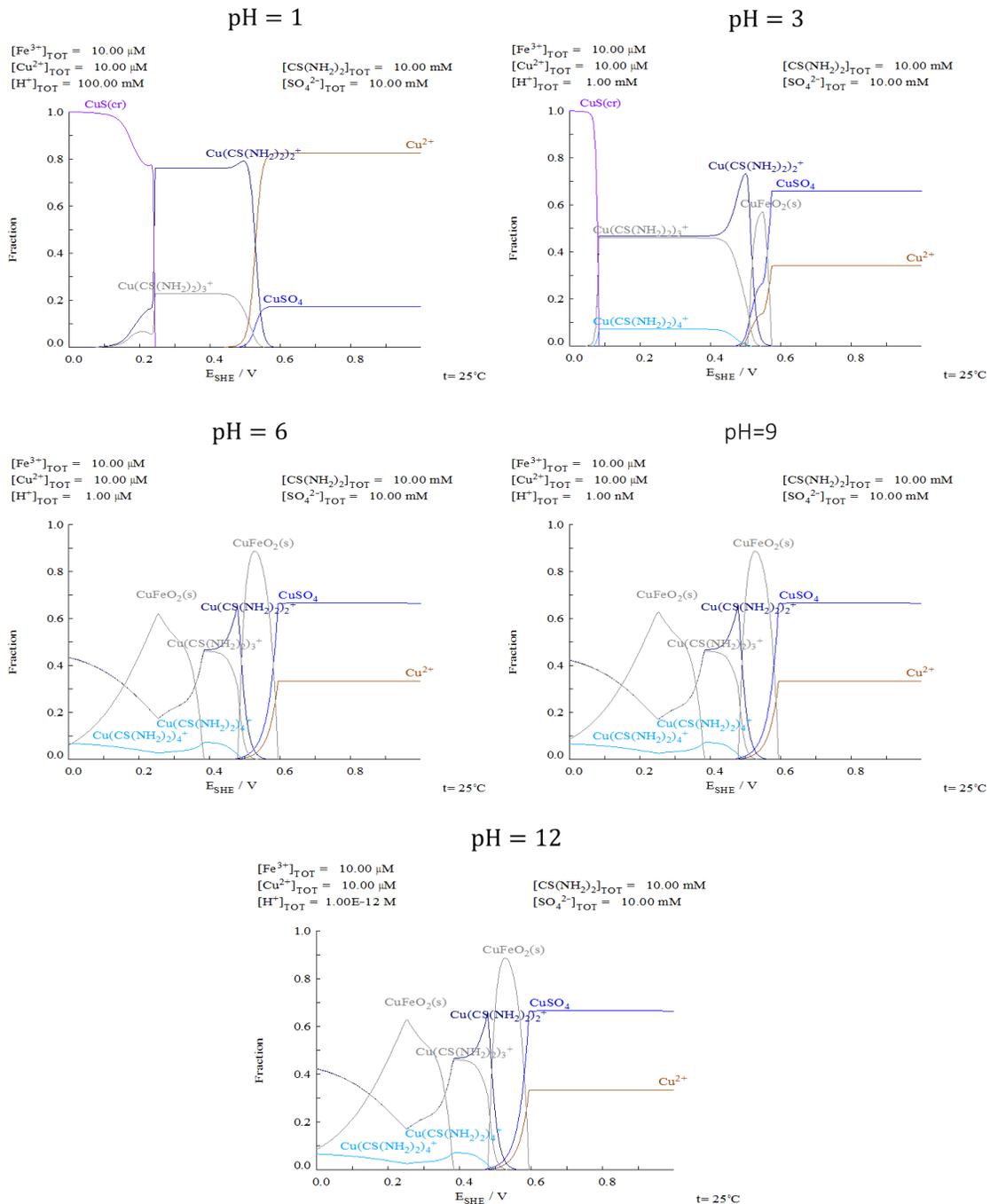


Figura 50: Diagrama de distribución de especies para el sistema $CuFeS_2 - Tu$ para $1 \times 10^{-2} M$ de Tu , $1 \times 10^{-2} M$ de SO_4^{2-} , $1 \times 10^{-5} M$ de Fe^{3+} y $1 \times 10^{-5} M$ de Cu^+ a $25^\circ C$.

CONCLUSIONES

Uno de los objetivos de esta tesis fue establecer las reacciones químicas presentes en el sistema $\text{CuFeS}_2 - \text{Tu}$ debido a que se buscó la aplicación de los softwares NITS 46® y MEDUSA® para realizar diagramas Eh – pH y de distribución de especies que permitieran analizar las condiciones químicas sobre las cuales conviene lixiviar sulfuros de cobre.

Dentro del desarrollo de esta tesis se consideró como sulfuro de cobre al mineral de calcopirita debido a que en proporción a las demás especies mineralógicas de cobre es por abundancia la más significativa; como agente lixivante se utilizó a la *Tu*, ya que es una sustancia orgánica ambiental, económica e industrialmente aplicable a los procesos hidrometalúrgicos.

Tras haber efectuado los diagramas de Eh – pH y de distribución de especies para el sistema $\text{CuFeS}_2 - \text{Tu}$ se llegó a las siguientes conclusiones:

- Termodinámicamente es posible la formación de complejos $\text{Cu} - \text{Tu}$ debido a que sus valores de $\log K$ establecen reacciones espontáneas (Anexo 1.A.2).
- Las reacciones implicadas para la formación de complejos $\text{Cu} - \text{Tu}$ se desarrollan preferentemente a pH ácido (> 2) y a un potencial $> 0.15 \text{ V}$ y $< 0.50 \text{ V}$ vs SHE.
- El complejo $\text{Cu}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$ es el más estable y con mayor concentración durante la lixiviación de la CuFeS_2 con *Tu*.
- A un pH alcalino no se observa una evolución significativa en la formación de los complejos $\text{Cu} - \text{Tu}$.
- Los complejos $\text{Fe} - \text{Tu}$ presentan un $\log K$ menor a los complejos $\text{Cu} - \text{Tu}$, por lo que no se presentan en los diagramas Eh – pH y de distribución de especies del sistema $\text{CuFeS}_2 - \text{Tu}$.
- A pesar de la presencia de complejos $\text{Cu} - \text{Tu}$, las especies menos predominantes son los sulfuros de cobre a causa del valor de $\log K$ que presentan (observar Anexo 1.A.2 y 1.C.3).
- De acuerdo con la Figura 49, la especie sulfurada de cobre de mayor presencia es el CuSO_4 .
- El sistema $\text{CuFeS}_2 - \text{Tu}$ guarda cierta semejanza con respecto al sistema $\text{CuFeS}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$, debido a que están presentes los mismos sulfuros simples y dobles, pero cuyas zonas de estabilidad son diferentes.
- Dentro del sistema $\text{CuFeS}_2 - \text{Tu}$ se crea una nueva zona de estabilidad respecto a los complejos $\text{Cu} - \text{O}$, la cual corresponde al CuFeO_2 ; este compuesto tiene un $\log K$ mayor que el complejo CuFe_4S_2 .
- La presencia de plomo y zinc no afectan de manera significativa el proceso de lixiviación de la calcopirita y consumo de tiourea "*Tu*", ya que el $\log K$ de los complejos $\text{Pb} - \text{Tu}$ son menores que los de los complejos $\text{Cu} - \text{Tu}$ (Anexo 1.A.2 y 1.A.4).

- Durante la formación de los complejos Cu – Tu, no es apreciable la oxidación de la Tu en forma de FDS, ya que este compuesto se desarrolla preferentemente a condiciones alcalinas y oxidativas.

De manera general, se aprecia que la lixiviación de la calcopirita mediante la utilización de la Tu resulta ser un método hidrometalúrgico efectivo, sin embargo, es necesario realizar pruebas de laboratorio para verificar finamente estos resultados.

RECOMENDACIONES

A las futuras generaciones que deseen continuar con esta línea de investigación se les recomienda realizar un estudio de cinética química de este proceso de lixiviación, ya que el alcance de este trabajo solo fue analizar la posibilidad termodinámica de que ocurrirá la formación de complejos Cu - Tu, pero no se examinó la rapidez de las reacciones químicas que se presentan en dicho sistema.

Por otro lado, para aquellas personas que deseen profundizar en el tema se les recomienda la siguiente literatura: Ren et al. (2020); Sokic et al. (2009); Tian et al. (2021); Wang et al. (2021); Yang et al. (2021).

REFERENCIAS

Antonijevic, M., & Bogdanovic, G., 2004. "Investigation of the leaching of chalcopirite ore in acidic solutions", *ELSERVIER – Hydrometallurgy*, vol. 73, pp. 245 – 256.

Ballester, A., 2001. "Metalurgia Extractiva: Procesos de obtención (tomo 2)", Editorial Síntesis, pp. 246 – 294.

Biswas, A., & Davenport, W., 2002. "El Cobre: Metalurgia Extractiva", LIMUSA, pp. 17 – 36, 279 – 295.

Bluckley, A., & Woods, R., 1984. "An X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation of chalcopirite", *Scopus – Australian Journal of Chemistry*, vol. 37, pp. 2403 – 2413.

Bronswijk, H., & Watling, H., 2001. "Sulphur speciation of leaching chalcopirite surfaces as determined by X – ray photoelectron spectroscopy", *Internacional Journal of Mineral Processing*, pp. 63 – 68.

Calla, D., & Lapidus, G., 2020. "Acid decomposition and silver leaching with thiourea and oxalate from an industrial jarosite sample", *ELSEVIER – Hydrometallurgy*, vol. 192, pp. 1 – 10.

Calla, D., & Nava, A., 2020. "Thiourea determination for the precious metals leaching process by iodate titration", *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, vol. 19, No. 1, 275-284.

Calla, D., Nava, F., & Fuentes, J.C., 2016. "Acid decomposition and thiourea leaching of silver from hazardous jarosite residues: Effect of some cations on the stability of the thiourea system", *ELSEVIER – Journal of Hazardous Materials*, vol. 317, pp. 440 – 448.

Cámara Minera de México (CAMIMEX), 2020. "Informe Anual 2020", pp. 43 – 58, 194 – 217, 247 – 256.

Chai, L., Okido, M., & Wei, W., 1999. "Effect of Na_2SO_3 on electrochemical aspects of gold dissolution in alkaline thiourea solution", *ELSERVIER – Hydrometallurgy* 53, 255 – 266.

Chandra, I., & Jeffrey, M., 2005. "A fundamental study of ferric oxalate for dissolving gold in thiosulfate solutions", *ELSEVIER – Hydrometallurgy*, vol. 77, pp. 191 – 2001.

Chang, R., & Overby, J., 2017. "Química", Mc Graw Hill, p. 145.

Charles, G., & García, R., 1989. "Metalurgia Extractiva No Ferrosa", LIMUSA, pp. 170 – 186.

Comisión Chilena del Cobre (COCHILCO), 2017. "Sulfuros primarios: desafíos y oportunidades", pp. 18 – 47.

Córdoba, E., Muñoz, J., Blázquez, M., González, F., & Ballester, A., 2008. "Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects", ELSEVIER – Hydrometallurgy, vol. 93, pp. 81 – 87.

Corporación Nacional del Cobre de Chile (CODELCO), 2016. "Memoria Anual 2016", pp. 22 – 27.

Domic, E., 2001. "HIDROMETALURGIA: fundamentos, procesos y aplicaciones", Consejo Minero de Chile, pp. 3 – 10, 16 – 22, 134 – 182.

Askeland, Donald R., 2005. "Ciencia e ingeniería de los materiales", Internacional Thomsom Editores, p.26.

Dreisinger, D., & Abed, N., 2020. "A fundamental study of the reductive leaching of chalcopyrite using metallic iron part I: kinetic análisis", ELSEVIER – Hydrometallurgy, vol. 66, pp.37 – 57.

Dutrizac, J., 1990. "Elemental sulphur formation during the ferric chloride leaching of chalcopyrite", Hidrometallurgy, pp.153 – 176.

Evans, L., & Sheffer, H., 1968. "Dump & Heap Leaching practices in the Western United State", Mining Congress J., pp. 70 – 83.

Gan, X., & Hongbo, Z., 2016. "Dissolution & passivation mechanisms of chalcopyrite during bioleaching: DFT calculation, CPS & electrochemistry analysis", Minerals Engineering, pp. 264 – 278.

Garrels, R., & Christ, C., 1965. "Solutions, Minerals, and Equilibrium", Harper & Row, pp. 213 – 233.

Gaspar, V., Mejerovih, A., Meretukov, M., & Schmiedl, J., 1994. "Practical application of potential-pH diagrams for Au – CS (NH₂)₂ –

H₂O and Ag – CS (NH₂)₂ – H₂O systems for leaching gold and silver with acidic thiourea solution”, *ELSEVIER – Hydrometallurgy*, pp. 369 – 381.

Gerald, V., & Jergensen, Il., 2000. “Copper Leaching, Solvent Extraction, & Electrowinning Tecnology”, *Society for Mining, Metallurgy & Exploration, Inc.*, pp. 121 – 155.

Ghahremaninezhad, A., Asselin, E., & Dixon, D., 2010, “Electrochemical evaluation of the surface of chalcopirite during dissolution in sulfuric acid solution”, *ELSEVIER – Electrochim Acta*, vol. 55, pp. 5041 – 5056.

Günter, J., 2001. “Copper: Its Trade, Manufacture, Use, and Enviromental Status,” *ASM international*, pp. 35 – 76.

Ibañez, J., 2010. Apuntes asignatura “Procesos Metalúrgicos I”, *Universidad Federico Santa María, Departamento de Metalurgia y Materiales*.

International Copper Study Group (ICSG), 2020. “World Copper Factbook 2020.”, pp. 9 – 31.

Kaplun, K., Li, J., Kawashima, N., & Gerson, A., 2011. “Cu and Fe chalcopirite leach activation energies and the effect of added Fe³⁺”, *ELSEVIER – Geochim Cosmochim Acta*, vol. 75, pp. 5865 – 5878.

Kawashima, Y, Chandra, J., & Gerson, A., 2013. “A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopirite”, *ELSEVIER – Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 197 – 198, pp. 1 – 32.

Llorente, et al. 1991. “Minería Química”, *Instituto tecnológico Geominero de España, Ministerio de Industria, comercio y turismo, Secretaría general de la energía y recursos naturales*, pp. 61 – 100.

Miller, J., & Wadsworth, M., 1979. “Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcopirite”. *Metalurgical Transactions B*, pp.149 – 158.

NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes, *NIST StandardReference Database 46, Version 6.0*, Eds. A.E. Martell and R.M Smith, 2001.

Olvera, O., Rebolledo, M., Mora, N., Dixon, D., & Asselin, E., 2018. "Electrochemical dissolution of chalcopyrite in the presence of thiourea and formamidine disulfide", ELSEVIER – Hidrometallurgy 179, pp. 110 – 117.

Plaksin, E., 1941. "The solubility of gold and silver in tiourea", Doklady Akademii Nauk SSSR (Proceedings of National Academy of Sciences of SSSR), vol. 7, pp. 671-678.

Poisot, D., Gonzáles, I., & Lapidus, G., 2008. "Electrodeposition of a Silver-Gold Alloy (DORÉ) from Thiourea Solutions in the Presence of Other Metallic Ion Impurities", ELSEVIER – Hydrometallurgy, pp. 23 – 29.

Puigdomenech, I., 2004. Chemical Equilibrium Software, www.kemi.kth.se/medusa/

Ren, Z., & Mora, N., 2020. "Catalytic effect of ethylene thiourea on the leaching of chalcopyrite", ELSEVIER – Hydrometallurgy, vol. 196, pp. 76 – 85.

B.J. San, H., 1984. "Gold", pp. 45 – 48.

Sandstrom, A., Shchukarev, A., & Paul, J., 2005. "XPS characterisation of chalcopyrite chemically and bio-leached at high and low redox potential", ELSEVIER – Minerals Engineering, vol. 18, pp. 505 – 515.

Schlesinger, M., King, M., Sole, K., & Davenport, W., 2011. "Extractive Metallurgy of Copper", ELSEVIER, pp. 2 -29.

Servicio Geológico Mexicano (SGM), 2019. "Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 2019", p. 9, 19, 175.

Sokic. M., Markovic, B., & Zivkovic, D., 2009. "Kinetics of chalcopyrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid", ELSEVIER – Hydrometallurgy, vol. 95, pp. 273 – 279.

Tian, Z., & Li, H., 2021. "Effects of redox potential on chalcopyrite leaching: An overview", ELSEVIER – Minerals Engineering, vol 172, pp. 42 – 54.

United States Geological Survey (USGS), 2020. "Mineral Commodity Summaries 2020", pp. 52 – 53.

Wang, J., & Ghahreman, A., 2021. "Evaluation of ozone as an efficient and sustainable reagent for chalcopyrite leaching: Process optimization and oxidative mechanism", ELSEVIER – Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 104, pp. 333 – 344.

Yang, H., & Cao, X., 2021. "Investigating the adsorption performances and hydrophobic mechanism of O-ethyl-N-benzoyl thionocarbamate on chalcopyrite Surface", ELSEVIER – Minerals Engineering, vol 176, pp. 86 – 94.

Zbigniew, J., & Torres, A., 1984. "Metalurgia No Ferrosa", LIMUSA, pp. 41 – 90, 449 – 475.

REFERENCIAS EN INTERNET

London Metal Exchange, 2020.

<https://www.lme.com/en-GB/Metals/Non-ferrous/Copper#tabIndex=0>

Growth Market Reports, 2020.

<https://growthmarketreports.com/>

Copper Development Association, 2020.

<https://www.copper.org/>

ANEXO 1: BASE DE DATOS DE log K

A. DE ACUERDO CON LA TIOUREA

NOTA: [H⁺]: Hidrógeno; [M]: Metal; [L]: Ligando.

1. SISTEMA HIDRÓGENO – TIOUREA:

CS(NH ₂) ₂	EQUILIBRIO	log K	TEMPERATURA	
H ⁺	[HL]/[L][H]	log K = -1.18	25°C	μ = 0.1
H ⁺	[HL]/[L][H]	log K = (-0.97)(-20)	25°C	μ = 1.0
H ⁺	[HL]/[L][H]	log K = (-0.85) ²⁸	25°C	μ = 2.0
H ⁺	[HL]/[L][H]	log K = (-0.68) ²⁸	25°C	μ = 3.0
H ⁺	[HL]/[L][H]	log K = (-0.36) ²⁸	25°C	μ = 4.0
H ⁺	[HL]/[L][H]	log K = (-1.44)(-10)	25°C	μ = 0.0

2. SISTEMA COBRE (I) – TIOUREA:

CS(NH ₂) ₂	EQUILIBRIO	log K	TEMPERATURA	
Cu ⁺	[ML ₂]/[M][L] ²	log K = 12.3	25°C	μ = 0.1
Cu ⁺	[ML ₃]/[M][L] ³	log K = 14.3	25°C	μ = 0.1
Cu ⁺	[ML ₄]/[M][L] ⁴	log K = 15.5 (±1)	25°C	μ = 0.1

3. SISTEMA ZINC (II) – TIOUREA:

CS(NH ₂) ₂	EQUILIBRIO	log K	TEMPERATURA	
Zn ²⁺	[ML]/[M][L]	log K = (0.5) ³	25°C	μ = 2.0
Zn ²⁺	[ML ₂]/[M][L] ²	log K = (0.8) ³	25°C	μ = 2.0
Zn ²⁺	[ML ₃]/[M][L] ³	log K = (0.9) ³	25°C	μ = 2.0

4. SISTEMA PLOMO (II) – TIOUREA:

CS(NH ₂) ₂	EQUILIBRIO	log K	TEMPERATURA	
Pb ²⁺	[ML]/[M][L]	log K = 0.3 (±1)	25°C	μ = 0.1
Pb ²⁺	[ML]/[M][L]	log K = 0.4 (±1)	25°C	μ = 0.5
Pb ²⁺	[ML]/[M][L]	log K = 0.6 (±0)	25°C	μ = 1.0
Pb ²⁺	[ML]/[M][L]	log K = (1.1) ¹¹	25°C	μ = 2.0
Pb ²⁺	[ML]/[M][L]	log K = (1.7) ¹¹	25°C	μ = 3.0
Pb ²⁺	[ML]/[M][L]	log K = 0.3 (±2)	25°C	μ = 0.0
Pb ²⁺	[ML ₂]/[M][L] ²	log K = 0.8 (±3)	25°C	μ = 0.1

Estudio termodinámico del proceso de lixiviación con tiourea de un concentrado de calcopirita
Abraham Morales Ramírez

Pb²⁺	$[ML_2]/[M][L]^2$	$\log K = 1.1$	25°C	$\mu = 0.5$
Pb²⁺	$[ML_2]/[M][L]^2$	$\log K = 1.4 (\pm 0)$	25°C	$\mu = 1.0$
Pb²⁺	$[ML_2]/[M][L]^2$	$\log K = (1.9)^{11}$	25°C	$\mu = 2.0$
Pb²⁺	$[ML_2]/[M][L]^2$	$\log K = (2.5)^{11}$	25°C	$\mu = 3.0$
Pb²⁺	$[ML_2]/[M][L]^2$	$\log K = 0.8$	25°C	$\mu = 0.0$
Pb²⁺	$[ML_3]/[M][L]^3$	$\log K = 1.2 (\pm 2)$	25°C	$\mu = 0.1$
Pb²⁺	$[ML_3]/[M][L]^3$	$\log K = 1.5$	25°C	$\mu = 0.5$
Pb²⁺	$[ML_3]/[M][L]^3$	$\log K = 1.8 (\pm 1)$	25°C	$\mu = 1.0$
Pb²⁺	$[ML_3]/[M][L]^3$	$\log K = (2.2)^{11}$	25°C	$\mu = 2.0$
Pb²⁺	$[ML_3]/[M][L]^3$	$\log K = (2.9)^{11}$	25°C	$\mu = 3.0$
Pb²⁺	$[ML_4]/[M][L]^4$	$\log K = 1.6 (\pm 1)$	25°C	$\mu = 0.1$
Pb²⁺	$[ML_4]/[M][L]^4$	$\log K = 1.7$	25°C	$\mu = 0.5$
Pb²⁺	$[ML_4]/[M][L]^4$	$\log K = 1.8 (\pm 1)$	25°C	$\mu = 1.0$
Pb²⁺	$[ML_4]/[M][L]^4$	$\log K = (2.4)^{11}$	25°C	$\mu = 2.0$
Pb²⁺	$[ML_4]/[M][L]^4$	$\log K = (3.1)^{11}$	25°C	$\mu = 3.0$

5. SISTEMA PLATA (I) – TIOUREA:

CS(NH₂)₂	EQUILIBRIO	log K	TEMPERATURA	
Ag⁺	$[ML]/[M][L]$	$\log K = 7.11 (\pm 7)$	25°C	$\mu = 0.1$
Ag⁺	$[ML]/[M][L]$	$\log K = 7.60 (\pm 9)$	25°C	$\mu = 1.0$
Ag⁺	$[ML]/[M][L]$	$\log K = 6.46$	25°C	$\mu = 0.02$
Ag⁺	$[ML_2]/[M][L]^2$	$\log K = 10.61 (-1)$	25°C	$\mu = 0.5$
Ag⁺	$[ML_2]/[M][L]^2$	$\log K = 10.39 (\pm 8)$	25°C	$\mu = 1.0$
Ag⁺	$[ML_2]/[M][L]^2$	$\log K = 10.90$	25°C	$\mu = 0.02$
Ag⁺	$[ML_3]/[M][L]^3$	$\log K = 12.73 (\pm 2)$	25°C	$\mu = 0.5$
Ag⁺	$[ML_3]/[M][L]^3$	$\log K = 12.88$	25°C	$\mu = 1.0$
Ag⁺	$[ML_3]/[M][L]^3$	$\log K = 12.88$	25°C	$\mu = 0.02$
Ag⁺	$[ML_4]/[M][L]^4$	$\log K = 13.57 (\pm 8)$	25°C	$\mu = 0.5$
Ag⁺	$[M_2L_3]/[M]^2[L]^3$	$\log K = 20.7$	25°C	$\mu = 0.02$

6. SISTEMA ORO (I) – TIOUREA:

CS(NH₂)₂	EQUILIBRIO	log K	TEMPERATURA	
Au⁺	$[ML]/[M][L]$	$\log K = 4.52$	25°C	$\mu = 0.5$
Au⁺	$[ML_2]/[M][L]^2$	$\log K = 5.76$	25°C	$\mu = 0.5$
Au⁺	$[ML_3]/[M][L]^3$	$\log K = 6.10$	25°C	$\mu = 0.5$

7. SISTEMA TIOUREA – DISULFURO DE FORMAMIDINA:

EQUILIBRIO	log K	TEMPERATURA
$[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	14.20	25°C
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCS}(\text{NH}_2)_2^+$	1.44	25°C
$[\text{CS}(\text{NH})(\text{NH}_2)]_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	- 30.90	25°C
$[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^{2+} \rightleftharpoons [\text{CS}(\text{NH})(\text{NH}_2)]_2 + 2\text{H}^+$	- 8.44	25°C
$[\text{CS}(\text{NH})(\text{NH}_2)]_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{HCS}(\text{NH}_2)_2^+$	- 23.10	25°C

8. SISTEMA HIERRO – TIOUREA:

EQUILIBRIO	log K	TEMPERATURA
$\text{Fe}^{2+} + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightleftharpoons \text{e}^- + \text{Fe}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)^{3+}$	- 10.82	25°C
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightleftharpoons \text{e}^- + \text{Fe}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^{3+}$	- 4.58	25°C
$\text{Fe}^{3+} + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)^{3+}$	2.198	25°C
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^{3+}$	8.439	25°C
$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightleftharpoons \text{FeSO}_4\text{CS}(\text{NH}_2)_2^+$	6.63	25°C
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	13.02	25°C
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 3.07	25°C
$\text{Fe}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 16.04	25°C

B. DE ACUERDO CON EL AGUA

1. SISTEMA COBRE – AGUA:

EQUILIBRIO	log K	TEMPERATURA
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	8.750	25°C
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	2.689	25°C
$\text{CuO} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	7.364	25°C
$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O}$	- 1.549	25°C
$2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	37.475	25°C
$2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	6.991	25°C
$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	15.951	25°C
$\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	18.835	25°C

2. SISTEMA HIERRO – AGUA:

EQUILIBRIO	log K	TEMPERATURA
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 14.880	25°C
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	13.025	25°C
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	- 1.446	25°C
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	33.173	25°C
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	- 1.446	25°C
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	7.469	25°C
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$	- 11.467	25°C

3. SISTEMA ORO – AGUA:

EQUILIBRIO	log K	TEMPERATURA
$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 75.939	25°C
$\text{Au}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{AuO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	- 44.427	25°C
$\text{Au}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AuO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^-$	- 42.353	25°C
$\text{Au} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	- 73.864	25°C
$\text{Au}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	2.074	25°C
$\text{Au}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{HAuO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	- 30.566	25°C
$\text{HAuO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AuO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	- 13.861	25°C
$\text{Au} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAuO}_3^{2-} + 5\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	- 151.47	25°C

4. SISTEMA PLOMO – AGUA:

EQUILIBRIO	log K	TEMPERATURA
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Pb}_{(\text{cr})}$	- 4.27	25°C
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}^{+} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{s})}$	- 8.15	25°C
$\text{Pb}^{2+} + 4\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_4$	- 53.13	25°C

C. DE ACUERDO CON EL ÁCIDO SULFÚRICO

1. SISTEMA ÁCIDO SULFÚRICO:

EQUILIBRIO	log K	TEMPERATURA
$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4^-$	1.98	25°C
$9\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HS}^-$	33.692	25°C
$10\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	40.686	25°C
$8\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_{(s)}$	35.837	25°C
$\text{H}^+ + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	6.994	25°C

2. SISTEMA HIERRO – ÁCIDO SULFÚRICO:

EQUILIBRIO	log K	TEMPERATURA
$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4^+$	4.04	25°C
$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeSO}_4$	15.27	25°C
$2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 6\text{H}^+ + \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{cr})}$	-0.408	25°C
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+ + 15\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeS}_{2(s)}$	98.883	25°C
$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 9\text{e}^- \rightleftharpoons \text{FeS}_{(s)}$	51.36	25°C
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{cr})}$	-3.077	25°C
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	-13.02	25°C

3. SISTEMA COBRE – ÁCIDO SULFÚRICO:

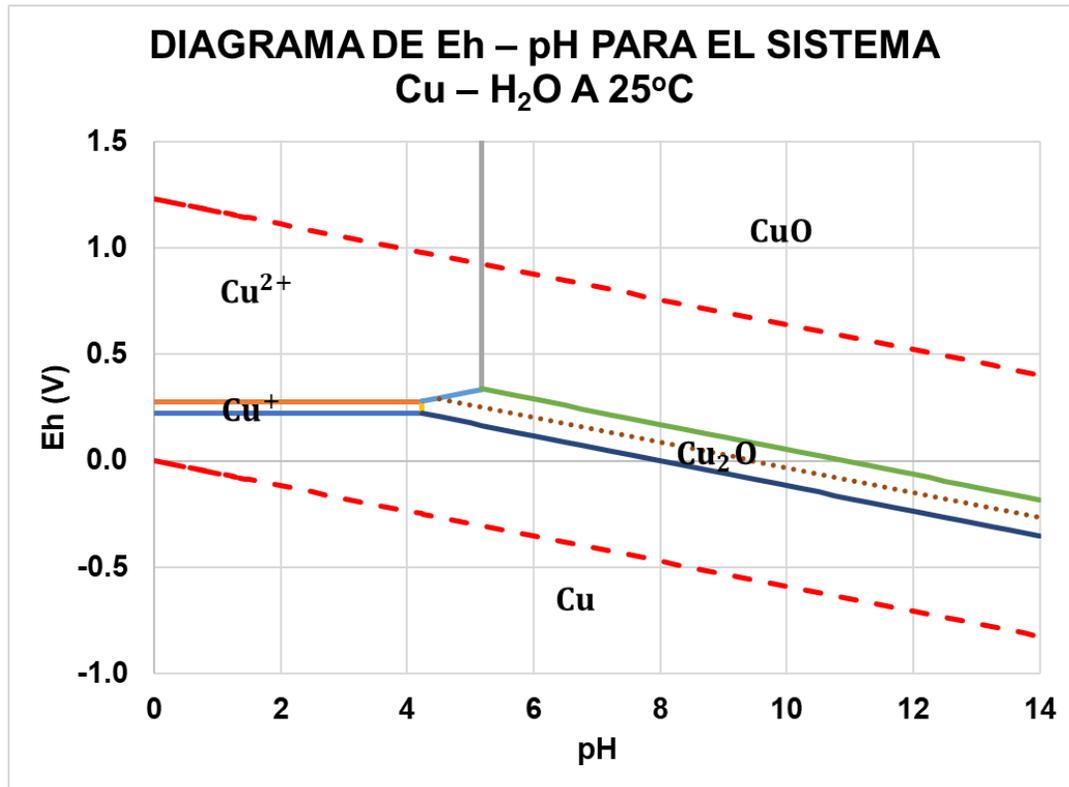
EQUILIBRIO	log K	TEMPERATURA
$\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{e}^- + \text{Cu}^{2+}$	-2.833	25°C
$3\text{Cu}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- + \text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_{4(s)}$	-16.789	25°C
$4\text{Cu}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- + \text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{6(s)}$	-26.672	25°C
$\text{Cu}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{e}^- + \text{CuO}_{(\text{cr})}$	-10.508	25°C
$2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$	1.55	25°C
$2\text{Cu}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S}_{(\text{cr})}$	67.712	25°C
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{cr})}$	8.562	25°C

4. SISTEMA PLOMO – ÁCIDO SULFÚRICO:

EQUILIBRIO	log K	TEMPERATURA
$\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{PbO}_{2(s)}$	-49.13	25°C
$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbS}_{(\text{cr})}$	46.472	25°C
$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_{4(s)}$	7.79	25°C
$2\text{Pb}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{PbO} : \text{PbSO}_{4(s)}$	0.28	25°C
$\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{Pb}(\text{OH})_{2(s)}$	-8.15	25°C
$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbS}_{(s)}$	46.472	25°C
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}_{(\text{cr})}$	-4.27	25°C

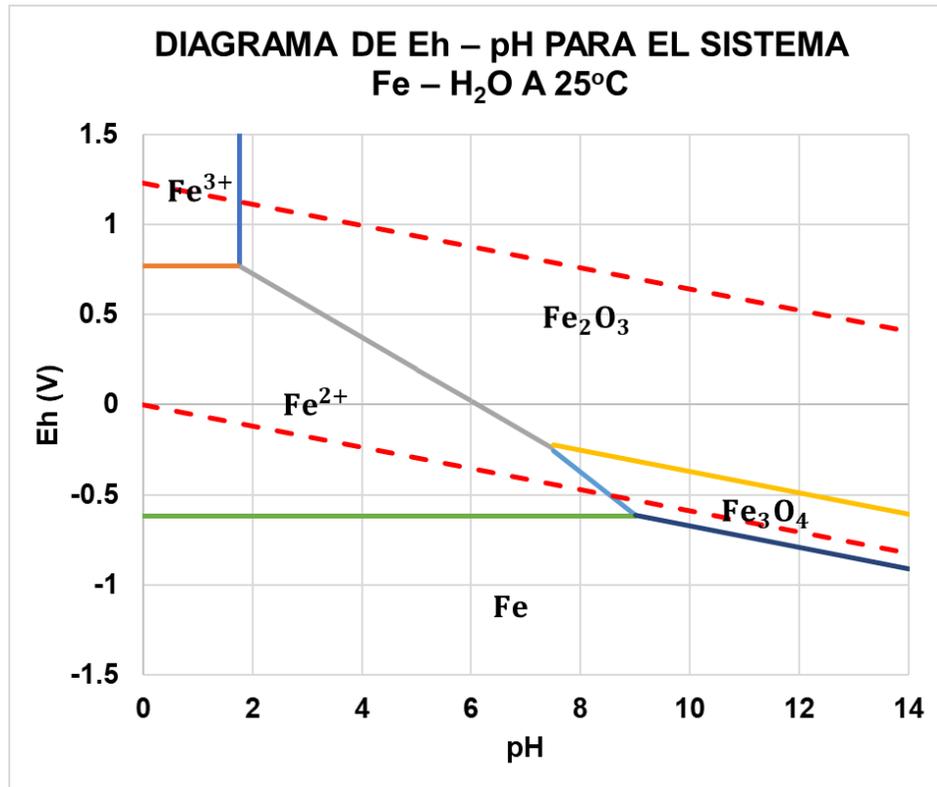
ANEXO 2: DIAGRAMAS DE POURBAIX

A. SISTEMA COBRE – AGUA:



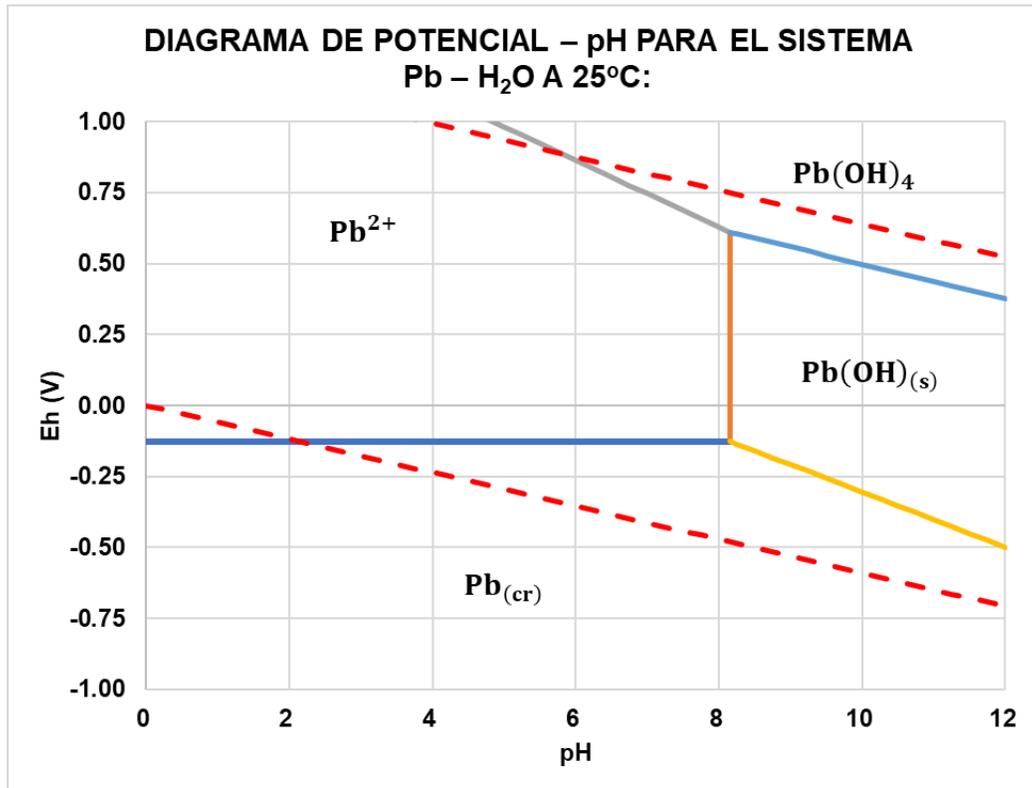
REACCIÓN DE EQUILIBRIO	ECUACIÓN DE TRAZO
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	$E = 0.223 \text{ V}$
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	$E = 0.277 \text{ V}$
$\text{CuO} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 5.183$
$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 4.225$
$2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$E = 0.643 - 0.059\text{pH}$
$2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+$	$E = 0.0299 + 0.059\text{pH}$
$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	$E = 0.472 - 0.059\text{pH}$
$\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$	$E = 0.558 - 0.059\text{pH}$

B. SISTEMA HIERRO – AGUA:



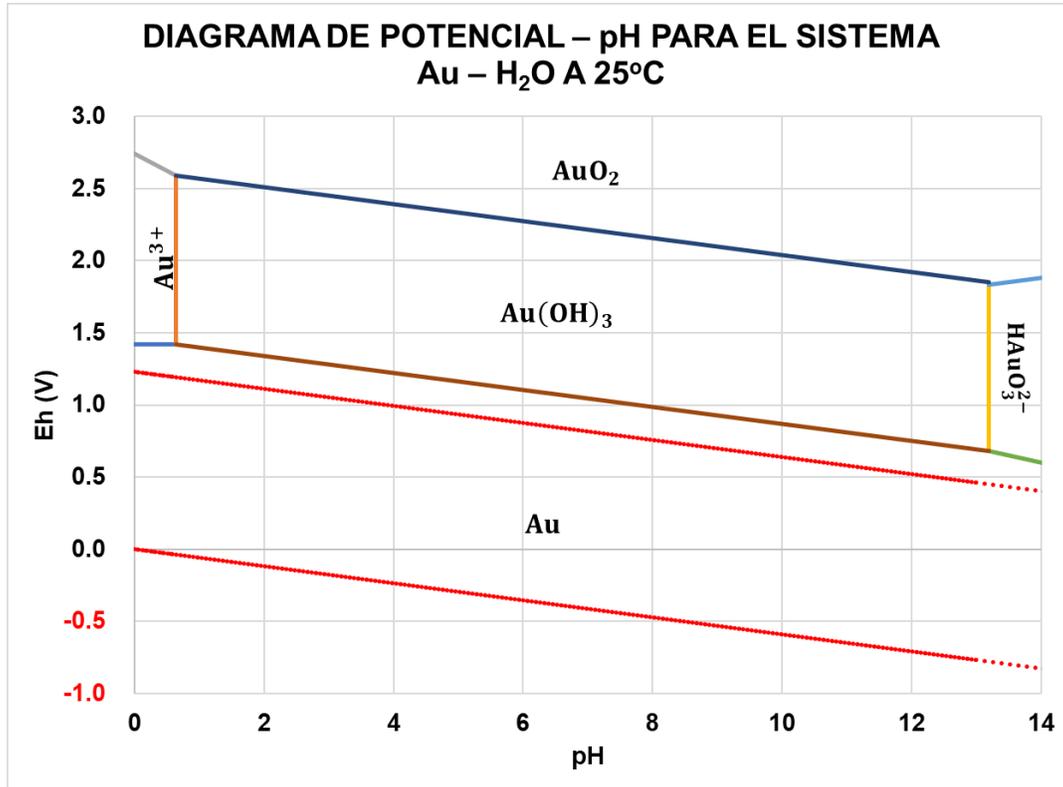
REACCIÓN DE EQUILIBRIO	ECUACIÓN DE TRAZO
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	$E = -0.617 \text{ V}$
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	$E = 0.770 \text{ V}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$E = 1.082 - 0.177\text{pH}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = 1.513 - 0.236\text{pH}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{pH} = 1.759$
$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$E = 0.220 - 0.059\text{pH}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$	$E = -0.084 - 0.059\text{pH}$

C. SISTEMA PLOMO – AGUA:



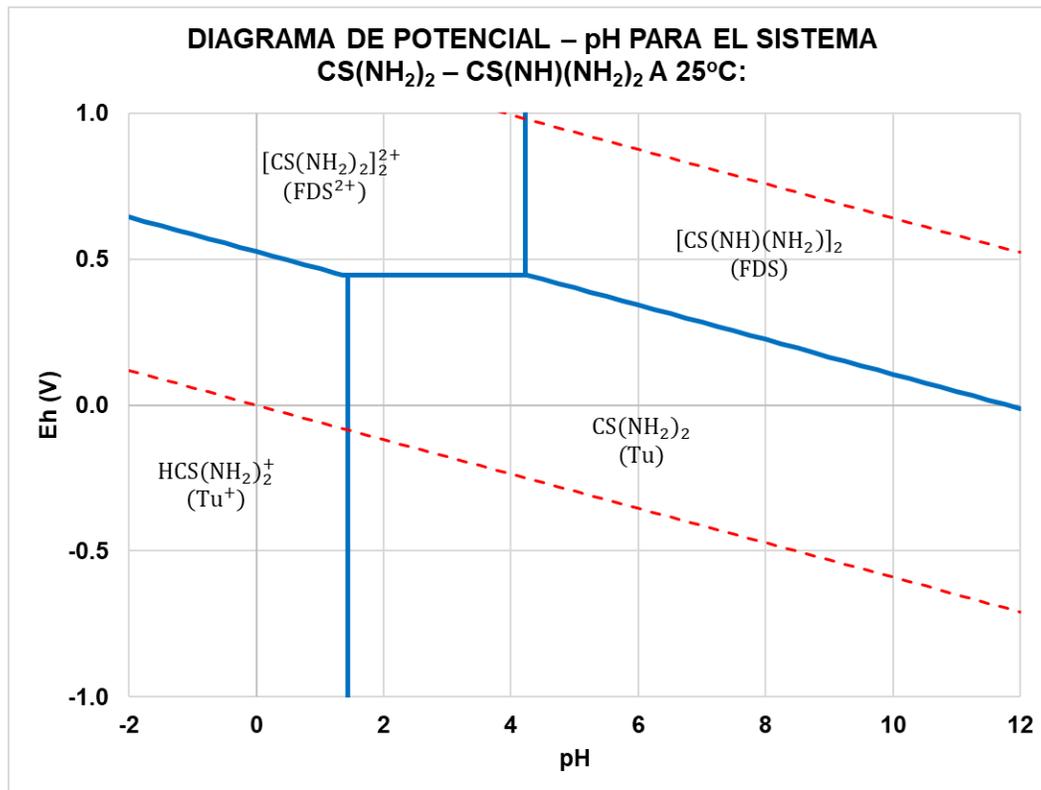
REACCIÓN DE EQUILIBRIO	ECUACIÓN DE TRAZO
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb_{(cr)}$	$E = -0.12632$
$Pb^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons Pb(OH)_{2(s)}$	$pH = 8.15$
$Pb^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb(OH)_4$	$E = 1.572 - 0.118pH$
$Pb_{(cr)} / Pb(OH)_{2(s)}$	$E = 0.665 - 0.097pH$
$Pb(OH)_{2(s)} / Pb(OH)_4$	$E = 1.108 - 0.061pH$

D. SISTEMA ORO – AGUA:



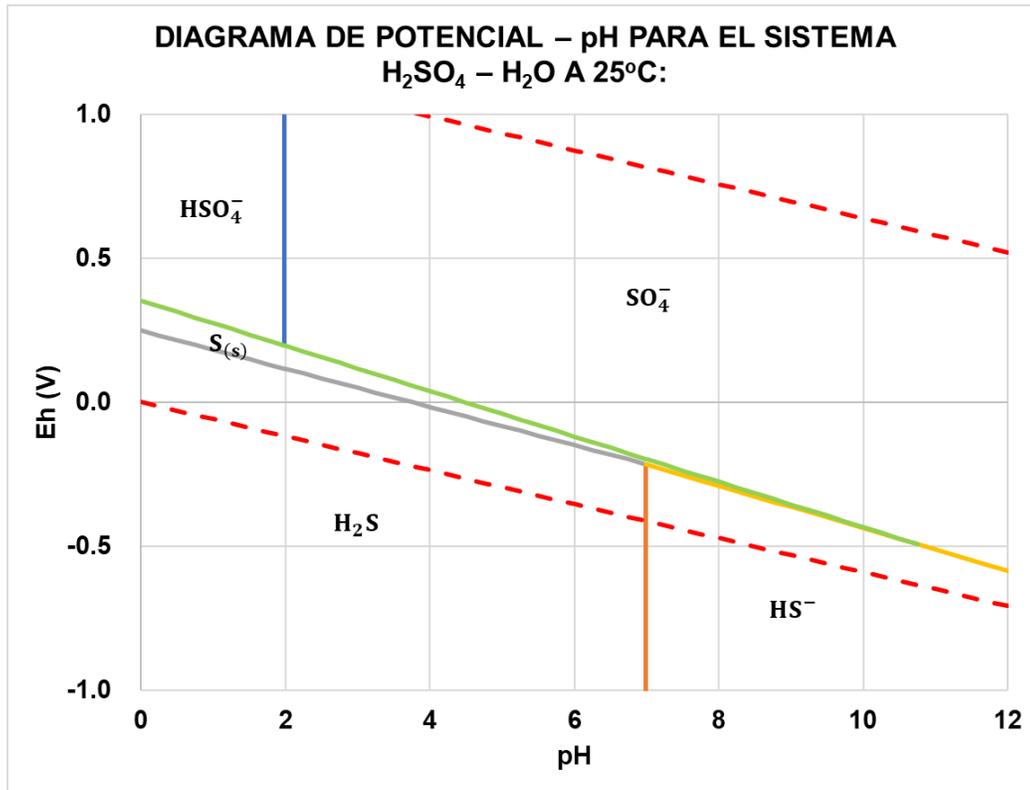
REACCIÓN DE EQUILIBRIO	ECUACIÓN DE TRAZO
$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	$E = 1.419 \text{ V}$
$\text{Au}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{AuO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$E = 2.628 - 0.059\text{pH}$
$\text{Au}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AuO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^-$	$E = 2.742 - 0.236\text{pH}$
$\text{Au} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$E = 1.457 - 0.059\text{pH}$
$\text{Au}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Au}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	$\text{pH} = 0.6416$
$\text{Au}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{HAuO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$	$\text{pH} = 13.19$
$\text{HAuO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AuO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	$E = 1.056 + 0.059\text{pH}$
$\text{Au} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAuO}_3^{2-} + 5\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$E = 1.98 - 0.0985\text{pH}$

E. SISTEMA TIOUREA – DISULFURO DE FORMAMIDINA:



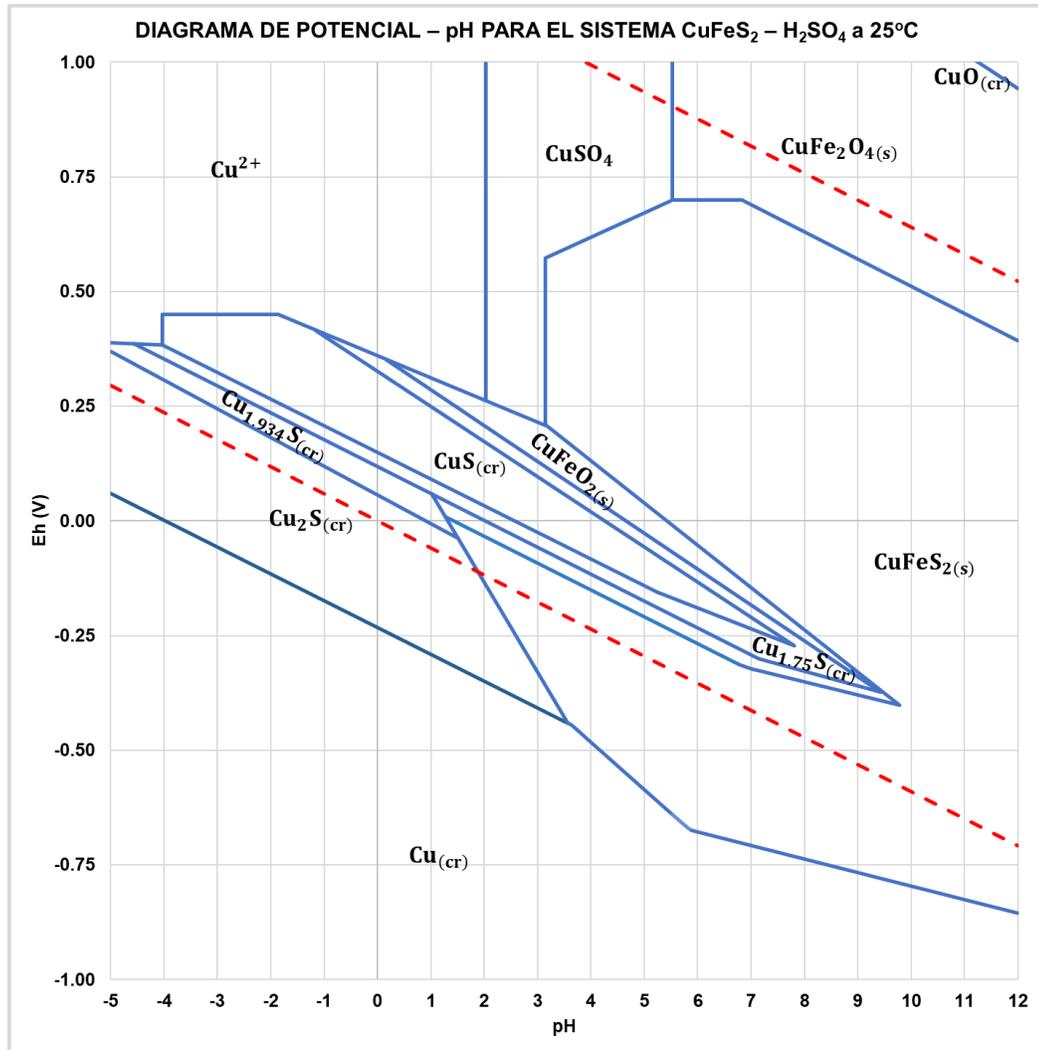
REACCIÓN DE EQUILIBRIO	ECUACIÓN DE TRAZO
$[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	$E = 0.4461 \text{ V}$
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCS}(\text{NH}_2)_2^+$	$\text{pH} = 1.44$
$[\text{CS}(\text{NH})(\text{NH}_2)]_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	$E = 0.6961 - 0.059\text{pH}$
$[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^{2+} \rightleftharpoons [\text{CS}(\text{NH})(\text{NH}_2)]_2 + 2\text{H}^+$	$\text{pH} = 4.22$
$[\text{CS}(\text{NH})(\text{NH}_2)]_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{HCS}(\text{NH}_2)_2^+$	$E = 0.5261 - 0.059\text{pH}$

F. SISTEMA ÁCIDO SULFÚRICO – AGUA:



REACCIÓN DE EQUILIBRIO	ECUACIÓN DE TRAZO
$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_4^-$	pH = 1.98
$9\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HS}^-$	E = 0.2492 - 0.0664pH
$10\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	E = 0.30 - 0.07375pH
$8\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_{(s)}$	E = 0.3534 - 0.07867pH
$\text{H}^+ + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	pH = 6.994

G. SISTEMA CALCOPIRITA – ÁCIDO SULFÚRICO:



SISTEMAS INVOLUCRADOS	ECUACIÓN DE TRAZO
CuSO₄	pH = 2.032 pH = 5.527 pH = 3.15 E = 0.4047 + 0.0534pH
Cu²⁺	pH = -4.035 pH = 0.45 E = 0.3571 - 0.00642pH E = 0.3603 - 0.0480pH
CuFeO_{2(s)}	E = 0.7 E = 1.1065 - 0.0595pH E = -0.124 - 0.0283pH E = 0.499 - 0.0920pH E = 0.08414 - 0.0586pH
Cu_(cr)	E = -0.2325 - 0.0585pH
CuFeS_{2(s)}	E = -0.0720 - 0.1025pH E = -0.2839 - 0.0664pH E = -0.5014 - 0.0295pH
CuS	E = 0.149 - 0.05798pH E = 0.0842 - 0.0456pH E = 0.3271 - 0.0767pH
Cu₂S_(cr)	E = 0.2585 - 0.1964pH
Cu_{1.934}S_(cr)	E = 0.05635 - 0.0626pH
Cu_{1.75}S_(cr)	E = 0.1186 - 0.0586pH E = -0.7226 - 0.0319pH E = 0.365 - 0.0783pH
CuS_(cr)	E = 1.843 - 0.075pH