



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
FACULTAD DE INGENIERÍA
INSTITUTO DE METALURGÍA

**Formación de partículas coloidales en el proceso de
lixiviación de terreros**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE MAestrÍA EN INGENIERÍA DE
MINERALES

Presentada por:

Q.F.B. Ma. de Lourdes González González

Asesorado por:

Dra. María Isabel Lázaro Báez

Coasesorado por:

Dr. José Elías Pérez López

Proyecto financiado por:

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, beca número 350195

Fondo CONACyT I0015 al proyecto 00000000123487

San Luis Potosí, S. L. P., junio 2012





Formación de partículas coloidales en el proceso de lixiviación de terreros by Ma. de Lourdes González González is licensed under a [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

RESUMEN

La formación de una emulsión mejor conocida como “grumos” durante la purificación de soluciones de cobre en la operación de extracción por solventes, es una problemática que se desea resolver para evitar la incorporación de impurezas al electrolito de cobre por arrastre de la fase acuosa, y pérdidas del solvente orgánico en la emulsión. Aunque se han desarrollado tecnologías para el tratamiento de dichos grumos, sería deseable prevenir más que remediar este problema. La formación de estos “grumos”, está asociada con la presencia de coloides y partículas finas, relacionadas principalmente con partículas de sílica. Sin embargo, no hay estudios que provean evidencia experimental de la formación de estas partículas y/o las condiciones que las favorecen. Con el fin de obtener información al respecto, el presente trabajo se enfocó en el análisis de licores de lixiviación ácida, con mineral de cobre de baja ley, bajo tres diferentes condiciones experimentales de estudio. Los resultados obtenidos en los tres sistemas dan evidencia de la presencia de partículas coloidales desde el inicio del proceso y a lo largo del todo el período evaluado. Análisis químico realizado por microscopía electrónica de transmisión, muestra que la composición de las partículas coloidales corresponde a especies de sílica, óxidos de hierro y jarositas. La incidencia de estos coloides varía de acuerdo a las condiciones de cada sistema. En medio ácido sin agente oxidante, la presencia de coloides de sílica es mayor que un sistema con agente oxidante o en un sistema con pre-tratamiento de curado ácido del mineral. Así mismo, se observó que la presencia de Fe (III) y el efecto del curado ácido del mineral, inhiben la disolución de los silicatos, apreciándose una disminución de los coloides de sílica, pero no la de los coloides de hierro, cuya incidencia fue mayor en el licor de lixiviación del mineral con pre-tratamiento de curado ácido, donde se generaron coloides más definidos pero con estructura amorfa.

INDICE GENERAL

	Pág.
Resumen	i
Índice General	ii
Índice de Figuras	iv
Índice de tablas	vii
Capítulo 1 Introducción	1
Objetivos	4
Hipótesis	
Capítulo 2 Antecedentes y aspectos relevantes sobre procesos involucrados en la lixiviación de terreros	5
2.1 Generalidades	
2.2 Silicatos	5
2.2.1 Filosilicatos	6
2.2.2 Tectosilicatos	7
2.3 Disolución de silicatos en medio acuoso	8
2.4 Mecanismo de disolución y reactividad de los silicatos en medio ácido	9
2.5 Teoría general de polimerización del ácido monosilícico	13
2.6 Presencia de partículas coloidales en los procesos hidrometalúrgicos y los efectos negativos que generan	15
Capítulo 3 Metodología de pruebas, técnicas de análisis y caracterización	19
3.1 Materiales y métodos	
3.2 Caracterización del mineral	19
3.3 Sistemas de lixiviación en columna	20
3.3.1 Pre-tratamiento de curado ácido (mineral sistema C3)	21
3.4 Análisis de las soluciones	22
3.4.1 Análisis de composición elemental	23
3.4.2 Determinación de ácido libre	
3.4.3 Determinación de ácido monosilícico	24
3.4.4 Titulación de iones ferrosos en medio ácido	
3.4.5 Identificación de partículas coloidales	25
Capítulo 4 Resultados de pruebas de lixiviación en columna	27

4.1 Caracterización del mineral	
4.1.1 Análisis químico elemental por espectroscopia de absorción atómica	27
4.1.2 Análisis por difracción de rayos x	28
4.1.3 Análisis por microscopia electrónica de barrido	30
4.2 Pruebas de lixiviación en columna	32
4.2.1 Análisis químico del licor de lixiviación	34
4.2.1.1 Pruebas de lixiviación ácida sin agente oxidante	36
4.2.1.2 Prueba de lixiviación ácida en presencia de un agente oxidante,	
4.2.1.3 Prueba de lixiviación ácida sin agente oxidante con un pre-	37
tratamiento del mineral	
4.2.1.4 Determinación de la concentración del ácido monosilícico	39
4.2.2 Análisis fisicoquímicos del licor de lixiviación en los tres sistemas de lixiviación evaluados	40
4.2.2.1 Variación del pH	41
4.2.2.2 Variación de la concentración de ácido libre	43
4.2.2.3 Variación del potencial de redox.	44
4.2.2.4 Variación de la concentración de Fe(II) y de Fe(III).	
4.2.3 Determinación de presencia de microorganismos en el sistema de lixiviación ácida (sistema c1).	47
Capítulo 5 Identificación de partículas coloidales en el licor de lixiviación	49
5.1 Efecto Tyndall en licores de lixiviación	49
5.2 Determinación de tamaño por medidas de dispersión de luz dinámica	50
5.3 Caracterización de partículas coloidales mediante microscopia electrónica de transmisión	52
5.3.1 Sistema C1	52
5.3.2 Sistema C2	54
5.3.3 Sistema C3	56
5.4 Efecto de un agente floculante	61
Capítulo 6 Consideraciones generales sobre la formación de partículas coloidales en el sistema estudiado	66
Conclusiones y perspectivas	69
Referencias	71
Apéndice A	76
Apéndice B	88

INDICE DE FIGURAS

Fig.	Descripción	Pág.
1	Esquema de operaciones unitarias involucradas en el proceso hidrometalúrgico de obtención de cobre	2
2	Unidad estructural de todos los silicatos: A) figura modificada de Reich, 2008. B) Representación de la estructura empaquetada del tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (figura modificada de Klein, Hurlbut, 1989).	5
3	Esquema que indica la polimerización de los grupos $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Figura tomada de Reich, 2008.	6
4	Solubilidad de la sílice en agua, pH ajustado con HCl ó NaOH. Figura tomada de Alexander, col. (1954).	10
5	Comportamiento de la sílice en la polimerización en medio ácido sin sal, en medio alcalino sin sal y en medio alcalino con sal. Una vez formada la partícula se agregan dentro de redes tridimensionales y forman geles. Esquema modificado de Iler (1979).	14
6	Esquema del sistema de lixiviación en columna	21
7	Esquema del Efecto Tyndall	25
8	Caracterización por difracción de rayos X de mineral fresco de cobre de baja ley. Identificación de las especies por medio de las tarjetas de difracción del ICDD	29
9	Fotomicrografía de muestra de mineral fresco, se observa la matriz de silicatos formada por: A) cuarzo, aluminosilicatos y la clorita y B) cuarzo y biotita (flogopita) . La identificación de especies fue realizada por la técnica EDS	30
10	Fotomicrografía de muestra de mineral fresco, donde se observa: A) calcosita rodeada por clorita. B) calcopirita. La identificación de especies fue realizada por la técnica EDS	30
11	Fotomicrografía de muestra de mineral fresco, que muestra la presencia de sulfuro de hierro tipo pirita. La identificación de especies fue realizada por la técnica EDS.	31
12	Fotomicrografía de muestra de mineral fresco: A) Partícula de óxido de hierro rodeada por la matriz de un feldespató (albita o anortita). B) Asociaciones de dióxido de titanio con sulfuros de cobre (calcopirita y calcosita) y aluminosilicato, como la clorita La identificación de especies fue realizada por la técnica EDS	31
13	Fotomicrografía de muestra de mineral fresco, se observa las fases	32

	minerales de titanio como son: ilmenita y titanita, y feldespatos (albita ó anortita). La identificación de especies fue realizada por la técnica EDS	
14	Variación de la concentración de los elementos Cu, Fe, Al, Si y Mn con el tiempo, en el licor de lixiviación del sistema C1, durante los 5 periodos de activación evaluados.	35
15	Variación de la concentración de Cu, Fe, Al, Si y Mn con el tiempo, en el licor de lixiviación en el sistema C2, durante los periodos de activación evaluados	37
16	Variación de la concentración de Cu, Fe, Al, Si y Mn con el tiempo, en el licor de lixiviación, del sistema C3, durante los periodos de activación evaluados	38
17	Variación de la concentración de ácido monosilícico con el tiempo; para C1 (sistema ácido en ausencia de un agente oxidante); C2 (sistema ácido en presencia de un agente oxidante) y C3 (sistema ácido con pre tratamiento de curado ácido).	39
18	Comportamiento del pH con el tiempo, en el licor de lixiviación de los tres sistemas C1, C2 y C3 durante los periodos de activación evaluados	41
19	Concentración ácido libre con el tiempo, en el licor de lixiviación de los sistemas C1, C2 y C3 durante los periodos de activación evaluados	42
20	Comportamiento del potencial redox con el tiempo, en el licor de lixiviación del sistema C1, C2 C3 en los periodos de activación evaluados	43
21	Ilustración fotográfica del cambio de coloración en las muestras de lixiviación del sistema C1: A) Semana 0; B) Semana 4 del primer periodo de activación y C) Semana 30 del quinto periodo de activación.	44
22	Variación de la concentración de Fe (II) y de Fe (III) con el tiempo, en el licor de lixiviación del sistema C1, en los 5 periodos de activación evaluados. Se muestra su ilustración fotográfica de la muestra de la semana 18.	45
23	Variación de la concentración de Fe (II) y Fe (III) con el tiempo, en el licor de lixiviación del sistema C2, en los 3 periodos de activación evaluados. Se muestra su ilustración fotográfica de la muestra de la semana	46
24	Gráfico de concentración de Fe (II) y Fe (III) con el tiempo para el sistema C3 y su respectiva ilustración fotográfica del color presente en la muestra del licor de lixiviación de la semana 18	46
25	Resultados de electroforesis de gel de agarosa obtenidos empleando kit de aislamiento de ADN. donde se muestra que no hay presencia de ADN en las muestras analizadas.	47
26	Resultados obtenidos empleando en la extracción de DNA el fenol, se muestra que no hay presencia de DNA. A) Foto tomada a una muestra sin lixiviar (amarilla) y lixiviada (negra). B) resultado del gel de agarosa que muestra el resultado negativo para la presencia de DNA.	48

27	Ilustración fotográfica del efecto Tyndall, en muestras de agua desionizada y muestras de PLS de la semana 18 de las pruebas C1, C2 y C3	50
28	Diámetro de partícula en promedio de intensidades en el tiempo en licores de lixiviación ácida de: C1 en ausencia de un agente oxidante; C2 en presencia de un agente oxidante y C3 con pre tratamiento de curado ácido	51
29	Variación del diámetro de partícula en promedio de volumen con el tiempo; en licores de lixiviación ácida de: C1 (en ausencia de un agente oxidante); C2 (en presencia de un agente oxidante) y C3 (con pre tratamiento de curado ácido).	51
30	Fotomicrografías obtenidas mediante MET, de muestra de licor de lixiviación de la columna C1 a diferentes tiempos y el análisis químico por EDS realizado en la muestra de la semana 22.	53
31	Fotomicrografías de muestras de licor de lixiviación de la columna C2 tomadas a diferentes tiempos y análisis químico realizado por EDS de la muestra PQ	55
32	Fotomicrografías de muestra de licor de lixiviación de la columna C2 de la semana 6.	56
33	Fotomicrografías de muestras de licor de lixiviación de la columnas C3, a diferentes tiempos; y el análisis químico realizado por EDS de la muestra PQ.	57
34	Fotomicrografías, de muestra de licor de lixiviación de la columna C1, C2 y C3, en diferentes tiempos y campos; y con su respectivo patrón de difracción de rayos X, realizados por EDS.	59
35	Imágenes de los espectros de EDS, muestras de la columna C1-semana 30 y C2-PQ.	60
36	Valores de potencial zeta obtenidos en muestras de la semana 22 para cada uno de los sistemas de lixiviación analizados (C1, C2 y C3): A) sin PEI y B) con PEI	63
37	Imágenes de las muestras de la semana 22 con PEI: C1, C2 y C3. Imagen C1a y C2a y C3a, imágenes de los flóculos. Imagen C1b y C2b flóculos después de realizar el análisis químico por EDS, y C3b flóculo antes del análisis. C1c, C2c y C3c espectros de análisis químico por EDS para las muestras b de cada sistema	64

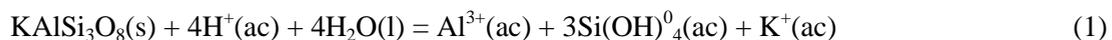
INDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	Pág.
1	Clasificación de los silicatos en base a su composición y estructura. Datos de Klein y Hurlbut, (1989)** y Essington, (2004)*	7
2	Dimensiones de las columnas y datos experimentales	20
3	Condiciones empleadas en el espectrofotómetro de absorción atómica para la determinación de Cu, Fe, Al, Si y Mn	23
4	Procedimiento para la determinación de ácido monosilícico por el método de azul de molibdeno	24
5	Resultados de análisis químico elemental del mineral de cobre de baja ley, obtenidos por la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica	27
6	Resultados de análisis químico elemental complementario del mineral de cobre de baja ley, obtenidos por la técnica de espectroscopia de ICP	28
7	Análisis elemental obtenido por EDS para la muestra de la semana 22	54
8	Análisis elemental obtenido por EDS para la muestra PQ	55
9	Análisis elemental obtenido por EDS para la muestra de la semana 6	56
10	Análisis elemental obtenido por EDS para la muestra PQ	57
11	Elementos presentes en las muestras de la figura 34 y su composición	60
12	Resultados de tamaño e índice de polidispersidad obtenidos por DLS para cada una de las muestras analizadas	62
13	Análisis elemental realizado por EDS en la muestra de la semana 22 de cada sistema.	65

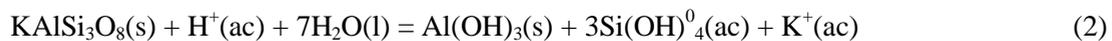
CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

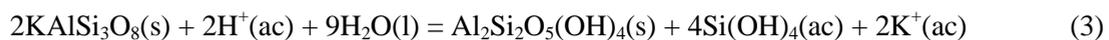
El aluminio (Al) y la sílice (SiO₂) son dos de los componentes más abundantes en la corteza terrestre, de ahí que estén normalmente asociados con otros minerales menos abundantes, pero que pueden contener metales de valor como es el caso del cobre. Cuando el contenido de cobre en una mena mineral (óxidos, sulfuros o sulfosales) es inferior a 0.5%, éste mineral se considera de baja ley, y bajo estas condiciones no es económicamente atractivo procesarlo para la concentración del cobre, debido al costo de molienda asociado. No obstante es un material que puede ser tratado en operaciones denominadas de lixiviación de terreros, donde la preparación y procesamiento del mineral requiere de mínimas operaciones. La operación de lixiviación en terreros consiste en amontonar rocas de mineral de tal forma que se genere una cama con una profundidad que va desde 6 hasta 90 m. Esta cama de mineral es entonces sometida a un proceso de lixiviación que está basado en la acción de una solución ácida (con y sin Fe(III) como agente oxidante), que al pasar a través del mineral lo lixivía generando una solución denominada PLS (de sus siglas en inglés, pregnant leach solution) ó licor de lixiviación; el cual, contiene todos los metales susceptibles de ser disueltos en ella, particularmente Cu (II), Fe (III) y Fe (II). Dado que los minerales predominantes en las menas de cobre de baja ley son de tipo sílice (cuarzo y arena) y aluminosilicatos (caolinita, feldespatos, mica, entre otros), su exposición a la solución ácida es inminente y también pueden llegar a ser disueltos dando lugar a las siguientes reacciones:



(K-feldespato)



(Gibbsite)



(Caolinita)

De manera general, las reacciones anteriores son usualmente observadas en sistemas de lixiviación ácida. En estos sistemas, se recomienda (Menacho, col., 2003) no permitir el avance de dichas reacciones ya que el aluminio disuelto y el ácido monosilícico (Si(OH)_4) generado, pueden producir efectos negativos en la etapa de extracción con solventes (Figura 1), sobre todo este último, ya que bajo condiciones de alta acidez tiende a polimerizar y puede generar lo que es conocido como partículas coloidales de sílica de acuerdo al esquema siguiente:



Las partículas coloidales de sílice formadas por esta reacción tienen propiedades emulsificadoras aún más fuertes que las presentadas por partículas finas en suspensión, de ahí que representen un problema al ponerse en contacto con la fase orgánica en la operación de extracción con solventes (SX), ya que promueven la generación del denominado “grumo” (Ritcey, Ashbrook, 1984).

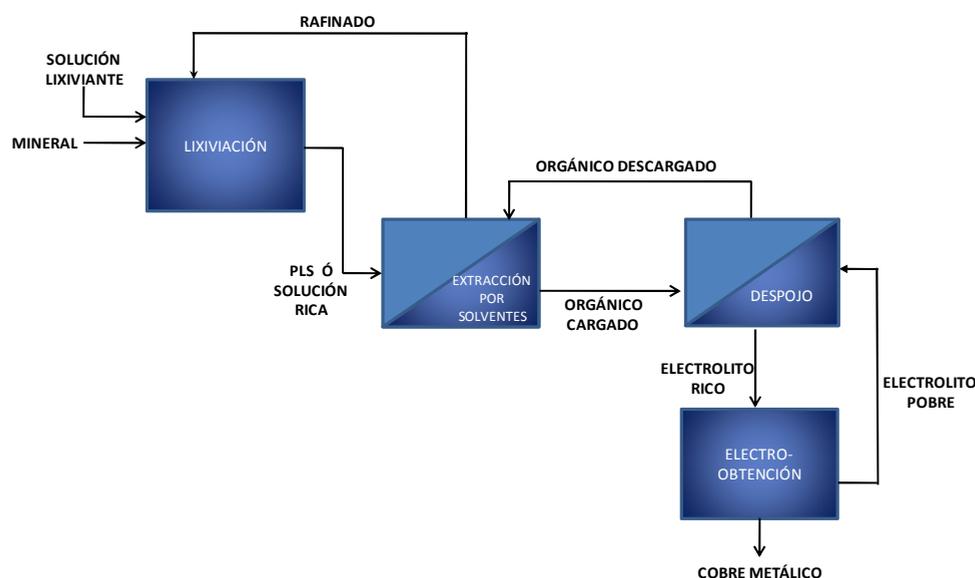


Figura 1 Esquema de operaciones unitarias involucradas en el proceso hidrometalúrgico de obtención de cobre.

La generación del grumo, da como resultado un incremento en la concentración de especies indeseables como Fe(III) (usualmente presente en el licor de lixiviación) en los electrolitos. El incremento en la concentración de Fe(III) se produce como consecuencia de un arrastre de impurezas de la fase acuosa en la fase orgánica, teniendo como consecuencia un efecto negativo en la eficiencia de corriente de la operación de electrowining (EW), y por ende, en la recuperación final de cobre.

Los mecanismos de reacción implicados en la formación de las partículas coloidales de sílica, no han sido aún definidos, y tampoco las condiciones de reacción, de ahí la importancia del presente trabajo que busca establecer condiciones experimentales en el laboratorio para obtener datos relevantes que detecten la presencia de sílica coloidal. Y permitan plantear las posibles condiciones de reacción de polimerización de la sílica a partir de la disolución de minerales de cobre en un medio ácido, así como también plantear una técnica que permita detectar la presencia de las partículas nanométricas en la solución del licor de lixiviación, ya que son difíciles de detectar.

La mayoría de los estudios que han abordado el problema de la formación de las partículas coloidales de sílice han sido enfocados en el proceso de extracción por solventes. Se han presentado propuestas para la remoción de estos coloides mediante tecnologías, que suelen ser muy costosas (Fletcher, Gage, 1985). Es claro que el conocimiento de las condiciones de formación de las partículas coloidales de sílica en el proceso de lixiviación, podrían ayudarnos a plantear nuevas metodologías para inhibir su formación y evitar entonces la afectación del proceso de recuperación de cobre en posteriores etapas.

Hasta este momento se ha relacionado la formación del grumo por presencia de coloides de sílica, no se ha considerado la posibilidad de que participen coloides de otra naturaleza química. Esto puede ser únicamente revelado a través de un análisis detallado de la composición del licor de lixiviación.

OBJETIVOS

Objetivo general:

Generar evidencia experimental sobre la presencia y formación de partículas coloidales en licores de lixiviación ácida; en sistemas que emulan las condiciones de operación de lixiviación de terreros de cobre.

Objetivos específicos:

- Establecer un diseño experimental que permita evaluar los sistemas en condiciones controladas.
- Analizar el licor de lixiviación con la finalidad de identificar la presencia de partículas coloidales empleando diferentes técnicas de análisis.
- Evaluar el efecto de condiciones oxidantes y pre-tratamiento del mineral en la generación de partículas coloidales.

HIPÓTESIS

Se propone que dentro de los productos de la disolución ácida del mineral, se obtienen las especies necesarias para la formación de partículas coloidales, cuya presencia en el licor de lixiviación es determinante en la formación del grumo en el subsecuente proceso de extracción por solventes.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES Y ASPECTOS RELEVANTES SOBRE PROCESOS INVOLUCRADOS EN LA LIXIVIACIÓN DE TERREROS

2.1 GENERALIDADES

De los elementos presentes en la corteza terrestre, el silicio es el elemento más abundante después del oxígeno. Cuando dos átomos de oxígeno se unen a un átomo de silicio forman el dióxido de silicio, el cual, combinado con óxidos de magnesio, aluminio, calcio y hierro forman los silicatos minerales de las rocas y suelos (Bergna, 1994), además, del 25 % de los minerales conocidos, cerca del 40% son silicatos (Klein, Hurlbut, 1989). Algunos silicatos tienen un papel muy importante como materia prima para la construcción, por ejemplo, una mezcla de arcillas y caliza se emplean en la producción del cemento Portland. Mezclas de silicatos se emplean en la fabricación de cerámicos, como los de gres, porcelana, vitrocerámicos y refractarios empleados en líneas de hornos para fabricación de aceros, cemento, vidrio, etc. La aplicación que se les da depende de las propiedades físicas que poseen, como son: si presentan brillo vítreo y de exfoliación; su densidad y dureza en la escala Mohs varía de acuerdo a los elementos químicos presentes y la estructura molecular que posean; algunos son triboluminiscentes y termoluminiscentes, y presentan diferentes grados de solubilidad, entre otras. Estas propiedades se deben a la estabilidad del enlace Si-O y da como origen las diferentes fases de silicatos que existen. (Liebau, 1985).

2.2 SILICATOS

La unidad fundamental en la estructura de los silicatos es el ión $[\text{SiO}_4]^{4-}$, el cual consiste de cuatro átomos de oxígeno circundantes en los vértices de un tetraedro regular y coordinado por un ión silicio tetravalente (Si^{4+}) en el centro (Figura 2).

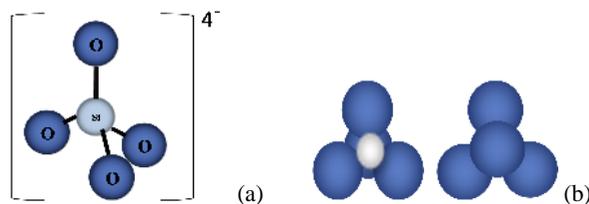


Figura 2 Unidad estructural de todos los silicatos (a) (figura modificada de Reich, 2008); y (b) representación de la estructura empaquetada del tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (figura modificada de Klein, Hurlbut, 1989).

El enlace covalente que une a los átomos de oxígeno y de silicio es muy fuerte y depende únicamente de un electrón de valencia que queda libre en el vértice del grupo tetraédrico $[\text{SiO}_4]^{4-}$, la mitad de la energía total del enlace Si-O está disponible en el ión oxígeno, por ello; tiene la potencialidad para unirse a otro ión de silicio y entrar dentro de otro grupo tetraedro, de este modo, se unen los grupos tetraedro para compartir el oxígeno. Este acomodo tetraédrico es general en las estructuras de los silicatos y las diferentes estructuras surgen de las diversas formas en que se combinan entre sí, por lo que, a menudo se hace referencia a una polimerización. (Klein, Hurlbut, 1989) (Figura 3).

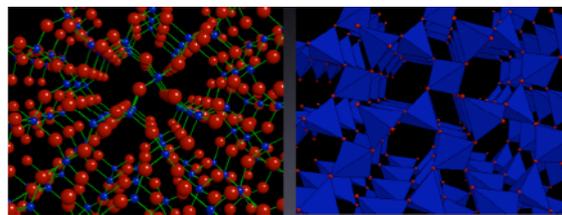


Figura 3 Esquema que indica la polimerización de los grupos $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Figura tomada de Reich, 2008.

De acuerdo al esquema de clasificación mineral de Dana, los silicatos se clasifican sobre la base del grado de polimerización del ión silicato $[\text{SiO}_4]^{4-}$. La carga negativa del silicato se contrarresta con la carga del catión de algunos metales como son: Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , K^+ , y Na^+ , entre otros (Klein, Hurlbut, 1989). En la Tabla 1, se presenta la clasificación de los silicatos en base a su composición y estructura. A continuación se describen solo algunos, que son de especial interés para este trabajo

2.2.1. FILOSILICATOS

También llamados silicatos de capa o de hojas, su unidad básica es el $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, tiene una carga eléctrica por unidad de silicio (-1) y una relación Si-O de 2:5. Es un silicato laminar característico, resultado de la combinación de dos tipos de unidades estructurales: 1) tetraedros en dos dimensiones, de Si-O (hoja tetraédrica); y 2) un arreglo en dos dimensiones de cationes (generalmente Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} o bien Fe^{3+}) en coordinación octaédrica con aniones oxígeno o hidroxilo (hoja octaédrica). Ambas hojas se enlazan mediante una capa de oxígenos compartida (Bohn, col., 1993). Un ejemplo de estos silicatos son las micas, la caolinita, montmorilonita, pirofilita, clorita, brucita, entre otras.

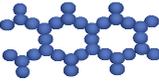
2.2.2 TECTOSILICATOS

Su unidad básica es el SiO_2 , en estos silicatos todos los iones oxígeno en cada tetraedro $[\text{SiO}_4]^{-4}$ son enlazados con los tetraedros vecinos. Lo que da como resultado una estructura estable y con enlaces fuertes. La carga por unidad de silicio es cero y la razón de Si-O es 1:2. Los tectosilicatos contienen una mayor cantidad de enlaces covalentes, por ello son resistentes a la intemperización y son comunes en suelos principalmente en fracciones de arena y sedimentos. Ejemplo de ellos se tiene los siguientes:

1) Grupo SiO_2

En su estructura no contiene otras unidades estructurales, es eléctricamente neutra. Hay 9 diferentes modos de arreglos geométricos conocidos como polimorfismos de SiO_2 , uno de los cuales es sintético. Dentro de este grupo se encuentra el: cuarzo, tridimita, cristobalita y ópalo, entre otros.

Tabla 1 Clasificación de los silicatos en base a su composición y estructura. Datos de Klein, Hurlbut, (1989)** ; Essington, (2004)*

CLASES SILICATO	ARREGLO DEL TETRAEDRO SiO_4	DESCRIPCIÓN	COMPOSICIÓN UNITARIA	EJEMPLO
Nesosilicatos		Unidades independientes de tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$ que no comparte átomos de O_2^- de las unidades de tetraedro vecinos*.	$(\text{SiO}_4)^{4-}$ **	Olivina : $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ **
Sorosilicatos		Dobles unidades de tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$, cada uno, comparte un simple átomo de O_2^- *.	$(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ **	Hemimorfita: $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ **
Ciclosilicatos		Anillos formado por 3 o 6 miembros de tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$, cada uno comparte dos átomos de O_2^- *.	$(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ **	Berilo : $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ **
Inosilicatos		Piroxeno: formado por cadenas simples de tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$, que comparten dos átomos de O_2^- *.	$(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$ **	Piroxeno: Enstatita MgSiO_3 **
		Anfibola: formado por cadenas dobles de tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$, que comparten tres átomos de O_2^- *.	$(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}$ **	Anfibola: Antofilita $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ **
Filosilicatos		Cada unidad de tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$ comparte tres átomos de O_2^- con los tetraedros vecinos. Resultando una estructura en forma de hojas*.	$(\text{Si}_2\text{O}_5)^{5-}$ **	Mica: Fogolopita $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ **
Tectosilicatos		Cada unidad de tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$ comparte completamente los átomos de O_2^- , formando redes tridimensionales con una unidad de composición SiO_2 *, **, .	$(\text{SiO}_2)^0$ **	Cristobalita Alta SiO_2 **

2) Grupo Feldespatos

Su estructura es similar a la de varios polimorfismos de SiO_2 , consiste en redes infinitas de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{-4}$ y también de $[\text{AlO}_4]^{-5}$. Cuando solamente un Si^{4+} es sustituido por Al^{3+} , la estructura puede ser neutralizada por un ión K^+ o Na^+ , y cuando dos Si^{4+} son sustituidos por Al^{3+} , la carga electrostática de la red puede ser balanceada por un catión divalente como el Ca^{2+} . En este grupo se tiene: La serie K-feldespato: microclina, ortoclasa, sanidina; La serie feldespato plagioclasa: albita, anortita; grupo feldespatoide: leucita, nefelina, sodalita, lazurita, petalita; serie escapolita: marialita, analcima, zeolita, natrolita, etc.

2.3 DISOLUCIÓN DE SILICATOS EN MEDIO ACUOSO

Un sistema que ejemplifica el mecanismo de disolución de silicatos en un medio acuoso es el proceso de disolución que origina la lluvia, el cual es conocido como intemperismo. La disolución de un mineral por el agua puede ser descrita por medio de la siguiente reacción general:



en dónde, M^{m+} es un catión metálico y L^{n-} es el anión correspondiente. La constante de equilibrio de disolución de esta reacción está dada por:

$$K_{dis} = \frac{(M^{m+})^a (L^{n-})^b (H_2O)^c}{(M_aL_b(OH^-)_c)(H^+)^c} \quad (6)$$

los paréntesis denotan las actividades de los reactantes y productos, y los exponentes deben de cumplir: $am + c + bn = 0$, debido a la condición de electro-neutralidad.

Es importante mencionar que en el caso específico de SiO_2 , no hay evidencia de que tenga una solubilidad significativa en ningún líquido aparte del agua. El SiO_2 muestra una baja solubilidad en agua pura e involucra una reacción de hidrólisis en la que se genera ácido monosilícico ($\text{Si}(\text{OH})_4$), de acuerdo a la siguiente reacción:

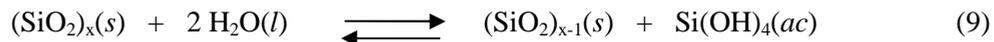


La constante de equilibrio K es igual a la actividad del ácido monosilícico en la solución (O'Connor, Greenberg, 1958).

$$K_{eq} = \frac{a_{H_4SiO_4}}{a_{H_2O}} \quad (8)$$

La solubilidad de la sílice depende de su estructura (amorfa ó cristalina), el pH de la solución, la temperatura y la presencia de otros iones.

La hidratación y la deposición de la sílice en agua, implica reacciones de hidratación y deshidratación, que son catalizadas por los iones OH⁻ (Iler, 1979).



Para una masa amorfa de sílice, la concentración de equilibrio de ácido monosilícico Si(OH)₄ a 25°C, corresponde a 70 ppm como sílice SiO₂ (Iler, 1979). Las formas más comunes de la sílice amorfa consisten en partículas muy pequeñas ó en agregados porosos, en las cuales su superficie es hidratada como grupos Si-OH

La presencia de sílice, y de ácido monosilícico en el producto de disolución de silicatos, se debe, en parte, al equilibrio que existe entre ambas especies en el medio acuoso.

Lin y Clemency (1981), realizaron experimentos de disolución a una serie de minerales de magnesio (brucita, antigorita, talco y flogopita) en agua destilada a 25°C y 1 atm de presión parcial de CO₂, encontrando que el Mg de las hojas octaedro de la antigorita, talco y flogopita fue liberado más rápidamente que el Si de las hojas tetraedro, sin embargo, la disolución fue incongruente. Al evaluar los cambios en pH a lo largo del tiempo encontraron que el pH aumenta por el consumo de H⁺ por el mineral hasta llegar a un estado estacionario.

2.4 MECANISMO DE DISOLUCIÓN Y REACTIVIDAD DE LOS SILICATOS EN MEDIO ÁCIDO

En una amplia revisión realizada por Terry (1983 a y b), explica la influencia que tiene la estructura, la naturaleza del catión de los silicatos y su reactividad sobre su disolución en un medio ácido.

Describe (Terry, 1983 a) la acción de los ácidos sobre los silicatos e indica que puede ocurrir uno de los siguientes efectos:

1. Ruptura completa de la estructura del silicato, con la correspondiente disolución estequiométrica del catión y de la sílice (SiO_2), lo que da origen a la sílica gel vía una polimerización de esta sílica en solución.
2. Descomposición parcial de la estructura del silicato, que conlleva a una disolución de los cationes y generación de un residuo de sílice (SiO_2).
3. Que no haya reacción.

Debido a la fuerza del enlace covalente Si-O en algunos silicatos de cadena no son fácilmente descompuestos en silicatos más simples, por ello, reaccionan lentamente en ácido y generan sílice (SiO_2) como residuo. Alexander, col. (1954); reportan la solubilidad de la sílice amorfa en agua es de aproximadamente 0.015% en un intervalo de pH de 2 a 8 (Figura 4).

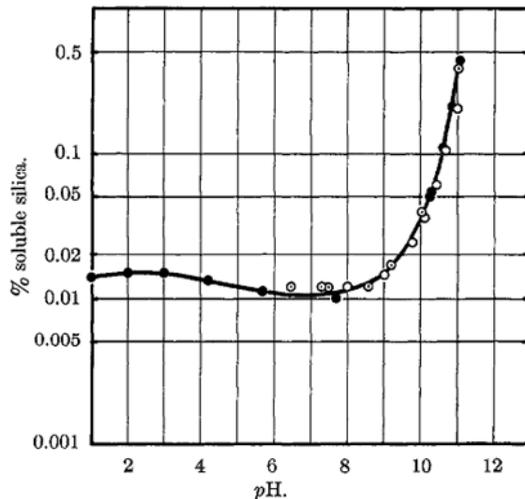
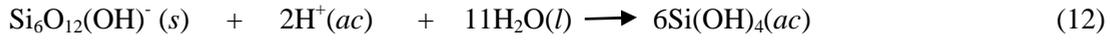
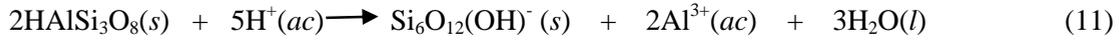
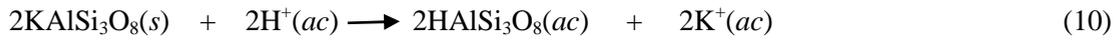


Figura 4. Solubilidad de la sílice en agua, pH ajustado con HCl ó NaOH. Figura tomada de Alexander, col. (1954).

Actualmente numerosos estudios han demostrado que la hidrólisis del mineral ocurre con la formación de complejos en la superficie; por la adsorción y desorción de protones y ligandos desde el seno de la solución (Chou, Wollast, 1985; Schott, Oelkers, 1995). Cómo lo ha demostrado Dietzel, (2000), la disolución de los silicatos se puede ejemplificar, por las siguientes reacciones que ocurren en la disolución de un feldespato:



En la reacción (10), los cationes (K^+) son intercambiados por los iones H^+ llegan a un equilibrio en la superficie del mineral (Hellmann, col., 1989; Casey, col., 1991) y se forma HAlSi_3O_8 , que es un complejo en la superficie. En la reacción (11) se produce la liberación del ión Al^{3+} y la formación de un complejo de sílice activado $\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH})^-$. La sílice podría arreglarse como un polímero sobre la superficie del mineral o liberarse en la solución como una especie de sílice disuelta. En la reacción (12), los enlaces de Si-O-Si dan lugar al ácido monosilícico. En este paso, la despolimerización es un proceso lento donde considera la velocidad de disolución de la sílice con contenido de sólidos. Este mecanismo de disolución también fue planteado por Choi, (2004).

Una serie de estudios realizados en feldespatos, indican que la liberación Al es mayor al inicio de la reacción (Hellmann, col., 1989; Casey, col., 1991); dando lugar a una disolución no estequiométrica a valores muy bajos de pH; la concentración de Al liberado es de 8 a 20 veces la concentración esperada para el Si (Holdren, Speyer, 1985). La hidrólisis del Al y Si exhibe diferentes afinidades al H^+ , lo que sugiere que los sitios específicos del mecanismo de reacción cambian en función del pH.

Estudios realizados por De Pablo (1986), sobre la disolución de caolinita y metacalinita, muestran que esta última es más soluble en medio ácido, con una disolución preferente de Al y el Si permanece insoluble, lo cual depende del lugar que ocupa en la estructura. Kline, Floger (1981), en estudios de ataque ácido (HF) de silicatos (filosilicatos), concluyeron que las capas de silicatos son atacados preferencialmente en sitios donde el octaedro de Al y las hojas de Mg están expuestas y las reacciones en esos sitios determina la velocidad a la cual la red se disuelve.

De acuerdo a Dietzel (2000), quién realizó una serie de experimentos sobre la disolución de una gran variedad de silicatos (albita, ortoclasa, moscovita, sepiolita, cuarzo, sílice, gel de sílice entre otros) en soluciones acuosas de ácido sulfúrico a un pH de 3, demostraron que la mayoría de las soluciones contenían ácido silícico, como especies poliméricas y monoméricas, las cuales podrían conservarse por periodos de tiempo que dependía de la composición química de la solución.

Chen, Brantley (1997), han propuesto que la velocidad de la reacción de disolución de la mayoría de los silicatos puede expresarse como una función del pH, y en base a esto se expresa por:

$$r = k [H^+]^n \quad (14)$$

dónde, k : es la constante de velocidad ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$); $[H^+]$ es la concentración de iones hidrógeno en la solución y n es el orden de reacción empírico (Chen y Brantley, 1997). Así la protonación o hidroxilación en la superficie del mineral depende básicamente del pH. Se sugiere que la adsorción de protones, sobre la superficie oxidada, podría explicar la dependencia del pH, en la velocidad de disolución.

Varios investigadores han realizado estudios de disolución de silicatos, evaluando efectos de pH, temperatura y fuerza iónica (Nagy, col., 1991; Westrich, col., 1993; Chen, Brantley, 1997). También han evaluado el efecto de ácidos orgánicos (oxalato y citrato), sobre la disolución de los silicatos ortoclasa y cuarzo puro, a una temperatura de 80°C y un pH de 6.0, en donde se observó que bajo esas condiciones la presencia estos ácidos promueve la solubilidad de aluminio y silicio (Blake, Walter 1996). Este efecto también ha sido observado por Zhang, Bloom (1999), en estudios cinéticos de disolución del silicato Hornblenda.

Berger, col. (2002), analizaron la cinética de disolución del mineral sanidina, bajo condiciones hidrotérmicas y temperaturas de 100 a 300°C , pH neutro, y saturación del mineral con respecto al cuarzo. En estas condiciones la velocidad de disolución de la sanidina ocurre a un pH cercano al neutro y en condiciones cercanas al equilibrio.

En resumen, durante la disolución de un mineral, ocurre una liberación de un catión, algunos complejos, ácido monosilícico y sílice. Las cantidades y velocidades dependerán de la naturaleza del silicato y de las condiciones experimentales.

2.5 TEORÍA GENERAL DE POLIMERIZACIÓN DEL ÁCIDO MONOSILÍCICO

El mecanismo de polimerización para la formación de partículas coloidales a partir del ácido monosilícico en medio acuoso, ha sido estudiado ampliamente por Iler (1979), quien ha descrito los procesos de polimerización en diferentes medios (Figura 5).

Este autor plantea tres etapas de polimerización:

1.- Polimerización del monómero de ácido silícico en la que da lugar a la formación de partículas coloidales. En esta primera etapa el monómero es estable a bajas concentraciones en el medio acuoso e inicia su unión con otros monómeros formando dímeros, los cuales pueden unirse a monómeros y/o a otros dímeros, dando lugar a los oligómeros (especies triméricas, tetraméricas, cíclicas; todas especies posibles de sílica). Esta etapa depende del pH de la solución, a pH 2 es muy lenta y ocurre en horas; sin embargo se completa en minutos o en segundos a un pH de 8 a 9.

2.- Crecimiento de las partículas coloidales: Esta etapa está denominada de propagación o transferencia de la polimerización. En condiciones alcalinas, la continua polimerización de los oligómeros produce partículas coloidales densas de 3 nm hasta menos de 100 nm de tamaño. En condiciones ácidas, las partículas son extremadamente pequeñas y cesa el crecimiento después de alcanzar un diámetro de 2-3nm. En estas condiciones las partículas formadas no presentan carga, lo que origina que ocurra una agregación (aún a muy bajas concentraciones). La velocidad de agregación depende del número de partículas presentes por unidad de volumen y en menor grado de su tamaño.

3.-Unión de las partículas para formar cadenas ramificadas, después redes y finalmente se extienden a través del medio líquido espesándolo hasta formar el gel.

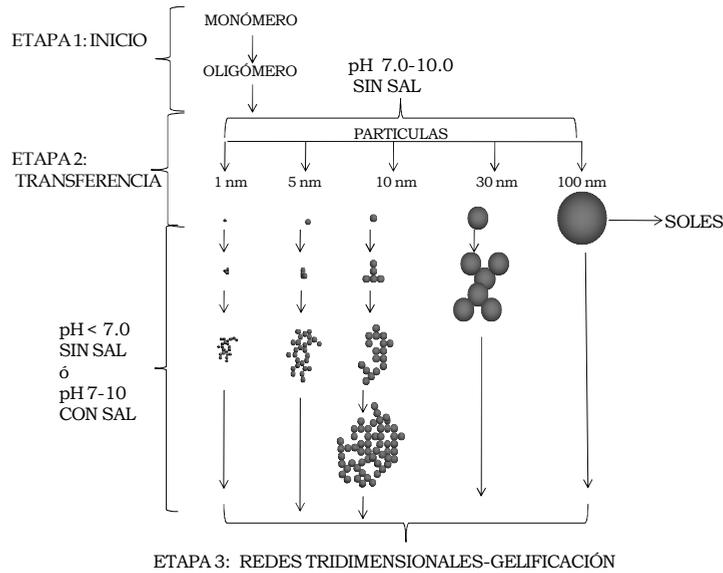


Figura 5. Comportamiento de la sílice en la polimerización en medio ácido sin sal, en medio alcalino sin sal y en medio alcalino con sal. Una vez formada la partícula se agregan dentro de redes tridimensionales y forman geles. Esquema modificado de Iler (1979).

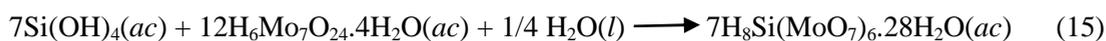
La polimerización presente en estas etapas involucra la condensación de los grupos silanol (-SiOH):



Los factores que influyen en la polimerización del ácido monosilícico son: el pH, la temperatura, la fuerza iónica, el grado de saturación y la presencia de otras sustancias. Potapov, col. (2005), estudiaron la formación de sílica coloidal en una solución hidrotermal de Kamchatka, Russia. En sus experimentos demostraron que la cinética de reacción de la polimerización de la sílice es de primer orden; en condiciones de supersaturación, la constante de velocidad se incrementa con el aumento de la temperatura. La acidificación de la solución y el decremento en el pH lleva a la disminución de la constante de velocidad de la reacción e inhibición de la polimerización

En el licor de lixiviación, es difícil detectar los monómeros y los oligómeros, por el tamaño pequeño que poseen, por lo que se emplean las técnicas de dispersión de luz, crioscopía, medidas de viscosidad, y estudios de diálisis, que permiten determinar el peso molecular y/o el número de átomos de silicio por molécula presentes en la solución.

Así mismo, se emplean métodos químicos y métodos que involucran al ácido silicomolibdico (Iler, 1979). Para éste se evalúa el comportamiento de la sílice soluble y de los coloides de sílica, a partir de la reacción del ácido monosilícico con el ácido silicomolibdico, que da lugar a un complejo amarillo, de acuerdo a dos posibles reacciones:



2.6 PRESENCIA DE PARTICULAS COLOIDALES EN LOS PROCESOS HIDROMETALURGICOS Y LOS EFECTOS NEGATIVOS QUE GENERAN.

Varios autores han planteado que el ácido monosilícico, producto de la disolución de algunos silicatos, polimeriza rápidamente a altas concentraciones e involucra la condensación de los grupos silanol (Si-OH) para formar enlaces siloxano (Si-O-Si). La reacción general que describe la polimerización está descrita por la ecuación (14). Inicialmente se forma ácido polisilícico de bajo peso molecular, que reacciona de manera continua, dando lugar a polímeros con tamaños coloidales de 0.001 a 0.1 μm ; dependiendo de factores tales como la temperatura, pH, concentración de sales disueltas, especies silíceas e impurezas. (Espiriari, col., 2006; Gnoinski, 2007). La polimerización por condensación involucra un mecanismo iónico cuya velocidad de polimerización es proporcional a la concentración de los iones H^+ (debajo de un pH = 2), y de la concentración de OH (arriba de pH = 2) (Terry, 1983b).

Musadaidzwa, Tshiningayamwe (2009), plantean que la sílice en el licor de lixiviación podría existir en 3 posibles formas: 1) sílice suspendida, que una vez que entran en la emulsión pueden llegar a contribuir en el volumen del crudo; 2) Sílice soluble, una vez que se reduce la selectividad del proceso de lixiviación, su concentración aumenta y polimerice dando lugar a la siguiente forma 3) sílica coloidal, polímeros de tamaño nanométrico que pueden ocasionar problemas en el sistema de SX y que un cambio en las condiciones del sistema da lugar a la formación de un gel.

Se ha propuesto que en el proceso hidrometalúrgico, empleado en la recuperación de algunos metales de interés comercial por lixiviación ácida de minerales de baja ley, se

obtiene el ácido monosilícico (Terry, 1983 a y b; Fletcher, Gage, 1985; Readett, Miller, 1995; Sperline, col., 1998; Espiari, col., 2006; Gnoinski, 2007; Souza, col., 2007), que forma parte de los productos que contiene el licor de lixiviación, el cual polimeriza a formando partículas coloidales de tamaños nanométrico, que no son fáciles de detectar y cuya presencia es evidente en la formación del crudo en la etapa de extracción por solventes. En la cual, el licor de lixiviación que forma parte de la fase acuosa toma contacto con una fase orgánica que contiene el extractante. Los productos de la lixiviación presentes en la fase acuosa (iones metálicos, partículas sólidas finas, formas solubles en esta fase), toman contacto con la fase orgánica emulsifican dando lugar a una mezcla estable, la cual es una fase intermedia en el proceso de recuperación que es conocida como “grumo” (Ritcey, 1980; Sperline y col., 1998; Fletcher y Gage, 1985; Readett y Miller, 1995; Gnoinski, 2007).

El grumo es un problema muy común que se da en las industrias mineras, y origina una gran pérdida de solvente en el circuito de SX afectando los costos de operación y además provoca contaminación del denominado electrolito rico.

Hay una gran variedad de causas que pueden originarlo, una sola planta puede tener un problema único por operación. Dentro de los factores que están involucrados son: el tipo de mineral, composición de la solución, composición del solvente, presencia de compuestos orgánicos, diseño, forma de agitación, etc., los cuales, pueden afectar adversamente la operación química y física de la operación en el circuito de extracción por solvente y dar lugar la formación del grumo (Ritcey, 1980). Los aspectos fisicoquímicos del grumo varían de acuerdo al proceso, y se debe a la composición del inorgánico, el contenido orgánico, color, densidad, cantidad de impurezas que contiene el licor de lixiviación etc. Análisis realizados a diferentes muestras de grumo y de diferentes plantas, muestran que comúnmente contienen los siguientes componentes químicos (Si, Al, Fe, Mn, P, SO₄); partículas sólidas (SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃); además de especies minerales cristalinas (mica (muscovita), arcillas (caolinita), sílice (cuarzo), jarosita, sílica, sulfatos inorgánicos (yeso)); solvente y extractante. (Ritcey, 1980; Burniston, col., 1992; Aminian, Bazin, 1999; Tetlow P., 2003; CYTEC Industries, Case study, 2006). Todos estos compuestos varían tanto en proporción como en composición dependiendo del tipo de mineral, la naturaleza de la solución de alimentación, componentes del circuito de remoción y despojo, cantidad de impurezas, tipo de

proceso, entre otros factores. Por ejemplo, estudios realizados durante el proceso hidrometalúrgico del mineral Skorpion estudiado por Gnoinski, (2007); que comprende la lixiviación atmosférica de minerales de óxidos de zinc, con ácido sulfúrico, para la extracción de Zn. Proceso que le sigue a una extracción por solventes y electrodeposición. Análisis elemental realizados al grumo indican la presencia de cantidades significativas de Si, Zn, Al, Ni y Cu. Liu, col., (2002), mencionan que aumenta el grumo con el incremento en el valor de pH, y con ello los iones Fe, Cu, Al, Ca, Mg, SiO₂, etc., al hidrolizarse y polimerizar los iones metálicos.

Se realizaron estudios a diferentes grumos por técnicas de espectroscopia de IR y UV-VIS (Sperline, col., 1998). A dos de los grumos los analizaron por cromatografía de capa delgada e identificaron la presencia de grandes cantidades de ácidos carboxílicos incluyendo ácidos carboxílicos alifáticos y de ésteres, y los complejos de cobre con el extractante no se concentraron en el grumo. Identificaron en el material insoluble unas bandas en el espectro que podrían sugerir la presencia de los coloides de sílica. Las compararon con espectros de estándares de minerales de caolinita e illita, la suma de sus espectros los compararon con el espectro del grumo, encontrando grandes semejanzas.

Se han realizado una gran cantidad de estudios enfocados en la composición del grumo, que nos muestran la variabilidad de su composición dependiendo del tipo de proceso del que proviene. Algunas metodologías empleadas en la inhibición de la formación del grumo; como es el adicionar una solución concentrada de H₂SO₄ (curado ácido) previa al proceso de lixiviación, modifica la superficie del mineral transformando las especies minerales presentes e inhibe la disolución de algunas especies de silicatos (Menacho, col., 2003). De la misma manera, un curado férrico en donde está presente el ión Fe³⁺, competirá con la disolución ácida del mineral e inhibirá la disolución de los silicatos.

Además, Fletcher, Gage (1985) han empleado técnicas de filtración y/o adsorción sobre carbón activado, para lograr una mejor remoción de los coloides de sílica. Sin embargo, estos procedimientos no han podido ser escalados a nivel industrial, porque implican un aumento significativo en los costos de operación.

Otros estudios han propuesto la adición de coalescentes, como poliglicoles o polietilénóxido (Readett, Miller, 1995), así como la adición de iones fluoruro (Fletcher,

Gage, 1985), durante el proceso de extracción por solventes, con la finalidad de estabilizar la solución. Esto sin embargo, no ha tenido el éxito esperado.

Actualmente no hay estudios que se enfoquen en la composición del licor de lixiviación, así entonces, una de las propuestas del presente trabajo, es evaluar el licor de lixiviación producto de diferentes condiciones de lixiviación para identificar la presencia de partículas coloidales y evaluar las condiciones que las generaron. A partir de la información que se obtenga se podrá plantear propuestas para inhibir la formación de estos coloides.

CAPITULO 3

METODOLOGÍA DE PRUEBAS, TÉCNICAS DE ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN

3.1 MATERIALES Y MÉTODOS

1) MINERAL

Para los estudios realizados en este trabajo se usó un mineral fresco de cobre de baja ley proveniente de la mina Caridad en Nacozari Sonora.

2) SOLUCIONES

Las soluciones empleadas en este trabajo fueron preparadas con reactivos de grado analítico y agua desionizada, calidad Millipore. (Ver Apéndice B)

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL

Se realizó un muestreo aleatorio por la técnica de cuarteo con la finalidad de obtener una muestra representativa del mineral. Empleando un mortero se trituro hasta convertirlo en polvos y se repitió la técnica de cuarteo, para obtener una muestra representativa que se utilizó en los análisis de difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEB).

La muestra para DRX se colocó en un portamuestras cuidando que no presentara una orientación preferencial de los cristales. Para la técnica de MEB, se preparó un probeta cilíndrica que contenía los polvos montados en resina epóxica. La superficie de esta probeta fue desbastada mediante pulido, hasta obtener un acabado espejo, lo cual permite observar las uniones de fases y características de asociación de los minerales presentes. Para lograr una mayor conductividad de la muestra y obtener una mejor imagen, la superficie pulida de la probeta fue recubierta con carbón. Se empleó un equipo Rigaku modelo DMAX2200, con la finalidad de conocer las asociaciones mineralógicas presentes, las condiciones de medición a un ángulo 2θ de $4^\circ - 90^\circ$, una velocidad de $5^\circ/\text{minuto}$, kilovoltaje de 30kV, amperaje de 30 mili amperes, una lámpara de cobre con radiación ($k\alpha$ cobre) y un filtro de níquel. La identificación de los picos se realizó empleando la base de datos JCPDS.

En la técnica de MEB se empleó un equipo Phillips modelo XL30, para obtener información sobre las características morfológicas del mineral y su composición. El objetivo principal de estos análisis fue identificar las especies químicas presentes en el mineral, y de manera particular las fuentes de silicio presentes. El análisis se llevó a cabo a 20kV, tamaño de spot de 5mm, una distancia de trabajo de 10.6 y magnificaciones desde 155X hasta 12,080X; asimismo se realizó el análisis químico puntual mediante la técnica de espectrometría de energía dispersa (EDS) a un ángulo de 35 °. Se determina la composición de las fases minerales presentes relacionando los pesos moleculares que muestra el equipo con los pesos moleculares teóricos de las especies que contienen esos elementos.

3.3 SISTEMAS DE LIXIVIACIÓN EN COLUMNA

Para las pruebas en columna, se empleó mineral fresco con tamaño de partícula de 0.5 pulgadas; para ello, el mineral procedente de mina se procesó mediante trituración y molienda, para obtener un tamaño de partícula homogéneo, el mineral fracturado y/o molido se sometió a un proceso de cribado hasta obtener el tamaño requerido.

Tabla 2 Dimensiones de las columnas y datos experimentales

SISTEMA	C1	C2	C3
Material columna	Acrílico		
Dimensiones	L: 180cm; d _i : 2in		L: 90cm; d _i : 2in
Mineral	Cobre de baja ley tamaño de ½ in.		
Flujo	10L.h.m ² (Constante y controlado en ~0,14 ml.min.m ²)		
Activación	5 Periodos de aprox. 50 días	3 Periodos de aprox. 50 días	
Reposo	Periodo de 2 semanas entre cada ciclo		
Lixivante	Solución de H ₂ SO ₄ 15g/L	Solución de H ₂ SO ₄ 15g/L con 5g/L de Fe(III)*	Solución de H ₂ SO ₄ 15g/L
Pre-tratamiento	No	No	Curado ácido (H ₂ SO ₄ conc. 24 h.)
Muestreo	Semanal		
Tipo de muestra	Puntual		

* Se empleó una solución de refinado, a partir de la cual se preparó la solución de Fe (III) de 5g/L que se agregó a la solución lixivante del sistema C2.

En estas pruebas se usaron 3 columnas cilíndricas de acrílico identificadas como C1, C2, y C3. Cada una de estas columnas fue empacada con mineral fresco. Previo y posterior al empaque, se colocó en el fondo y en la parte superior de la columna una malla tipo mosquitero y sobre esta un material tipo “entretela”. En el fondo, esto sirvió para evitar acumulación de finos en la válvula de salida y en la parte superior esto sirvió para lograr una distribución más homogénea de la solución de riego. Las dimensiones de estas columnas y sus condiciones de operación se dan en la tabla 2.

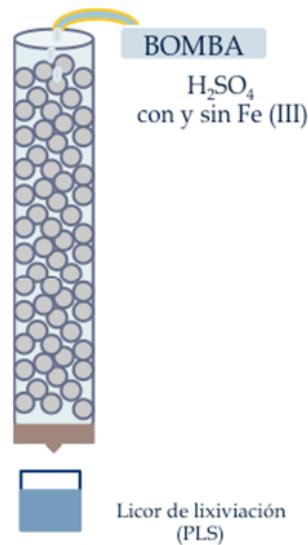


Figura 6 Esquema del sistema de lixiviación en columna.

Para el proceso de irrigación se empleó una bomba peristáltica que permitió mantener un flujo controlado de la solución lixivante. Para facilitar el muestreo del licor de lixiviación, se acondicionaron válvulas en el fondo de cada columna, la figura 6 representa el sistema experimental de pruebas. Las muestras de licor de lixiviación fueron obtenidas en forma semanal, tomando un volumen de aproximadamente 80 mL, las cuales fueron analizadas mediante técnicas de titulación, espectroscopia de absorción atómica (EAA), dispersión de luz dinámica (DLS) y microscopia electrónica de transmisión (MET).

3.3.1 PRE-TRATAMIENTO DE CURADO ÁCIDO DEL MINERAL (SISTEMA C3)

El mineral se sumergió durante 24 horas en una solución de ácido sulfúrico concentrado. Después de ese tiempo, se separó el ácido del mineral y con ayuda de un embudo de plástico el mineral se colocó dentro de la columna, una vez empacutada se cerró la válvula de salida. Para eliminar el exceso de ácido, se agregó agua destilada

hasta cubrir todo el mineral y se mantuvo así durante 24 horas, se retiró el agua de enjuague y después se inició la lixiviación de la misma manera que en los otros dos sistemas.

3.4 ANÁLISIS DE LAS SOLUCIONES.

La determinación de la concentración total de metales disueltos (Cu, Fe, Al, Si y Mn), en las muestras de licor de lixiviación, fue realizada por espectroscopia de absorción atómica (EAA). Adicionalmente, se registró la variación de Fe (II) y Fe (III) en cada muestra. Esto se realizó mediante un análisis de la concentración de Fe (II) por titulación con dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), con estos datos y la concentración de Fe total se determinó, por diferencia la concentración de Fe (III).

La evolución del pH y las condiciones óxido-reductoras de la solución, fueron registradas en cada muestra empleando un pH metro Termo Orión, modelo 420 A+. Para la medición del pH se empleó un electrodo de vidrio con referencia de Ag/AgCl y para la medición de ORP un electrodo mixto de Pt con referencia de Ag/AgCl cuyo potencial de referencia es de 197 mV. Todos los resultados de potencial obtenidos en este trabajo se reportan en la escala del electrodo estándar de hidrógeno.

3.4.1 ANÁLISIS DE COMPOSICION ELEMENTAL

Se prepararon diluciones de las muestras del licor de lixiviación a analizar, en razón de 10, 100 y 1000. Las cuales se llevaron a análisis elemental por espectroscopia de absorción atómica en un equipo Perkin Elmer Modelo 3110 con lámparas de cátodo hueco serie Lúmina de Perkin Elmer, con la finalidad de determinar la concentración de Cu, Fe, Al, Si y Mn, a lo largo de los periodos de activación. Para realizar la curva de calibración se emplearon estándares certificados de cada elemento de la marca Perkin-Elmer con una concentración de 1000 ppm. Las condiciones que se emplearon en las mediciones se describen en la tabla 3.

Tabla. 3 Condiciones empleadas en el espectrofotómetro de absorción atómica para la determinación de Cu, Fe, Al, Si y Mn.

METAL	onda (nm)	Curva de calibración (ppm)	Fuente de radiación (Flama)
Cu	324.8	0 - 5	Aire - Acetileno
	327.4	0 - 60	
Fe	271.9	0 - 60	Aire - Acetileno
Al	309.3	0 - 30	Óxido nitroso- Acetileno
Si	251.6	0 - 40	Óxido nitroso- Acetileno
Mn	279.3	0 - 9	Aire - Acetileno

3.4.2 DETERMINACIÓN DE ÁCIDO LIBRE

A partir de los resultados del análisis químico, se tomaron las concentraciones (en g/L) de Fe, Cu y Al que determinan la cantidad de CaCDTA (enmascarante) que se necesitó para determinar el ácido libre. El enmascarante hidroliza estos metales, lo que aumenta la concentración de H⁺ en la solución y por ello aumenta la concentración de ácido libre. Se utilizó una solución de NaOH 0.1N, con la cual, se valoraron 10ml de la solución problema en presencia de solución enmascarante, esta solución se llevó a una temperatura de entre 70 y 80 °C, posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se tituló hasta llegar a un pH de 5.7, la concentración de ácido se calcula por medio de la siguiente expresión:

$$[\text{Ácido libre}] \text{ g/L} = \frac{\text{mL NaOH} \times [\text{NaOH}] \times \text{Wequivalente del ácido}}{\text{mL alícuota}} \quad (18)$$

La concentración del NaOH se determinó en base a los volúmenes gastados de la primera determinación. Si es un volumen alto (>15 mL) se utiliza una solución más concentrada (1N), si es muy poco (<1 mL) una solución menos concentrada (0.01N).

3.4.3 DETERMINACION DE ÁCIDO MONOSILÍCICO

Se realizó un análisis colorimétrico por el método de molibdeno de acuerdo al procedimiento mostrado en la tabla 4. En este análisis se empleó un espectrofotómetro de ultravioleta - visible modelo Cary 50 de Varian Inc. Se realizó primero la curva de calibración y posteriormente se analizaron las muestras, para cuantificar la concentración de ácido monosilícico (H₄SiO₄), este resultado se obtiene directamente. Las

mediciones se llevaron a cabo a una temperatura de 25° C y una longitud de onda de 650 nm, se emplearon celdas semimicro desechables de polimetilmetacrilato (Fisherbrand), con un paso óptico de 1 cm, y un volumen de 1.5 ml de muestra filtradas (filtro de jeringa con membrana de PTFE 0.2 µm de Whatman), las mediciones se realizaron inmediatamente para evitar posibles cambios en el color de las muestras.

TABLA 4. Procedimiento para la determinación de ácido monosilícico por el método de azul de molibdeno.

	BLANCO	MUESTRA
	agua destilada	Muestra ó estándar (Na ₂ SiO ₃)
Volumen	100 µl	100 µl
Dilución con H ₂ SO ₄ 15 g/L	900 µl	900 µl
Ácido clorhídrico (HCl) al 10 %	100 µl	100 µl
Molibdato de amonio al 10 %.	100 µl	100 µl
	Agitar y reposar 5 min.	
Ácido oxálico (HO ₂ CCO ₂ H) al 10 %	40µl	40µl
	Agitar y reposar 2 min.	
Sulfito de sodio (Na ₂ SO ₃)	200 µl	200 µl
	Agitar y reposar 2 min.	
	Leer absorbancia a una de 650 nm, en un Espectrofotómetro UV-Vis Cary 50 (Varian)	
	Curva de calibración para determinar la [H ₂ SiO ₄], (0, 2.5, 5, 10, 15 y 20 ppm.)	

3.4.4 TITULACIÓN DE IONES FERROSOS EN MEDIO ÁCIDO

Esta técnica es sólo aplicable para la determinación de Fe(II) total en soluciones que contengan hierro disuelto en presencia de altas concentraciones de otros metales en solución. La principal interferencia en este método es la presencia de hierro en forma sólida, es necesario que la solución esté perfectamente filtrada para evitar este problema. No se ha especificado el límite de detección de hierro en esta técnica pero por la experiencia obtenida durante los análisis se encontró que las concentraciones medibles van desde 50ppm hasta 50 000ppm. En todas las mediciones se tomó 1mL de muestra en un vaso de precipitado de 50mL y se agregó 1mL de la mezcla de ácidos y 2 gotas de la solución del indicador de ácido difenilamin-4-sulfónico, se tituló con K₂Cr₂O₇ agitando constantemente hasta obtener un color violeta permanente, y se

registró el volumen consumido. Para calcular la concentración de iones ferrosos se utiliza la siguiente relación:

$$1 \text{ mL de solución gastada de } K_2Cr_2O_7 = 1 \text{ g/L Fe(II)} \quad (19)$$

3.4.5 IDENTIFICACIÓN DE PARTÍCULAS COLOIDALES.

Para determinar la presencia de partículas coloidales en el licor de lixiviación se hizo una primera prueba utilizando el efecto Tyndall, para ello, se hizo incidir un haz de luz en la muestra y se observó el haz de luz en la solución: si esta esparce la luz, entonces hay partículas suspendidas en la solución. Un esquema del experimento se muestra en la figura 7. Para la realización de ésta prueba se filtraron las muestras (filtros de jeringa con una membrana de PTFE de 0.2 μm de Whatman) y se almacenaron durante 15 días, esto con el fin de permitir que aglomerados suspendidos pudieran sedimentarse. En este experimento se tomaron fotografías de cada muestra a tiempo cero y después del almacenamiento.

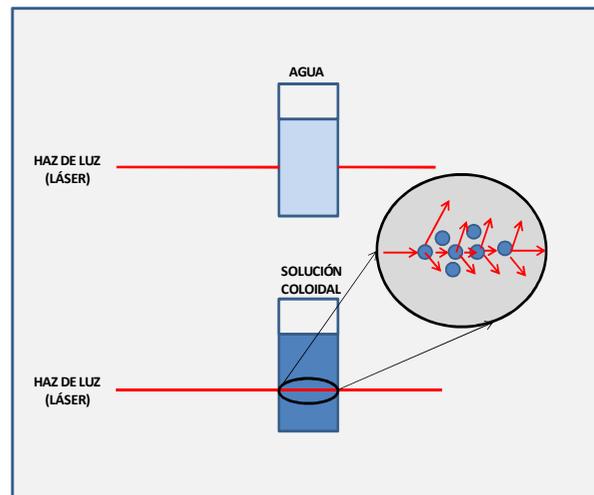


Figura 7. Esquema del Efecto Tyndall

Para determinar el tamaño de los coloides presentes en el licor de lixiviación, se empleó un equipo Zetasizer Nano SZ 3660 de Malvern Instruments. Este aparato mide el tamaño de los coloides por medio de dispersión de luz dinámica (DLS), producida por el movimiento browniano de las partículas coloidales. Las muestras fueron filtradas previamente utilizando filtros de jeringa con membranas de (PTFE) de la marca Whatman 0.2 μm . Para la medición se emplearon celdas rectangulares, semimicro, desechables de polimetilmetacrilato (Fisherbrand). Este aparato emplea un láser verde

(532 nm) y realiza las mediciones a un ángulo de 173° , a una temperatura de 25°C . La medición fue hecha en medio acuoso y por triplicado.

Se empleó, además, la técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET) acoplada con espectrometría de energía dispersa (EDS). (JEOL modelo 1230). La caracterización se hizo a diferentes tiempos de lixiviación considerando un tiempo por cada periodo de activación: 0, 7, 14, 22 semanas en los tres sistemas, y solo para el sistema C1, además, se analizaron las muestras de las semanas 30 y 38. En la preparación de la muestra se utilizó una dilución con 1 ml de muestra con 0.5 ml de agua desionizada, de la cual se tomaron $100\ \mu\text{l}$ que se depositaron en rejillas de níquel recubiertas con carbón y formvar, con 100 mallas (Electron Microscopy Sciences). Una vez depositada la muestras, estas se secaron y después se analizaron en el microscopio con la finalidad de obtener imágenes. Las imágenes fueron tomadas con un voltaje de aceleración de 100kV y se manejaron a diferentes magnificaciones en el intervalo de 4,000X hasta 120,000X. El análisis químico por EDS se realizó a un ángulo de inclinación de 45° y 100Kv. Adicionalmente se obtuvieron los patrones de difracción de algunas partículas para determinar su estructura. De igual forma que en el análisis realizado por MEB la determinación de la composición se realiza en base a los pesos moleculares.

Con la finalidad de flocular las partículas coloidales presentes en el licor de lixiviación, se empleó un polielectrolito positivo (solución de polietileneimina al 1% (PEI)), el cual colecta los coloides. Se mezcló $1000\ \mu\text{l}$ de muestra con $100\ \mu\text{l}$ de PEI. La caracterización de estos flóculos para determinar las medidas de tamaño y potencial zeta, se empleó un equipo Zetasizer Nano SZ 3660 de Malvern Instruments. Para obtener las imágenes de los flóculos se utilizó la técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET) acoplada con espectrometría de energía dispersa (EDS) para obtener el análisis químico. (JEOL modelo 1230).

CAPITULO 4

RESULTADOS DE PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN EN COLUMNA

4.1 CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL

La caracterización del mineral fresco antes de ser introducido a las columnas de lixiviación, fue hecha por técnicas espectroscópicas y microscópicas. Los resultados obtenidos han aportado información relevante con respecto a la composición química elemental, y a las fases minerales presentes. Con lo cual, ha sido posible identificar los minerales más susceptibles de lixivarse en medio ácido y por tanto, identificar las posibles especies disueltas en el licor de lixiviación. A continuación se detallan resultados de los análisis realizados para tal caracterización.

4.1.1 ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (EAA)

El mineral empleado en estas pruebas, es denominado mineral de cobre de baja ley (<0.5 % de cobre); lo cual se confirma a través de los resultados de análisis químico de la muestra de mineral fresco (antes de ser sometida al proceso de lixiviación) y que son presentados en la Tabla 5. Se observa que la concentración de cobre es de 0.36%, mientras que la de silicio total es de 26.4% ($Si_{sol} + Si_{insol}$). Esto último es debido a la predominancia de material de ganga. Otros metales que también se encuentran presentes en el mineral son: hierro (Fe), aluminio (Al), manganeso (Mn) y zinc (Zn); como se observa de todos el que se encuentra en mayor concentración es el aluminio.

Tabla 5. Análisis químico elemental del mineral de cobre de baja ley, obtenidos por la técnica de EAA

Especies	Cu	Fe	Al	Si _{sol}	Si _{insol}	Mn	Ca	Zn
Concentración (%)	0.36	3.60	10.20	0.80	25.6	0.15	0.042	0.03

Para complementar estos resultados se realizó análisis elemental por espectroscopia de emisión de plasma (ICP) (Tabla 6); a partir del cual se determinó que el mineral además contiene: potasio (K), magnesio (Mg), boro (B), bario (Ba), cobalto (Co), cromo (Cr),

fósforo (P), plomo (Pb), estroncio (Sr), vanadio (V) y litio (Li). De estos el K y Mg son los que se encuentran en mayor concentración, el resto se encuentra a nivel de trazas.

Tabla 6. Resultados de análisis químico elemental complementario del mineral de cobre de baja ley, obtenidos por la técnica de espectroscopia de ICP

Especies	B	Ba	Co	Cr	K	Mg	P	Pb	Sr	V	Li
Concentración (%)	0.062	0.014	0.026	0.002	4.490	1.840	0.029	0.004	0.011	0.013	0.001

En base a estos resultados, se infiere que la ganga está compuesta principalmente de silicatos, posiblemente aluminosilicatos. Para confirmar esto, se realizó un análisis mediante Difracción de Rayos X con la finalidad de determinar con mayor certeza el tipo de silicato que se encuentra presente en el mineral.

4.1.2 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Dado que el mineral contiene una mayor cantidad de ganga formada principalmente por silicatos se realizó una caracterización por Difracción de Rayos X, con la finalidad de determinar con mayor certeza el tipo de silicato que contiene el mineral.

La figura 8 muestra el difractograma obtenido para la muestra de mineral fresco, en la cual se identificaron señales características de silicatos como son: filosilicatos (mica flogopita y clinocloro); tectosilicatos (cuarzo) y feldespatos plagioclasa (albita). Como se puede apreciar, no se detectan fases minerales de cobre, ni de hierro, debido a que la concentración a la cual se encuentran presentes está por debajo del límite de detección del equipo ($LD < 5\%$).

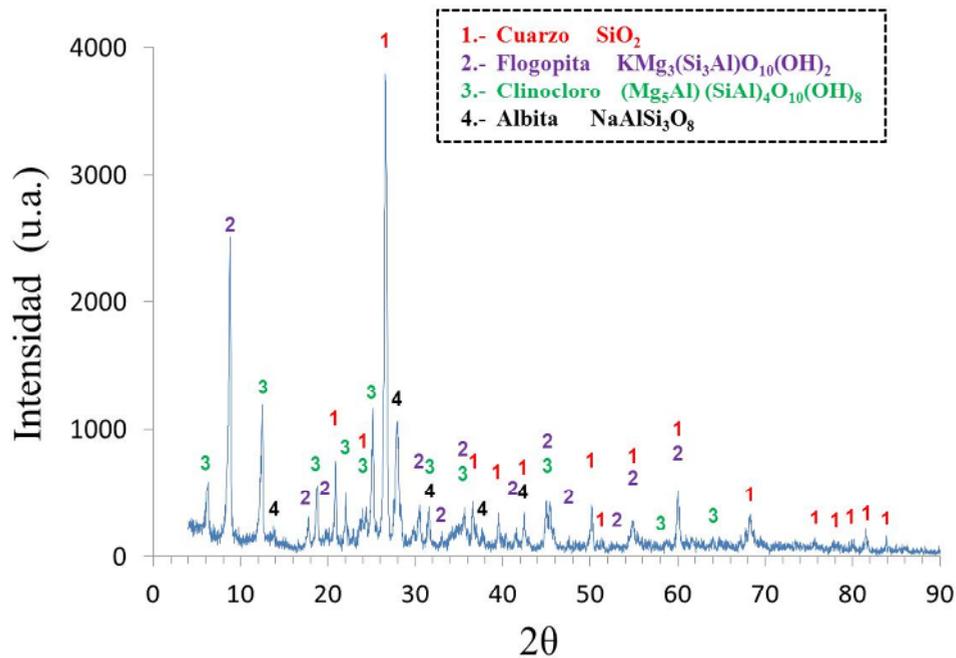


Figura 8. Caracterización por difracción de rayos X de mineral fresco de cobre de baja ley. Identificación de las especies por medio de las tarjetas de difracción del ICDD.

De acuerdo a la clasificación de los silicatos y a partir de resultados citados por varios autores, Hanzo (1960), describe la reactividad que pueden tener los silicatos en medio ácido. A partir de esta descripción, se determinó que los minerales que son más susceptibles a la lixiviación en ácido sulfúrico son la flogopita y el clinocloro, con respecto a la albita determinan que presenta una muy baja solubilidad y el cuarzo es insoluble en este ácido.

Para determinar que fases minerales son las que se encuentran en menor cantidad se realizó un análisis por microscopía de electrónica de barrido en conjunto con análisis químico puntual mediante espectroscopia de difracción de electrones secundarios (EDS).

4.1.3 ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

En las figuras 9 a la 13 se presentan algunas fotomicrografías obtenidas en este análisis. A partir de los datos obtenidos por EDS (% en peso) se identificaron las fases presentes en el mineral (Ver Apéndice 1).

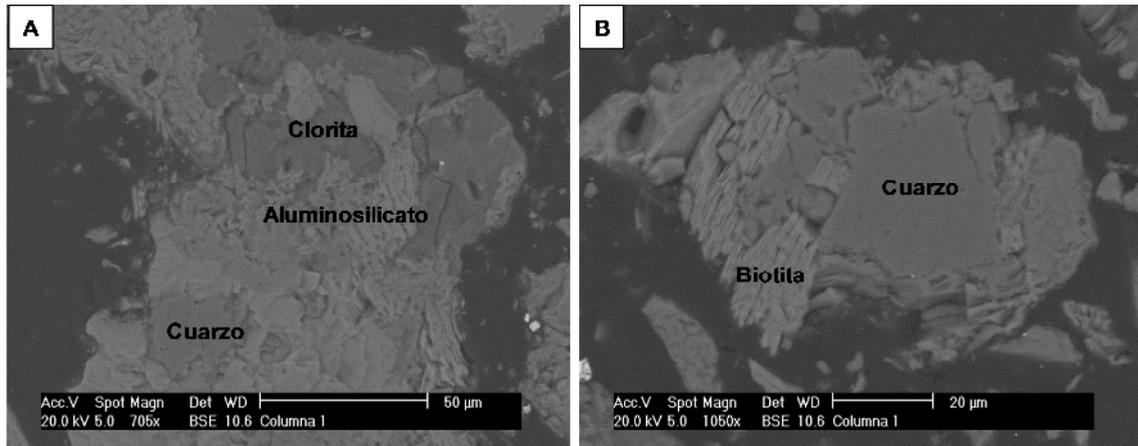


Figura 9 Fotomicrografía de muestra de mineral fresco, se observa la matriz de silicatos formada por: A) cuarzo, aluminosilicatos como la clorita. B) cuarzo y biotita (flogopita). La identificación de especies fue realizada por la técnica EDS.

Se observó que hay un predominio de una gran variedad de silicatos minerales, los cuales de acuerdo con análisis químico puntual realizado por EDS podrían ser: cuarzo, y aluminosilicatos, como biotitas, sanidinas, feldespatos (albita, anortita), clorita etc. (figuras 9A y 9B).

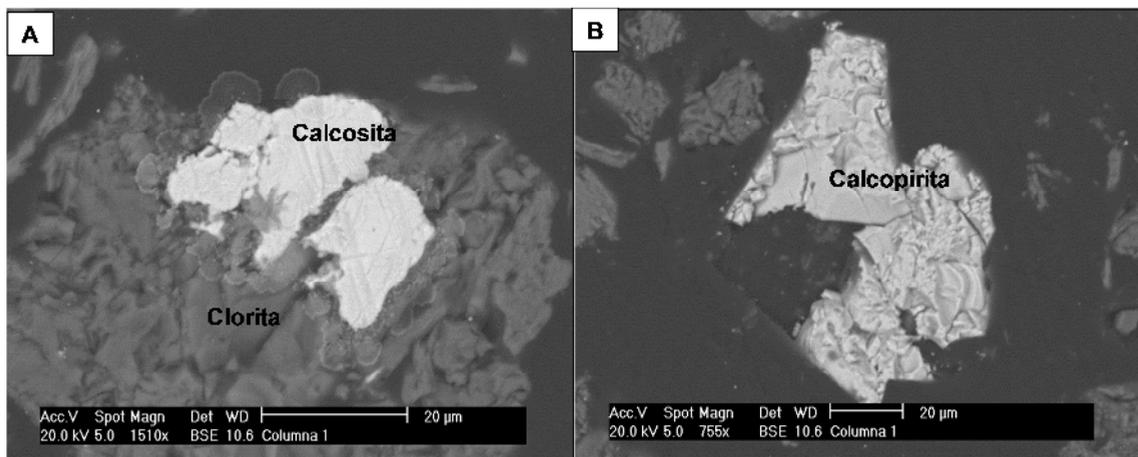


Figura 10 Fotomicrografías de muestra de mineral fresco, donde se observa: A) calcosita rodeada por clorita. B) calcopirita. La identificación de especies fue realizada por la técnica EDS.

Estos silicatos forman parte de la matriz del mineral y rodean fases minerales que se encuentran en menor proporción, algunas de estas especies poseen un elevado valor comercial, por ejemplo, especies de sulfuro de cobre como calcopirita y calcosita (figuras 10 A y 10B); además el mineral contiene sulfuro de hierro tipo pirita (figura 11).

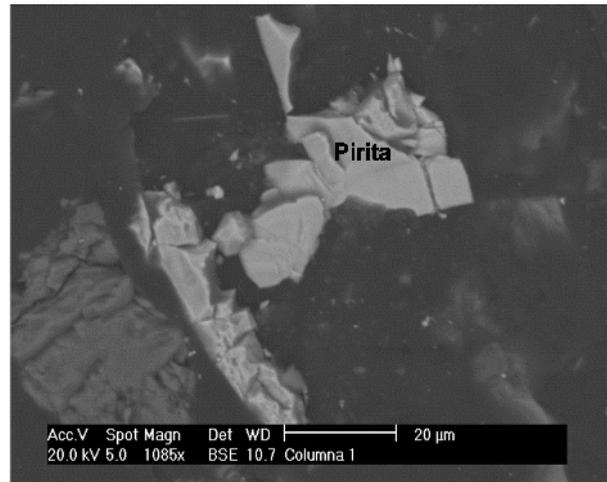


Figura 11 Fotomicrografía de muestra de mineral fresco, que muestra la presencia de sulfuro de hierro tipo pirita. La identificación de especies fue realizada por la técnica EDS.

Se detectó la presencia de óxidos de hierro (figuras 12A) y de dióxido de titanio (figura 12 B), este último rodeado por calcosita y calcopirita.

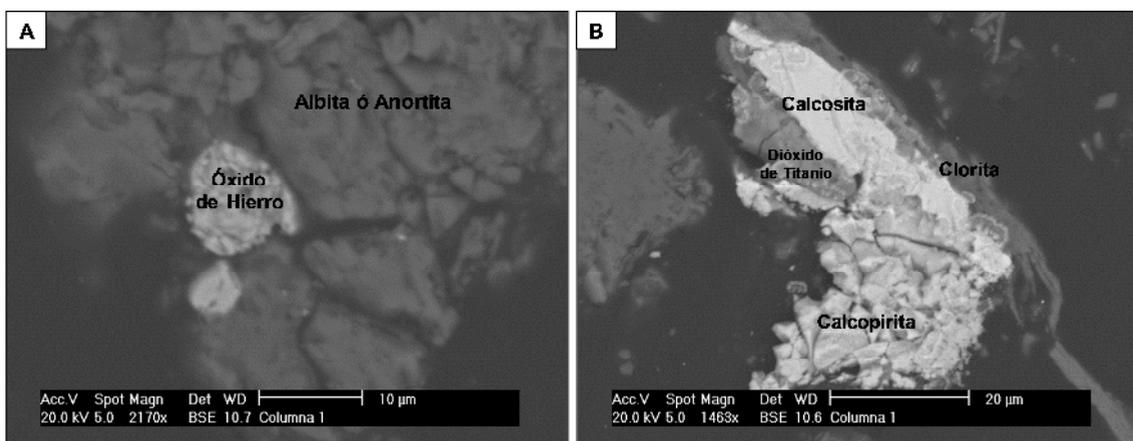


Figura 12 Fotomicrografía de muestra de mineral fresco, A) Partícula de óxido de hierro rodeada por la matriz de un feldespato (albita o anortita). B) Asociaciones de dióxido de titanio con sulfuros de cobre (calcopirita y calcosita) y aluminosilicato, como la clorita La identificación de especies fue realizada por la técnica EDS.

Se detectaron otras especies de titanio como la ilmenita y la titanita, como se puede apreciar en la figura 13, estas fases minerales se encuentran en una matriz de silicatos del tipo feldespatos como es albita ó anortita.

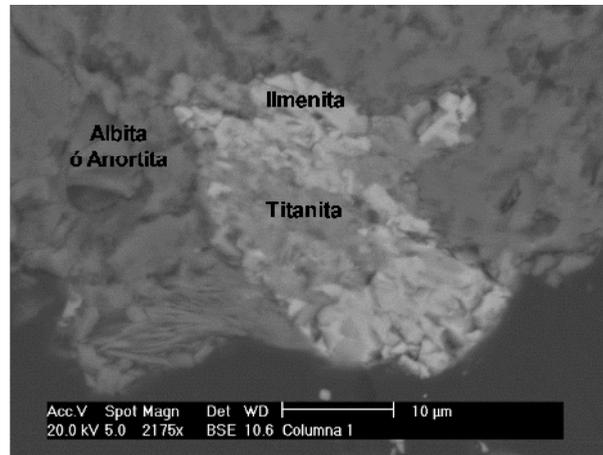


Figura 13 Fotomicrografía de muestra de mineral fresco, se observa las fases minerales de titanio como son: ilmenita y titanita, rodeadas de feldespatos (albita ó anortita). La identificación de especies fue realizada por la técnica EDS.

Con estos resultados se confirma que el mineral contiene predominantemente silicatos como cuarzo, aluminosilicatos y feldespatos; además se determinó mediante MEB, que se tienen especies sulfuradas y óxidos pero que estos se encuentran en menor proporción.

4.2 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN EN COLUMNA

Como ya se mencionó la intención de estas pruebas es evaluar el proceso de disolución de mineral de cobre de baja ley bajo tres condiciones: i) en medio ácido en ausencia de un agente oxidante, ii) en medio ácido en presencia de un agente oxidante, y iii) en medio ácido con un pre tratamiento del mineral denominado “curado ácido”. A partir de los resultados de estas pruebas se identificarán las condiciones que promueven la formación de partículas de sílica coloidal. En el sistema experimental se consideraron condiciones que permitieran emular la operación de lixiviación en terreros (Capítulo 3, sección 3.3), así entonces se fijaron períodos de alimentación de ácido a la columna, denominados de “activación” y períodos en los que no se alimentó solución, denominados de “reposo”.

i) Pruebas de lixiviación ácida sin agente oxidante (identificadas como sistema C1): de acuerdo a Iler, 1975, en medio ácido es posible la formación de coloides de sílica de tamaño nanométrico. En este sistema algunos de los silicatos presentes en el mineral son susceptibles a la lixiviación ácida y los monómeros de ácido silícico producto de su disolución, podrían polimerizar generando los coloides de sílica. Por ello, se analizaron las condiciones de lixiviación en medio ácido, en ausencia de un agente oxidante, con la finalidad de lograr identificar en el licor de lixiviación la posible existencia de partículas coloidales de sílica. La evaluación de esta prueba incluyó 5 periodos de activación de 50 días cada uno, con períodos de reposo entre cada uno de éstos, de 15 días.

ii) Pruebas de lixiviación ácida en presencia de un agente oxidante (identificadas como sistema C2): se evaluaron las condiciones ácidas, en presencia del Fe(III) como agente oxidante, con la finalidad de evaluar su efecto en el sistema y verificar si su presencia influye en la formación de partículas coloidales. El agente oxidante podría favorecer la lixiviación de algunos componentes del mineral, y con ello, se podrían generar una mayor cantidad de los productos de la disolución, posiblemente favoreciendo la formación de los coloides. Se dio seguimiento a estas pruebas a lo largo de tres periodos de activación, con sus respectivos periodos de reposo.

iii) Pruebas de lixiviación ácida sin agente oxidante pero con un pre- tratamiento del mineral con ácido sulfúrico concentrado (identificadas como sistema C3) es lo que en operaciones mineras de terreros se denomina curado del mineral. Para estas pruebas, también se evaluaron 3 periodos de activación y dos de reposo. En este sistema el pre-tratamiento de curado ácido, es con la finalidad de pre-acondicionar el mineral, y para controlar el consumo de ácido por la ganga presente; debido a que altera la superficie de los silicatos, es decir, la monocapa de grupos hidroxilos que cubre la superficie de los silicatos puede ser parcialmente removida por acción del ácido sulfúrico concentrado, dando lugar a una superficie hidrófoba e insoluble en un medio acuoso. De esta forma los grupos siloxanos de la superficie presentan una limitada estabilidad que es debida a la tensión de los enlaces Si-O-Si, los cuales reaccionan entre sí ó intercambian

posiciones con los que reducen su solubilidad, con ello se tiene un mayor control de la disolución de la sílica (Menacho, col. 2003).

Dadas estas variantes y una vez establecido el diseño experimental y la activación de los sistemas se prosiguió con su respectivo análisis fisicoquímico, con la finalidad de evaluar en el tiempo las condiciones del proceso de lixiviación en cada uno de los sistemas.

4.2.1. ANÁLISIS QUÍMICO DE LICOR DE LIXIVIACIÓN

La evaluación de la concentración de Cu, Fe, Al, Si y Mn en el licor de lixiviación permite visualizar el proceso de lixiviación del mineral en cada sistema. La presencia de Cu, está en relación con la disolución de los minerales de cobre en la forma de óxidos y sulfuros (calcosita y calcopirita), de ahí que al inicio del proceso la disolución observada sea mayor y disminuya con el tiempo. El Al y el Si se relacionan principalmente con la lixiviación de los silicatos que forman la ganga (clinocloro y flogopita) de acuerdo a los datos reportados por DRX, además de otros silicatos que están presentes en el mineral en un menor porcentaje. El Fe puede ser producto de la disolución de óxidos, aunque no se descarta que también pueda ser hierro de sulfuros como la pirrotita (FeS) y calcopirita (CuFeS₂), detectados en el análisis mineralógico; un elemento que es también relevante es el Mn, ya que la disolución de los óxidos (MnO₂) puede producir reacciones de oxidación particularmente del Fe(II) en solución.

4.2.1.1 PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN ÁCIDA SIN AGENTE OXIDANTE

De acuerdo a los resultados obtenidos en el sistema C1 (Figura 14), el Cu tienen una mayor disolución en la primera semana de activación, tiempo en el cual, alcanza la concentración máxima de disolución. Este comportamiento es típico de una disolución de óxidos (Domínguez, 2001) los cuales tienen una mayor disolución inicial, que disminuye con el tiempo. Se observa que la disolución del mineral se mantiene constante después del tercer período de activación y hasta el término de los periodos evaluados.

El Al y Fe muestran una disolución preferencial durante los dos primeros periodos de activación. En el caso del Al su disolución se mantiene constante y sin cambios significativos durante los demás periodos de activación y reposo estudiados. En el caso de la disolución de Fe, desde el tiempo cero su concentración va en aumento hasta alcanzar su valor máximo en el segundo periodo de activación, posteriormente su concentración comienza a disminuir alcanzando un valor constante durante el cuarto periodo de activación. En el quinto periodo se puede apreciar que su disolución aumenta hasta alcanzar nuevamente una concentración máxima.

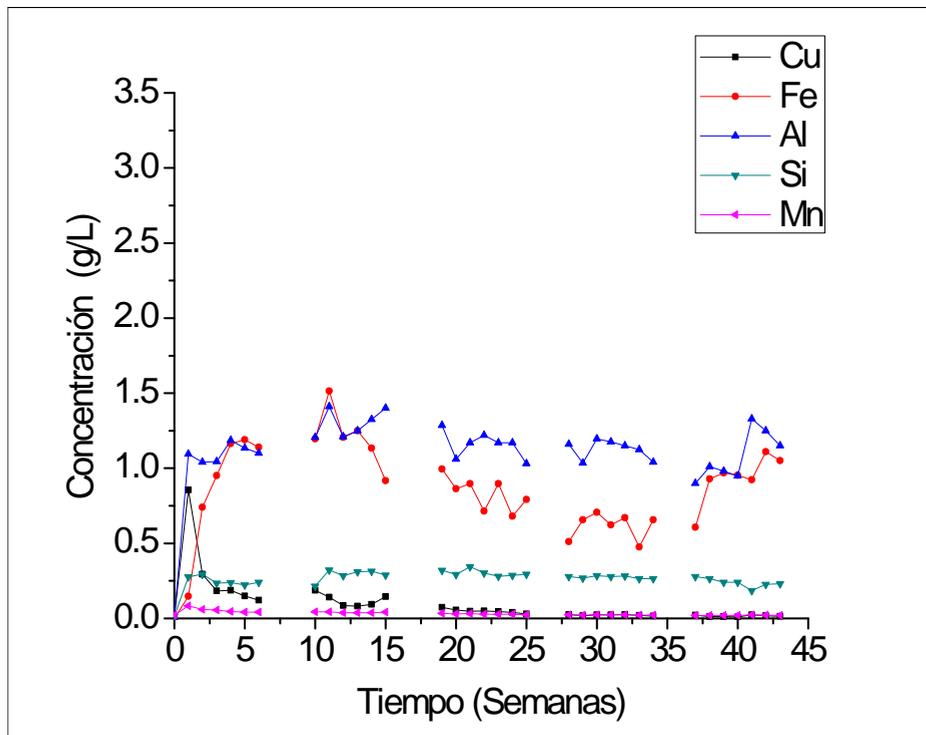


Figura 14: Variación de la concentración de los elementos Cu, Fe, Al, Si y Mn con el tiempo, en el licor de lixiviación del sistema C1 durante los periodos de activación evaluados.

Dado que el Al y Fe se encuentran presentes en las fases minerales de los silicatos, por ejemplo en feldespatos como clorita; presentan una gran susceptibilidad al ataque ácido, liberando en primer término los cationes presentes como Fe, Al y Mg (Ross, 1967, 1969). Se comprueba de alguna manera según lo observado en la figura 14, en donde se ilustra que durante el primero, segundo y quinto periodo de activación tanto Fe como Al presenta la misma tendencia de disolución. A partir de la semana 13 y durante el tercero y cuarto periodo la disolución de Fe disminuye, posiblemente debido a un cambio en las

condiciones del medio (acidez y/o potencial redox) se desfavorece su disolución y durante el quinto periodo las condiciones cambian nuevamente favoreciendo su disolución.

La disolución del Si se mantiene constante desde el inicio de la lixiviación y a lo largo de los periodos de activación evaluados. Holdren, Speyer (1985), mencionan que la disolución ácida del Si presente en los feldespatos es mucho menor que con respecto a otros cationes como el Al, lo cual está relacionado con la posición que presenta el Si dentro de la estructura del silicato, lo que origina que su disolución se lleve a cabo en forma más lenta y se obtenga una menor concentración en el licor de lixiviación. A pesar de esto, es importante darle seguimiento a este elemento, porque su presencia en el licor de lixiviación esta en relación con la presencia de fases solubles de sílice, como lo es el ácido monosilícico, el monómero que da lugar a las partículas de sílica coloidal.

En el caso del Mn su disolución se mantiene constante a lo largo de los dos primeros periodos de activación, posteriormente disminuye su concentración hasta valores cercanos a cero, lo cual está en relación con el menor porcentaje que está presente en el mineral (Tabla 5) que es de 0.15%, siendo la concentración más baja de los metales analizados.

4.2.1.2 PRUEBA DE LIXIVIACIÓN ÁCIDA EN PRESENCIA DE UN AGENTE OXIDANTE

Dada la composición mineral y comparando con los resultados mostrados en condiciones ácidas sin agente oxidante (figura 14); en este sistema C2 (figura 15) se aprecia que a partir de la primera semana de lixiviación, el Fe y Al son los metales que presentan una mayor disolución con respecto al Cu, Si y Mn; y es el Al quien predomina y muestra una mayor concentración en el licor de lixiviación, incluso casi el doble que con respecto al valor obtenido en la lixiviación ácida en ausencia de un agente oxidante, un resultado por demás inesperado ya que la disolución de éste no debería ser afectada por el Fe(III) presente en la solución lixivante. Por otro lado, el Fe

lixiviado disminuye su concentración, a partir de la segunda semana. No obstante, el proceso de disolución de Fe y Al se mantiene constante durante los tres periodos de activación evaluados.

Bajo estas condiciones la extracción de Cu en presencia de un agente oxidante como los iones de Fe(III); aunque limitada es mayor que en ausencia de un agente oxidante, ya que aunque la concentración es baja, esta se mantiene constante durante todo el período evaluado.

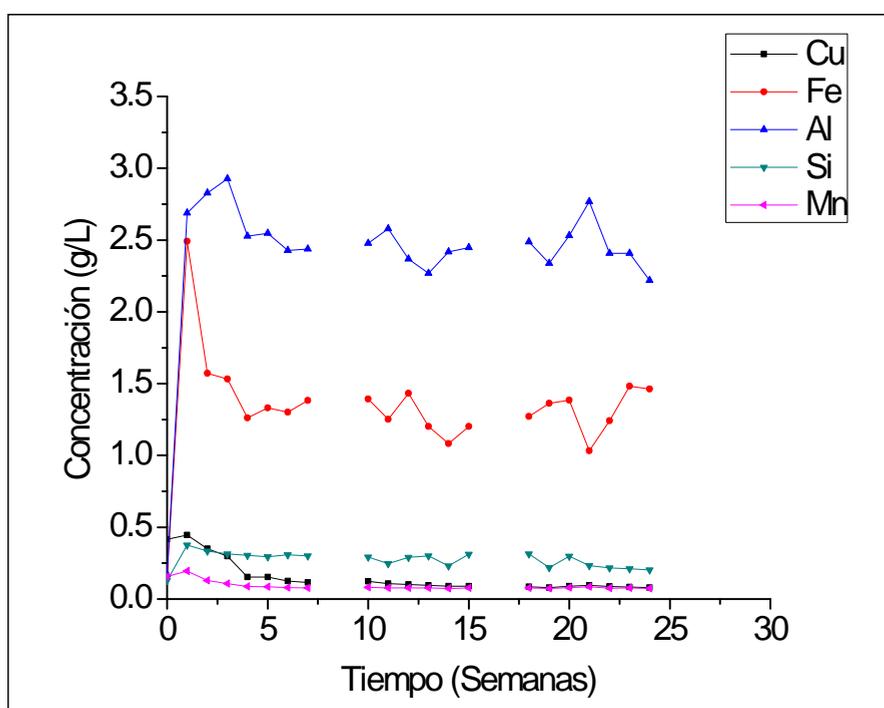


Figura 15: Variación de la concentración de Cu, Fe, Al, Si y Mn con el tiempo, en el licor de lixiviación en el sistema C2, durante los periodos de activación evaluados.

4.2.1.3 PRUEBA DE LIXIVIACION ÁCIDA SIN AGENTE OXIDANTE CON UN PRE- TRATAMIENTO DEL MINERAL

En la figura 16, se muestra la variación en la concentración de los elementos Cu, Fe, Al, Si y Mn obtenida en el sistema C3. Se observa que en este sistema, que dado que la mayor disolución de todos los elementos analizados se obtuvo durante el proceso de pre-tratamiento de curado ácido, la concentración de especies en solución es mínima,

excepto para Fe y Al. Se esperaba que bajo estas condiciones disminuyera la concentración de Si en el licor, sin embargo al igual que para C1 y C2, la concentración de equilibrio de Si, es prácticamente la misma que la observada en los otros sistemas (Figuras 14 y 15), esto no descarta sin embargo, el que haya una inhibición en la disolución de los silicatos por el curado ácido, tal y como se mostrará en siguientes resultados.

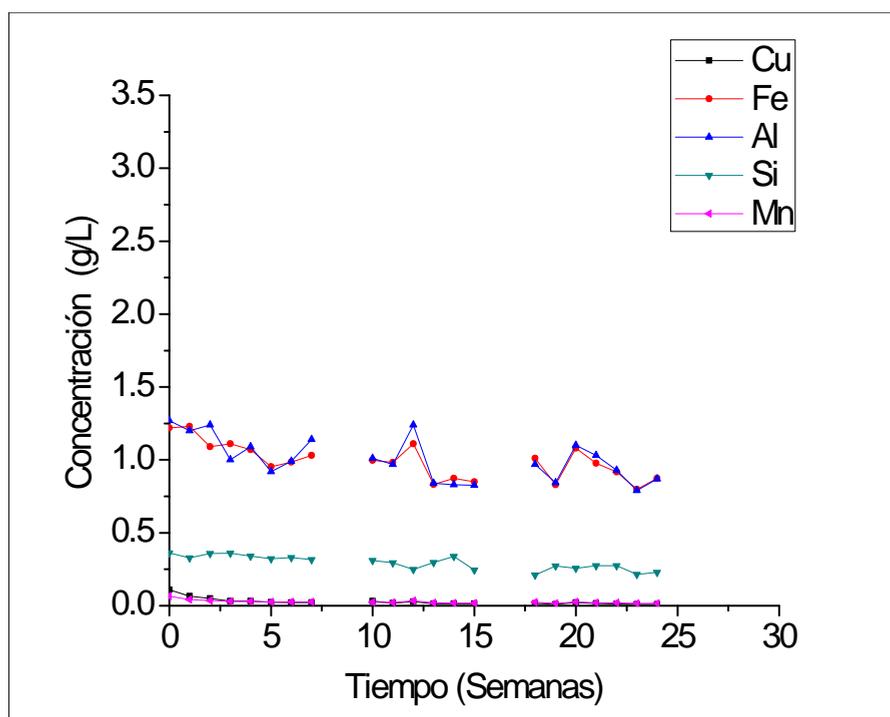


Figura 16: Variación de la concentración de Cu, Fe, Al, Si y Mn con el tiempo, en el licor de lixiviación, del sistema C3, durante los periodos de activación evaluados.

El hecho de que la disolución de Al y Fe sea prácticamente del mismo nivel que la observada para C1, incluso ligeramente mayor, indica que el efecto de curado ácido es solo sobre la disolución de los silicatos, y que por el contrario inhibir su disolución se favorece la disolución de Fe y Al.

4.2.1.4 DETERMINACION DE LA CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO MONOSÍLÍCICO.

La finalidad de determinar la concentración de ácido monosilícico en las muestras de licor de lixiviación esta en relación con la formación de los coloides de sílica. Debido a que este monómero es muy inestable y tiende a reaccionar una vez que alcanza la concentración de saturación.

De los tres sistemas evaluados (Figura 17) se encontró una mayor concentración de ácido monosilícico en el sistema C1, donde el efecto del medio ácido sobre la disolución de los silicatos es mayor. En el caso del sistema C2 y el C3 la concentración de ácido monosilícico es similar, pero se aprecia que la presencia del Fe(III) en el lixivante, influye en la cantidad de ácido monosilícico presente, y en consecuencia hay un efecto negativo sobre la disolución de los silicatos, un efecto aún mayor que el producido por el curado ácido en el sistema C3.

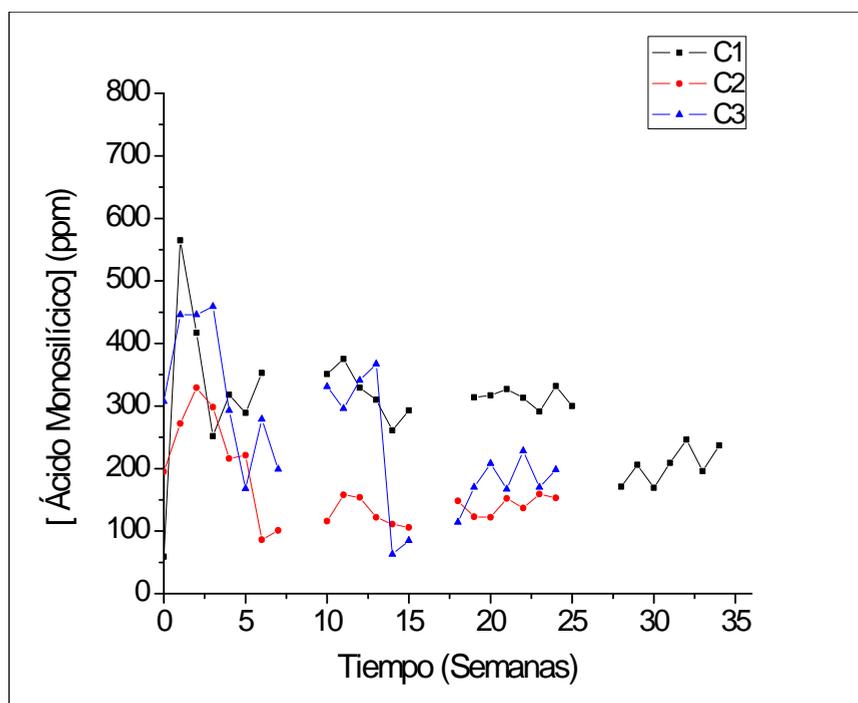


Figura 17 Variación de la concentración de ácido monosilícico con el tiempo; para C1 (sistema ácido en ausencia de un agente oxidante); C2 (sistema ácido en presencia de un agente oxidante) y C3 (sistema ácido con pre tratamiento de curado ácido).

A pesar de que en estos resultados se observa que la concentración del ácido monosilícico en los tres sistemas es mayor (hasta 600ppm) que la concentración de equilibrio reportada por Iler, 1970 (70ppm); por lo que entonces, esto podría favorecer su polimerización en el licor y la formación de los coloides de sílica.

4.2.2 ANALISIS FISICOQUIMICOS DEL LICOR DE LIXIVIACIÓN EN LOS TRES SISTEMAS DE LIXIVIACIÓN EVALUADOS.

Se evaluaron las condiciones fisicoquímicas bajo las cuales se llevó a cabo el proceso de lixiviación en cada uno de los sistemas. Como son el pH, la concentración de ácido libre, el potencial redox y la relación Fe(II)/Fe(III) en el licor de lixiviación de cada sistema, durante los periodos de activación analizados. El pH y la concentración de ácido libre se relacionan con el consumo de ácido por los componentes del mineral susceptibles a él, durante el proceso de lixiviación. Las condiciones oxidantes se determinan por medio del potencial redox (ORP) y la relación de concentraciones del par redox Fe(II)/Fe(III).

4.2.2.1 VARIACIÓN DEL pH.

Dado que la velocidad de disolución de los silicatos depende del pH (Chen, Brantley, 1997) y además, la velocidad de polimerización para formar partículas coloidales de sílica, es proporcional a la concentración de los iones H^+ para valores de pH por debajo de 2 (Terry, 1983b); se registró la variación del pH con el tiempo (figura 18).

De acuerdo con los resultados, en los sistemas C1 y C2 hay un gran consumo de ácido inicial por lo que el valor de pH es mayor al inicio y después disminuye gradualmente hasta la cuarta semana, punto a partir del cual se mantuvo constante a lo largo de todo el periodo de lixiviación evaluado, lo que indica que la disolución de las especies solubles en ácido se mantiene constante. Aunque en el sistema C2 los valores muestran una ligera mayor acidez. Esto muestra que si bien hay una mayor contribución del oxidante a la disolución del mineral de cobre, la disolución ácida sigue ocurriendo aún bajo estas condiciones. En el sistema C3, el pH tiene una variación mínima durante los tres periodos de activación estudiados manteniéndose constante alrededor de 1.5.

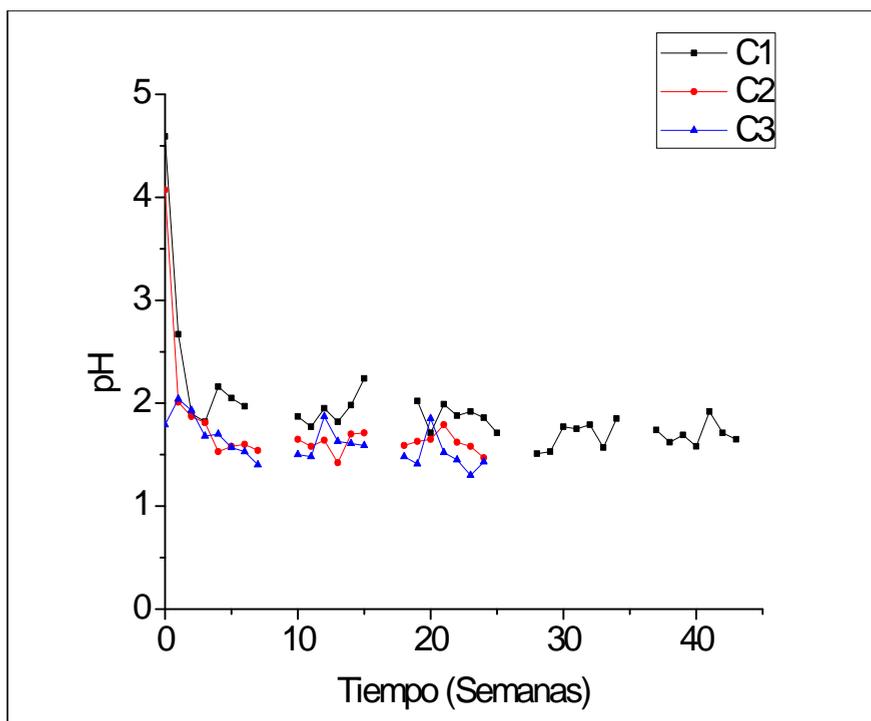


Figura 18 Comportamiento del pH con el tiempo, en el licor de lixiviación de los tres sistemas C1, C2 y C3 durante los periodos de activación evaluados.

4.2.2.2 VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO LIBRE.

La solución ácida que se alimenta a la columna provee los iones H^+ que se requieren en el proceso de disolución de las fases minerales presentes. En consecuencia el licor de lixiviación que se obtiene de la columna, contiene los iones H^+ que no reaccionaron (ácido libre) y al determinar su concentración en el licor de lixiviación se obtiene información sobre el consumo de ácido en la disolución del mineral en el tiempo, esta concentración sin embargo, puede ser afectada por posibles reacciones de hidrólisis al interior de la columna, e incluso en el licor de lixiviación antes de ser analizado.

En la figura 19, en el sistema C1, se aprecia que durante la primera semana de activación, la concentración de ácido libre en el licor de lixiviación es muy baja, lo cual está en línea con los valores de pH registrados. Asimismo, indica que hay un alto consumo de ácido por disolución de silicatos, esto último en relación directa con la concentración de ácido monosilícico (figura 17), que fue mayor para este sistema. A partir de la tercera semana y durante los siguientes periodos de activación, la

concentración de ácido libre se mantiene constante lo que indica que el consumo de ácido disminuye conforme la disolución del mineral es menor y en consecuencia la concentración de ácido libre tiende a aumentar.

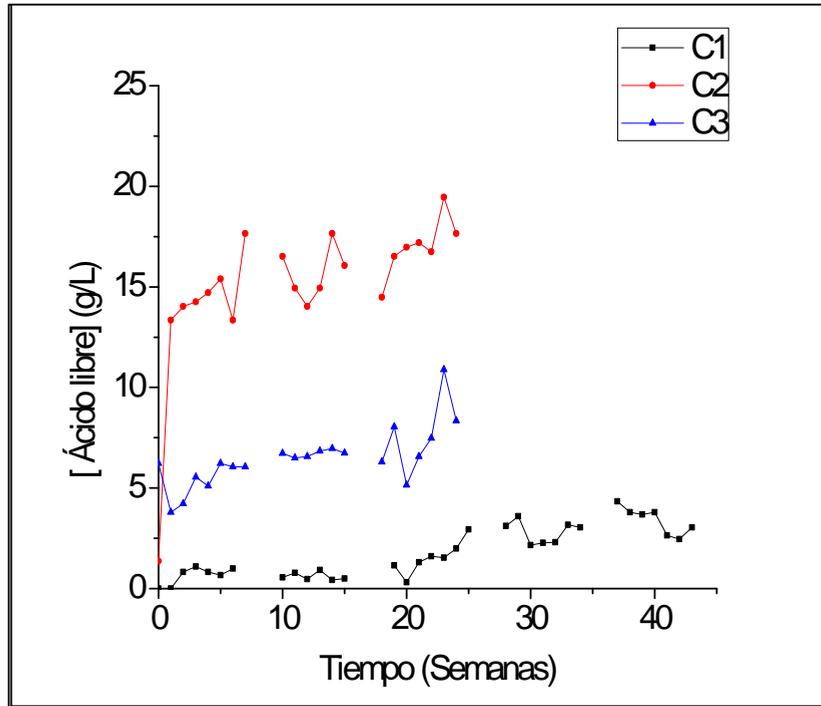


Figura 19 Variación en la concentración de ácido libre con el tiempo, en el licor de lixiviación de los sistemas C1, C2 y C3 durante los periodos de activación evaluados.

Analizando los resultados obtenidos de concentración de ácido libre en el licor de lixiviación del sistema C2, se observa que la disolución ácida es relevante solo en la primera semana y posteriormente, este proceso disminuye considerablemente aunque afecta aún la disolución de Fe y Al, según los resultados de la figura 15, donde se muestra que la disolución de estos elementos se favorece sobre los demás metales analizados.

Como se puede apreciar en el sistema C3, la concentración de ácido libre en el licor de lixiviación es mayor que la observada con el sistema C1, lo cual, está en línea con la inhibición de disolución de silicatos debido al pre-tratamiento de curado ácido. Y aunque la concentración disminuye ligeramente al inicio, conforme pasa el tiempo aumenta hasta alcanzar un valor constante, indicando con esto que la disolución ácida

del mineral continua, pero a un menor nivel que el caso en donde no hubo pre-tratamiento.

4.2.2.3 VARIACIÓN DEL POTENCIAL REDOX.

De acuerdo con mediciones del potencial redox, en la figura 20, para el sistema C1 se aprecia que con el tiempo se favorecen condiciones oxidantes en el sistema; por lo que hay un aumento del potencial redox de 429.5 mV a 783.3 mV, lo cual, pudiera ser el resultado de un aumento en la concentración de Fe(III), lo anterior está basado también en el hecho de que se observa un cambio en la coloración en el licor de lixiviación; de una tonalidad azul claro característica de sulfato de cobre a una tonalidad amarilla característica de soluciones férricas (figura 21).

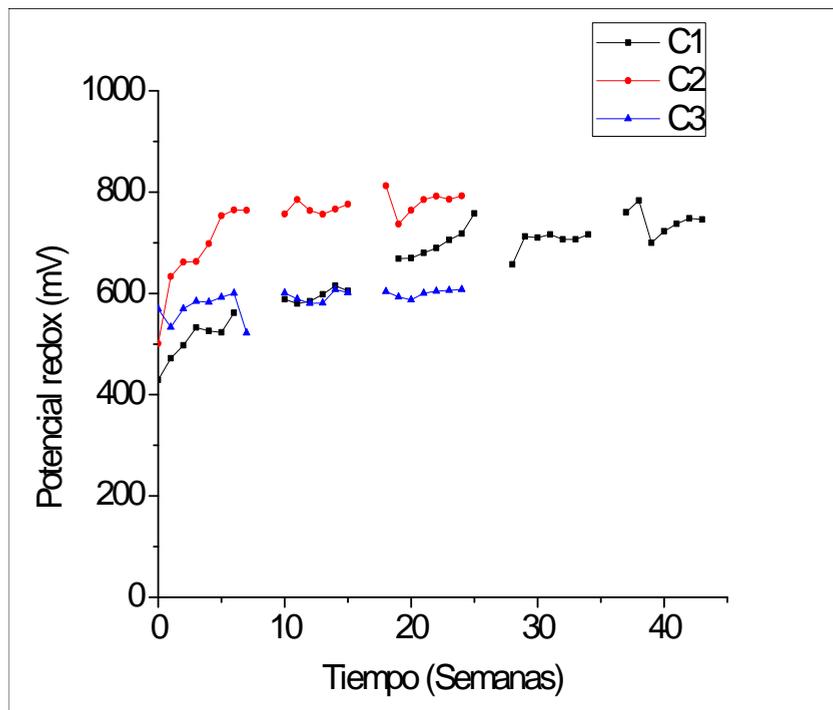


Figura 20 Comportamiento del potencial redox con el tiempo, en el licor de lixiviación de los sistemas C1, C2 C3, en los periodos de activación evaluados.

En el sistema C2 se aprecia que el potencial aumenta conforme avanza el tiempo del proceso de lixiviación, alcanzando un valor promedio de 772mV, en este caso, dado que se está alimentando Fe(III) esto sería un indicador de que hay una mayor reacción del Fe(III) al inicio y que esta disminuye con el tiempo hasta alcanzar el equilibrio.

En el sistema C3, se muestra que durante los periodos de activación analizados el potencial se mantiene constante con un valor promedio de alrededor de 586.5mV, lo que indica que predominan las condiciones ácidas.

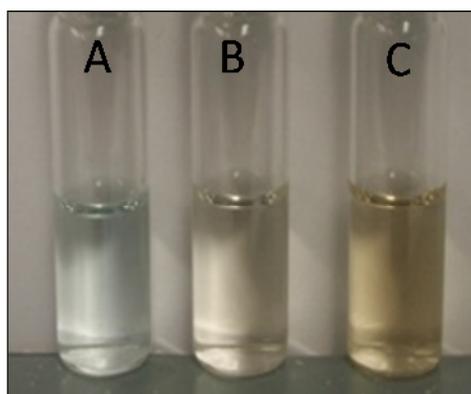


Figura 21 Ilustración fotográfica del cambio de coloración en las muestras de lixiviación del sistema C1: A) PQ, muestra del primer efluente; B) Semana 4 del primer periodo de activación y C) Semana 30 del quinto periodo de activación.

4.2.2.4 VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE Fe(II) Y DE Fe(III).

Al analizar la variación de la concentración de Fe(II) y Fe(III) con el tiempo para el sistema C1 (Figura 22), se observa que la concentración de Fe(III) es mayor, lo cual indica que hay presencia de un agente oxidante en el sistema, ya que aunque se detectaron óxidos férricos en el mineral, su concentración es mínima y la mayor parte del hierro generado por disolución ácida según análisis inicial, era predominantemente Fe(II). Por otro lado, excepto por el aire disuelto en la solución de alimentación, en este sistema no se adiciona un agente oxidante externo que dé lugar a las variaciones en la concentración de Fe(III) y sobretodo que favorezca las condiciones oxidantes, por lo que se propone que pudiera ser el resultado de presencia de una especie química en el mineral que actúa como un agente oxidante, por ejemplo dióxido de manganeso; aunque no se descarta también la posible participación en este proceso de microorganismos, como bacterias del tipo *ferrooxidans*, que tienen la capacidad de oxidar el Fe(II) y que suelen ser nativas de este tipo de minerales (Rodríguez, col., 2001).

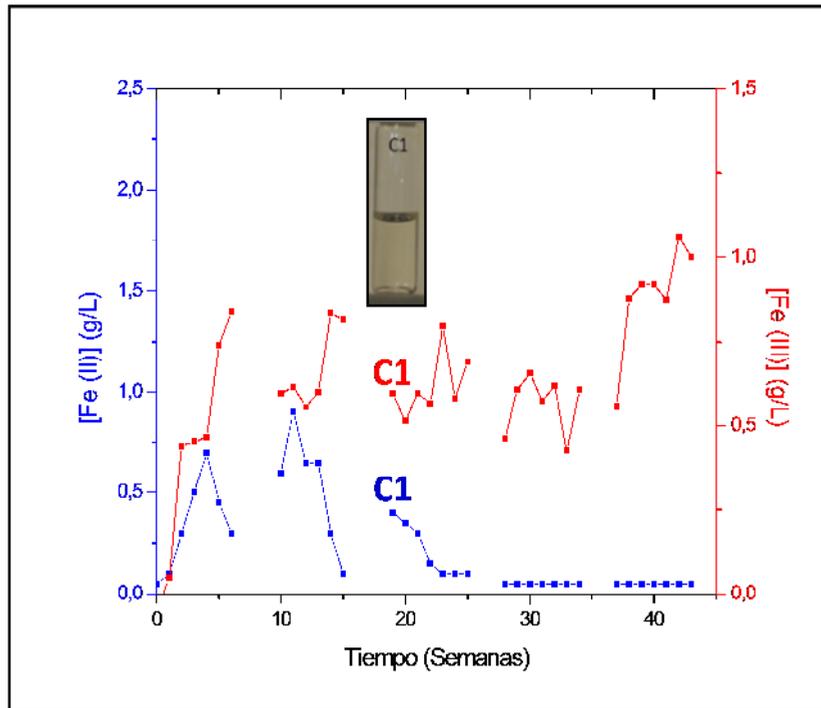


Figura 22 Variación de la concentración de Fe(II) y de Fe(III) con el tiempo, en el licor de lixiviación del sistema C1, en los 5 periodos de activación evaluados. Se muestra la ilustración fotográfica de la muestra de la semana 18.

Sobre la base de la ecuación de Nernst:

$$Eh = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{Fe(II)}{Fe(III)} \quad (20)$$

Cambios en la relación Fe (II)/Fe (III) modifican el potencial y son una medida de la predominancia del Fe (III) en solución, cuando el potencial se incrementa. Lo cual se corrobora en el gráfico de la figura 23 dónde se muestra que hay una mayor concentración de Fe (III) durante los periodos evaluados y en la imagen de la muestra (semana 18) se aprecia la coloración amarilla característica.

Un análisis de la variación de concentraciones de Fe(II) y Fe(III) en el sistema C3 con el tiempo (Figura 24) mostró que hay predominancia de Fe(II) y por otro lado no se observaron cambios en el color del licor de lixiviación, por lo que en este caso se puede inferir que se mantuvieron condiciones ácidas no oxidativas.

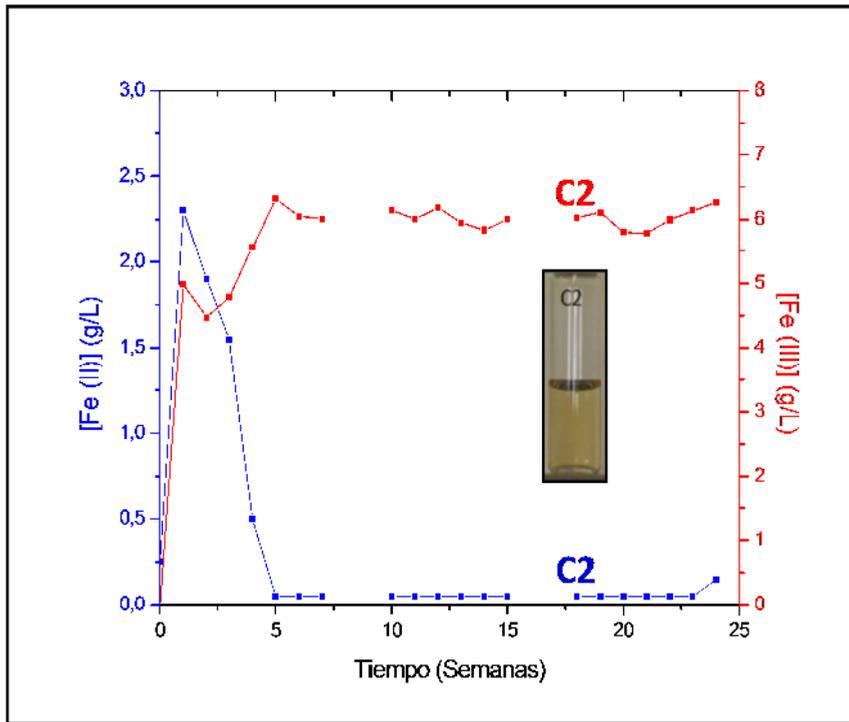


Figura 23 Variación de la concentración de Fe(II) y Fe(III) con el tiempo, en el licor de lixiviación del sistema C2, en los 3 periodos de activación evaluados. Se muestra la ilustración fotográfica de la muestra de la semana 18.

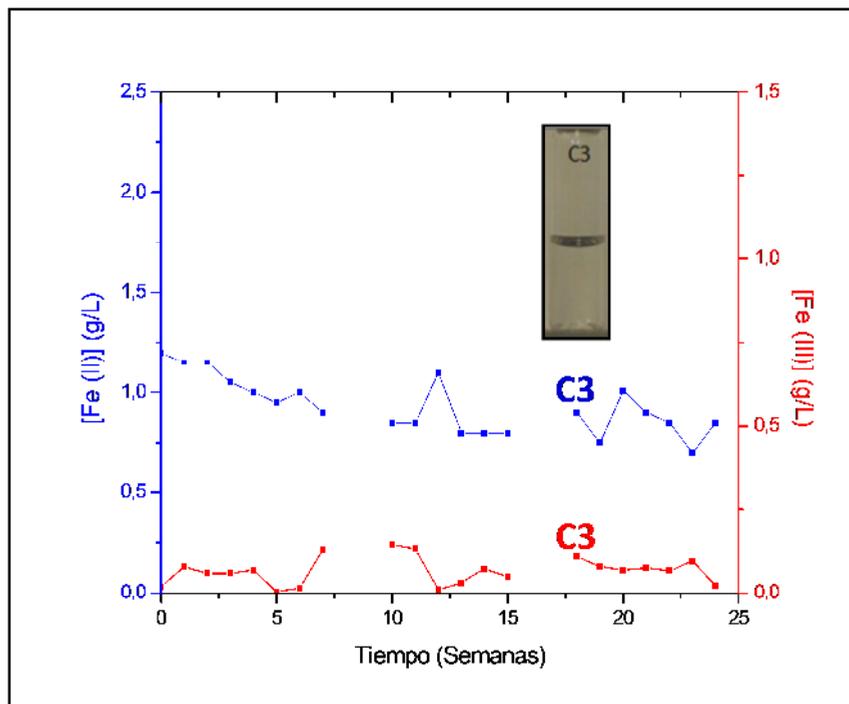


Figura 24 Gráfico de concentración de Fe(II) y Fe(III) con el tiempo para el sistema C3 y su respectiva ilustración fotográfica de la muestra del licor de lixiviación de la semana 18.

4.2.3 DETERMINACIÓN DE PRESENCIA DE MICROORGANISMOS EN EL SISTEMA DE LIXIVIACIÓN ÁCIDA (Sistema C1).

Con la finalidad de determinar si la formación del ión férrico presente en muestras de licor de lixiviación de la columna C1, es producto de acción bacteriana por oxidación de Fe(II), se realizaron una serie de pruebas para determinar la presencia de bacterias en el mineral. Para ello se prepararon muestras de mineral lixiviado de la columna 1, las cuales fueron tomadas en diferentes secciones de la columna.

Para determinar la presencia de bacterias se realizó un tratamiento al mineral con la finalidad de extraer el ácido desoxirribonucleico (ADN) mediante el uso de Kit de aislamiento de ADN de suelo, posteriormente las muestras se analizaron por la técnica de electroforesis en gel de agarosa teñido con bromuro de etidio*. (Figura 25)

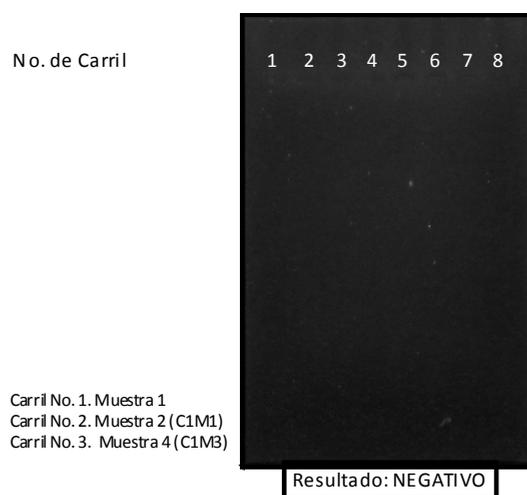


Figura 25 Resultados de electroforesis de gel de agarosa obtenidos empleando kit de aislamiento de ADN. donde se muestra que no hay presencia de ADN en las muestras analizadas.

Adicionalmente a esta prueba, se realizó un análisis mediante una extracción empleando fenol, los resultados se muestran en la figura 26.

*Bromuro de etidio marcador de ácido nucleicos empleado la técnica de electroforesis en gel de agarosa.

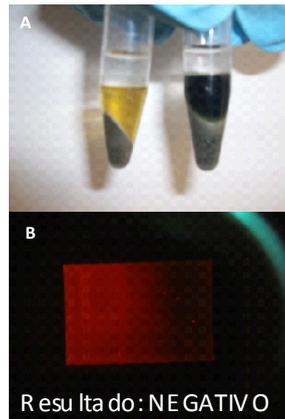


Figura 26 Resultados obtenidos empleando en la extracción de DNA el fenol, se muestra que no hay presencia de DNA. A) Foto tomada a una muestra sin lixiviar (amarilla) y lixiviada (negra). B) resultado del gel de agarosa que muestra el resultado negativo para la presencia de DNA.

Ambos resultados muestran ausencia de bacterias en el mineral, por lo que con ello se determina que la oxidación de Fe(II) observada en la columna C1, se atribuye principalmente a un efecto químico, presumiblemente por acción de un agente oxidante como el MnO_2 . Aunque se ha reportado que la cinética de oxidación de Fe(II) con oxígeno a temperatura ambiente es muy lenta (Urrutia, col., 1987 y Domi'c, 2001), el hecho de que la lixiviación se realice en periodos de tiempo largos, pudiera favorecer para las concentraciones involucradas que se favorezca la oxidación con O_2 , a pesar de que su difusión a través de la columna es muy lenta.

CAPITULO 5

IDENTIFICACIÓN DE PARTÍCULAS COLOIDALES EN EL LICOR DE LIXIVIACIÓN.

5.1 EFECTO TYNDALL EN LICORES DE LIXIVIACIÓN

Usando las muestras de licor de lixiviación obtenidas en las diferentes pruebas de lixiviación en columna (C1, sistema de lixiviación ácida en ausencia de un agente oxidante; C2, sistema de lixiviación ácida en presencia de un agente oxidante y C3, sistema de lixiviación ácida con pre tratamiento de curado ácido), se realizó un análisis para determinar la presencia de partículas coloidales. Una forma práctica y sencilla de realizar esto, es por medio del denominado efecto Tyndall. Este fenómeno se presenta en sistemas coloidales, y básicamente consiste en el esparcimiento de un haz de luz por la presencia de partículas coloidales.

La figura 27, ilustra el resultado de hacer incidir una fuente luminosa sobre muestras de agua y el licor de las pruebas C1, C2 y C3. En la imagen se puede apreciar que no hay contenido de coloides en el caso del agua, al hacer incidir el haz del láser sobre ésta, no se observa la trayectoria del mismo en el medio, y solo se alcanza a ver reflejos de la luz originados por el recipiente de vidrio. A diferencia de las muestras de licor de cada sistema, en las que se observa la trayectoria del láser, producto del esparcimiento de luz (efecto Tyndall) debido a los coloides presentes. Este resultado sugiere la presencia de coloides en todas las muestras, y la concentración y/o tamaño de estos coloides puede dar lugar a una mayor o menor esparcimiento de luz.

Aun cuando estos resultados dan evidencia de la presencia de partículas coloidales en todas las muestras analizadas; no es posible obtener información sobre tamaño, morfología y composición, por ello se requiere emplear otras técnicas más específicas con la finalidad de caracterizarlos.

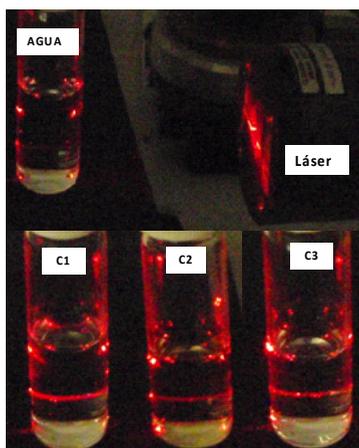


Figura 27 Ilustración fotográfica del efecto Tyndall, en muestras de agua desionizada y muestras de licor de lixiviación de la semana 18 de las pruebas C1, C2 y C3

5.2 DETERMINACIÓN DE TAMAÑO POR MEDIDAS DE DISPERSIÓN DE LUZ DINAMICA (DLS)

El tamaño de los coloides presentes en las muestras de las pruebas C1, C2 y C3 fue determinado con la técnica DLS, para lo cual se empleó un equipo Zetasizer de la serie Nano ZS modelo ZEN3600. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 28, en donde se reporta el promedio de los picos de intensidad, los cuales muestran la variación en el diámetro de las partículas con el tiempo. En el caso de C1, se observa una variación de valores de diámetro que van de 1 a 150 nm, y esta variación es mayor para C2 y C3 que están en el intervalo de 0.6 a 600 nm. Estos resultados sugieren que las partículas coloidales se asocian formando aglomerados, además de que algunas muestras presentan color (sistema C2), todo esto origina una mayor absorción de luz y en consecuencia la cantidad de luz dispersa varía, por ello las fluctuaciones en los valores de tamaño.

A efecto de descartar la dispersión de luz por los aglomerados y precipitados, en las mediciones de diámetro en intensidad en función del tiempo, se transformaron los datos de diámetro en intensidad a diámetro en volumen, en función del tiempo. Para realizar dicha transformación el software Zetasizer emplea la “teoría de Mie” (establecida por Gustav Mie en 1908). Esta teoría es una solución analítica a las ecuaciones de Maxwell para el esparcimiento ó dispersión de la radiación electromagnética producida por partículas esféricas. Se calcula la intensidad de esparcimiento, absorción y/o extinción producido por partículas coloidales en función del índice de refracción y el parámetro de tamaño de las partículas (Hulst, 1957).

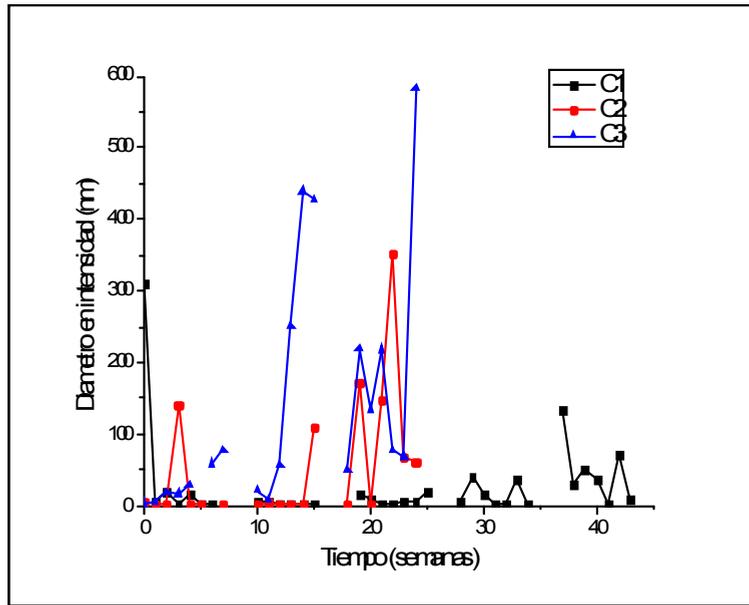


Figura 28. Diámetro de partícula en promedio de intensidades en el tiempo en licores de lixiviación ácida de: C1 en ausencia de un agente oxidante; C2 en presencia de un agente oxidante y C3 con pre tratamiento de curado ácido.

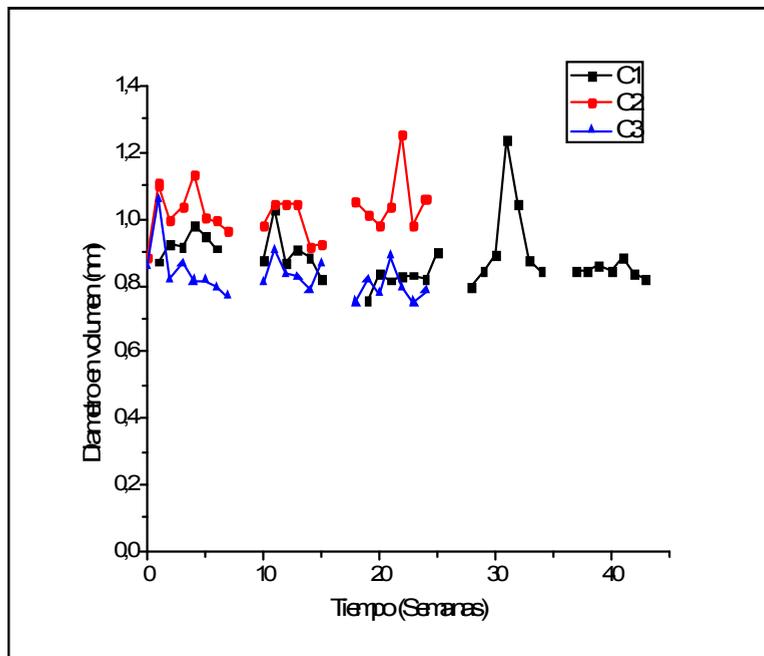


Figura 29. Variación del diámetro de partícula en promedio de volumen con el tiempo; en licores de lixiviación ácida para: C1 (en ausencia de un agente oxidante); C2 (en presencia de un agente oxidante) y C3 (con pre tratamiento de curado ácido).

En la figura 29 se muestran los resultados del diámetro en volumen de partícula en función del tiempo para los sistemas C1, C2 y C3; de acuerdo a estos resultados se aprecia que en todos los periodos de activación evaluados los valores de diámetro

oscilan alrededor de 0.75 a 1.3nm. Es importante remarcar que estas partículas se generaron bajo las condiciones ácidas que predominan en los tres sistemas. Iler (1979), menciona que las partículas coloidales de sílica sintetizadas en medio ácido alcanzan tamaños de entre 2 y 3nm de diámetro, por ello se propone que la composición de las partículas identificadas pudieran ser de sílica, pero se requiere realizar más análisis que den la certeza de la composición de dichos coloides.

5.3 CARACTERIZACION DE PARTICULAS COLOIDALES MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

Los resultados obtenidos por DLS sugieren la presencia de partículas coloidales en el licor de lixiviación, y se propone que estas pudieran ser de sílica coloidal. Para corroborarlo se empleó microscopia electrónica de transmisión (MET) con el fin de caracterizar dichas partículas, y a su vez, obtener información respecto a su composición química, morfología y tamaño. El análisis se realizó en muestras recuperadas en cada periodo de activación, tomando los siguientes tiempos: a partir del punto de quiebre de la columna, que es cuando se recupera el primer efluente de la lixiviación y se le denomina PQ y en las semanas 1, 6, 14 y 22 para los sistemas C1, C2 y C3, cuyas muestras fueron recuperadas al término de cada una de estas semanas. En el caso del sistema C1 se mantuvo activa la columna durante dos periodos más, por ello, en este sistema se analizaron muestras de las semanas 30 y 38.

5.3.1 SISTEMA C1

Las fotomicrografías de la figura 30, en los campos analizados para cada muestra se observaron partículas, agregados de partículas y precipitados cristalinos. Las partículas, en su mayoría son esféricas y presentan diámetros desde 10 hasta 50nm. Los agregados, cuya morfología varía, alcanzan tamaños de 400 a 600nm de ancho y una longitud de 1 μ m. Esta amplia distribución de tamaños es debida a que el contenido del licor de lixiviación es heterogéneo y en él están presentes iones disueltos, partículas coloidales, sólidos y agregados.

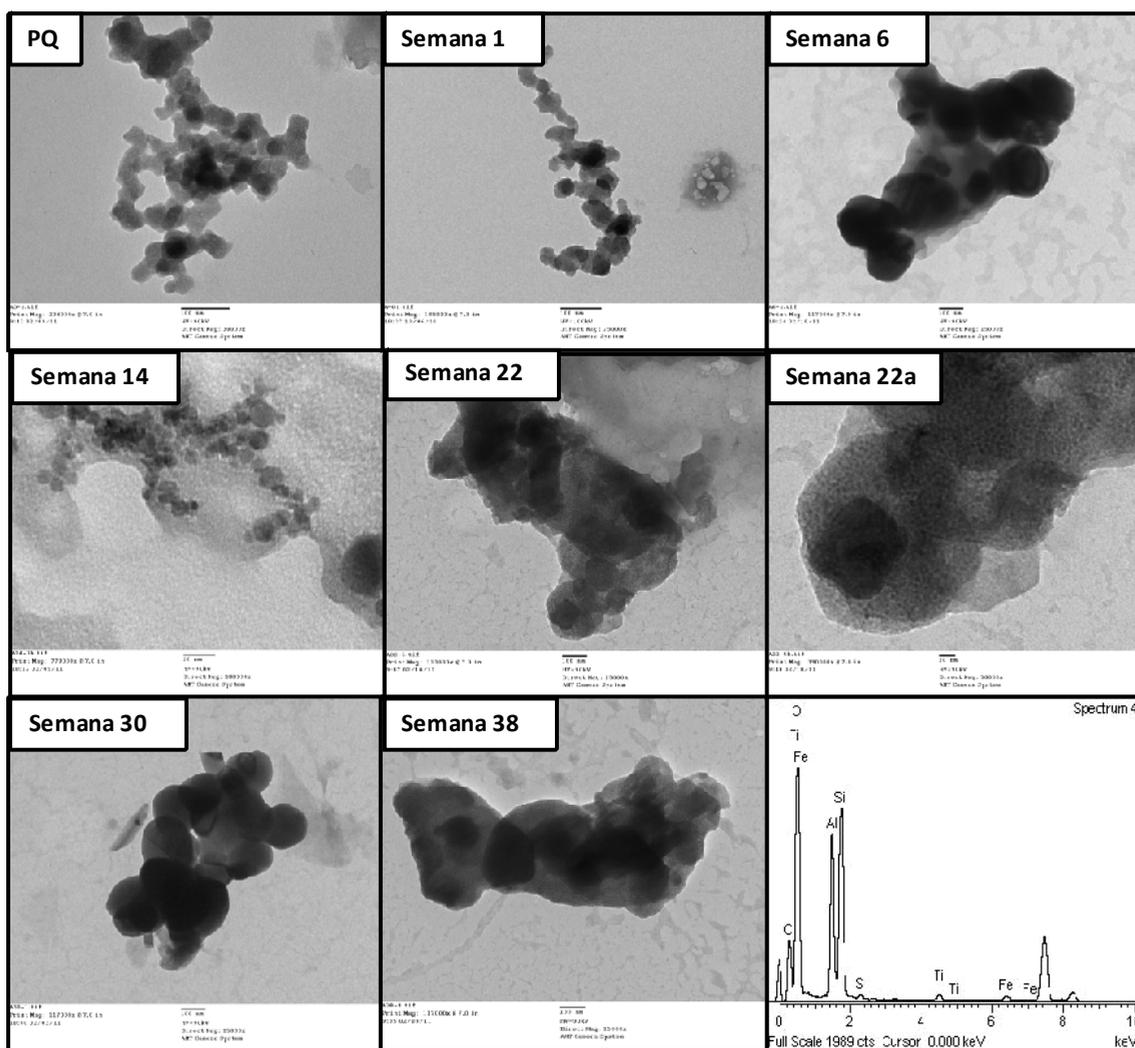


Figura 30 Fotomicrografías obtenidas mediante MET, de muestra de licor de lixiviación de la columna C1 a diferentes tiempos y análisis químico por EDS realizado en la muestra de la semana 22.

La precipitación y aglomeración de estos componentes se promueve por el secado al que se someten las muestras, para su caracterización por MET. De esta manera, las partículas forman diferentes arreglos, desde estructuras en cadena (figura 30, PQ y semana 1); cúmulos de partículas (semanas 6 y 30); partículas atrapadas en los precipitados (semanas 22 y 38) y partículas pequeñas que se encuentran dispersas (semana 14).

Las partículas presentan diferentes morfologías: asimétricas, redondas y ovaladas. Hay partículas formadas por partículas muy pequeñas que se observan como puntos brillantes (figura 30, zoom de la imagen semana 22); otras se aprecian como estructuras más compactas y sus bordes son definidos (figura 30, semana 6 y 30).

La composición de las partículas y aglomerados se obtuvo por medio de un análisis por EDS. En la Tabla 7 se describe los resultados del análisis realizado a la muestra correspondiente a la semana 22; los elementos que se identificaron son: O, Si, Al, C, Fe, Ti y S. El mayor porcentaje en peso corresponde a O, Si y Al, los cuales son los principales componentes de los coloides de sílica, y /o aluminosilicatos.

Tabla 7. Análisis elemental obtenido por EDS para la muestra de la semana 22

Elemento	C	O	Al	Si	S	Ti	Fe
Peso %	6.57	42.39	22.48	25.67	0.65	1.02	1.21

En la tabla A.11 del apéndice A, se muestra los resultados obtenidos del análisis químico de las muestras del sistema C1; se detectó la presencia de Si, Al, O y Fe. El Si y el O indican que la composición de las partículas es principalmente de sílica, aunque por el contenido de Al también es posible que haya formación de alúmina y/o reacciones de adsorción sobre la superficie de los coloides. En el caso del hierro este parece encontrarse en forma de óxido ó bien en forma de sulfatos cuando hay contenido de S.

5.3.2 SISTEMA C2

En la figura 31 se presenta las imágenes del sistema C2 (en presencia de agente oxidante). Las fotomicrografías corresponden a: PQ y las semanas 1, 6, 14 y 22, en todas las muestras y en todos los campos se encontraron partículas y aglomerados con características morfológicas similares a las imágenes del sistema C1. En las en las semanas 1 y 14, se aprecian estructuras en forma de red, los tamaños que presentan las partículas individualmente son de alrededor de 40 nm. En las imágenes de PQ y semanas 6 y 22 se aprecian aglomerados de partículas y precipitados con tamaños mayores a 1 μm .

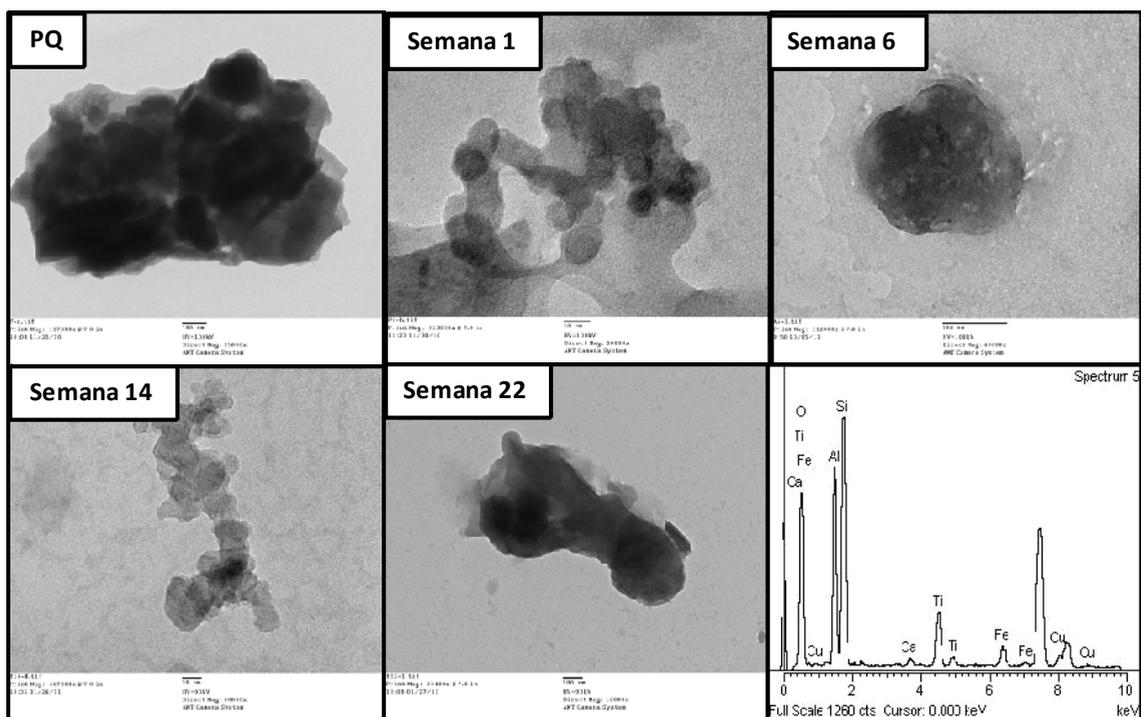


Figura 31 Fotomicrografías de muestras de licor de lixiviación de la columna C2 tomadas a diferentes tiempos y análisis químico realizado por EDS de la muestra PQ.

El análisis químico realizado por EDS de la muestra correspondiente a PQ se presenta en la figura 31, y en la Tabla 8 se describe los porcentajes en peso de cada uno de los elementos detectados como son O, Si, Al, Ti, Fe, Cu y C. Similar a los resultados obtenidos en C1 los elementos que se encontraron presentes en la mayor parte de las muestras de este sistema C2 (Tabla A.12, apéndice A), son: O, Si, Al, Fe y S; estos elementos sugieren que la composición de los coloides es por sílica, óxidos y sulfatos de hierro. Como ya se mencionó el Al se encuentra presente posiblemente adsorbido y/o dentro de los aglomerados de partículas.

Tabla 8. Análisis elemental obtenido por EDS para la muestra PQ

Elemento	O	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Cu
Peso %	30.41	23.62	30.14	0.93	9.92	4.54	0.45

En varios campos de las muestras analizadas (PQ, 1, 6, 14, 22) se observaron cristales, por ejemplo, en la fotomicrografía de la figura 32 de la semana 6 se aprecia estructuras en forma de agujas, y de acuerdo a análisis químico de composición por EDS se detecta la presencia de O, S, Fe, Ca, Al, Mg y Si, de estos elementos los que se encuentran en

mayor proporción son O, S, Fe y Ca, lo que sugiere que posiblemente son cristales de sulfato de hierro y/o calcio (Tabla 9).

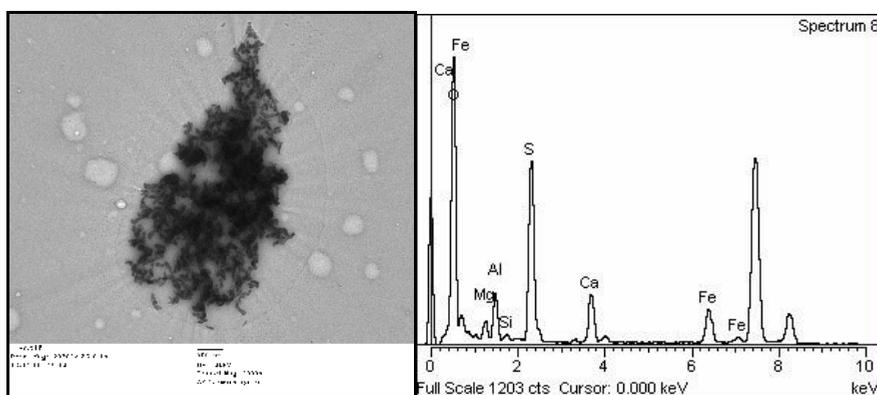


Figura 32 Fotomicrografías de muestra de licor de lixiviación de la columna C2 de la semana 6

Se conoce que el sulfato de calcio, forma precipitados cristalinos característicos, en forma de agujas (Aragón, 2011), por lo que se propone que estos cristales son de sulfato de calcio.

Tabla 9. Análisis elemental obtenido por EDS para la muestra de la semana 6

Elemento	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe
Peso %	49.64	2.29	5.70	0.66	25.55	7.65	8.51

5.3.3 SISTEMA C3

Las fotomicrografías obtenidas del análisis del licor de lixiviación en el sistema C3 (sin agente oxidante y con pre-tratamiento de curado ácido) se presentan en la figura 33, estas imágenes corresponden a las muestras de PQ y de las semanas: 1, 6, 14 y 22. De igual forma que en los sistemas anteriormente analizados (figura 30 y 31) las muestras presentan partículas esféricas y ovaladas, en el caso de aglomerados de partículas se observa que forman estructuras en redes, (PQ y semanas 1, 6 y 22). En la semana 14 se observa un aglomerado de partículas con un tamaño mayor de 1 μm . En estas muestras se aprecian partículas más definidas y solo en un par de campos se identifico la presencia de cristales.

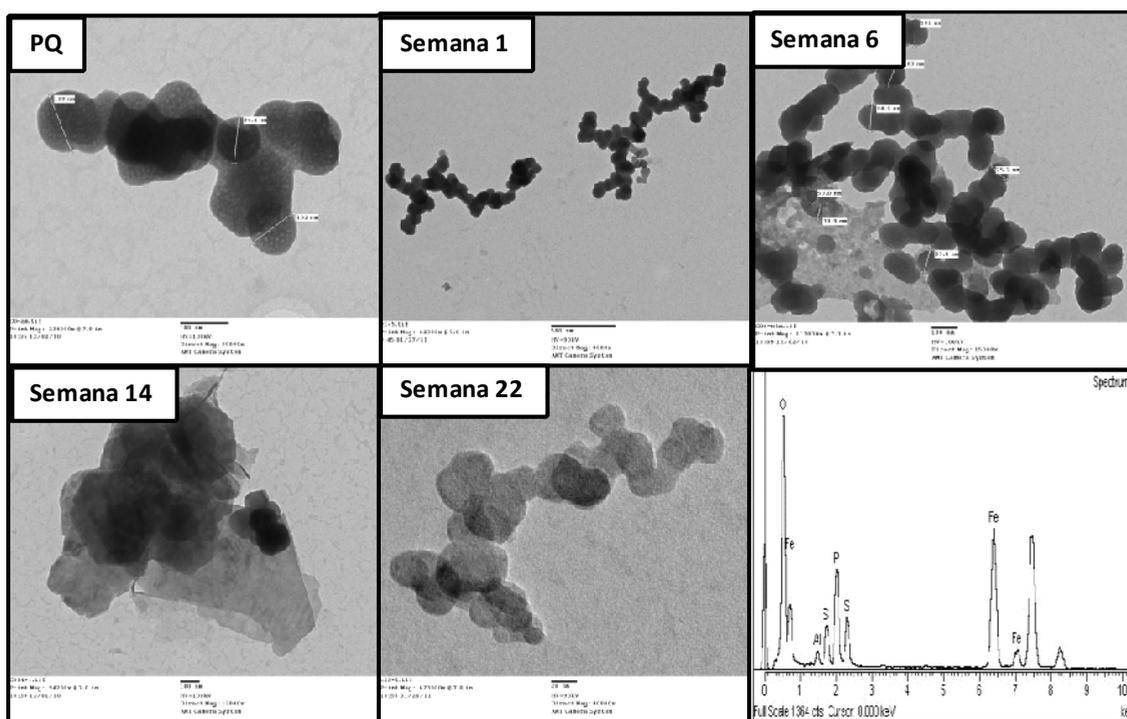


Figura 33 Fotomicrografías de muestras de licor de lixiviación de la columnas C3, a diferentes tiempos; y el análisis químico realizado por EDS de la muestra PQ.

El análisis por EDS (Figura 33) de la muestra correspondiente a PQ, se identifica la presencia del O, Fe, P, S, Si y Al. Los elementos que se encuentran en mayor concentración son el O, Fe y el P, en base a este resultado (Tabla 10), las partículas están compuestas principalmente por óxidos de hierro; dado que el fósforo no se detecto en todas las muestras, solo en algunas partículas; su presencia se debe a la formación de algunos precipitados de fosfato.

Tabla 10. Análisis elemental obtenido por EDS para la muestra PQ

Elemento	O	P	Fe	Al	Si	S
Peso %	41.84	13.87	31.97	1.63	4.67	6.02

Los elementos identificados en la mayor parte de las muestras de este sistema (Tabla A.13, apéndice A) son: O, Fe, Si y Al lo cual nos sugiere la composición de las partículas principalmente por sílica y óxidos de hierro. En este sistema el efecto del curado ácido inhibe la disolución de los aluminosilicatos, por ello se detecta una menor cantidad de partículas con Al, Si y O. Se detecta una mayor cantidad de partículas cuya composición revela que hay contenido del elemento S en la mayoría de ellas. Al analizar la relación Fe/S, se encontró que la composición de las partículas detectadas

podría atribuirse a jarositas ($\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$) y/o hidroniojarosita ($\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$). De acuerdo a resultados mostrados en el capítulo 4, la concentración de Fe (III) es menor en comparación con lo obtenido en las columnas C1 y C2, y esto parece favorecer la generación de coloides de jarositas en este caso.

Los análisis realizados en las muestras de los 3 sistemas confirman la presencia de partículas coloidales, aglomerados y precipitados, su composición se relaciona principalmente a compuestos de silicio, aluminio y de hierro principalmente. Adicional a los análisis químicos realizados por EDS se tomó un patrón de difracción a las partículas y a los agregados para poder diferenciarlos en base a la estructura que presentan.

Los resultados obtenidos son similares en los 3 sistemas C1, C2 y C3, en la Figura 34 se muestran los más representativos. Las estructuras que se forman por efecto del secado pueden ser precipitados, por ello presentan fases policristalinas (C1-semana 1, C2-PQ y C3-PQ y C3-semana 14) y en algunos casos el aglomerado da lugar a una estructura monocristalina (C1-semana 38 y C2-semana 22), de igual forma se identifican partículas que no son producto del efecto de secado y que quedan depositadas en el soporte de la rejilla, las cuales, presentan una fase amorfa (C1-semana 30, C2-semana 1 y C3-PQ).

Los patrones se obtuvieron con un spot de 100 μm , y debido a la naturaleza heterogénea de las muestras, no se pudo determinar el patrón de rayos X específico de una partícula nanométrica ($<10\text{nm}$), debido a que no se tenía disponibilidad de un equipo que permitiera realizar un patrón de difracción de rayos X de alta resolución, para continuar con este trabajo sería interesante el realizar esta caracterización. Por el momento los resultados obtenidos son suficientes para determinar la naturaleza de las partículas detectadas en estos sistemas.

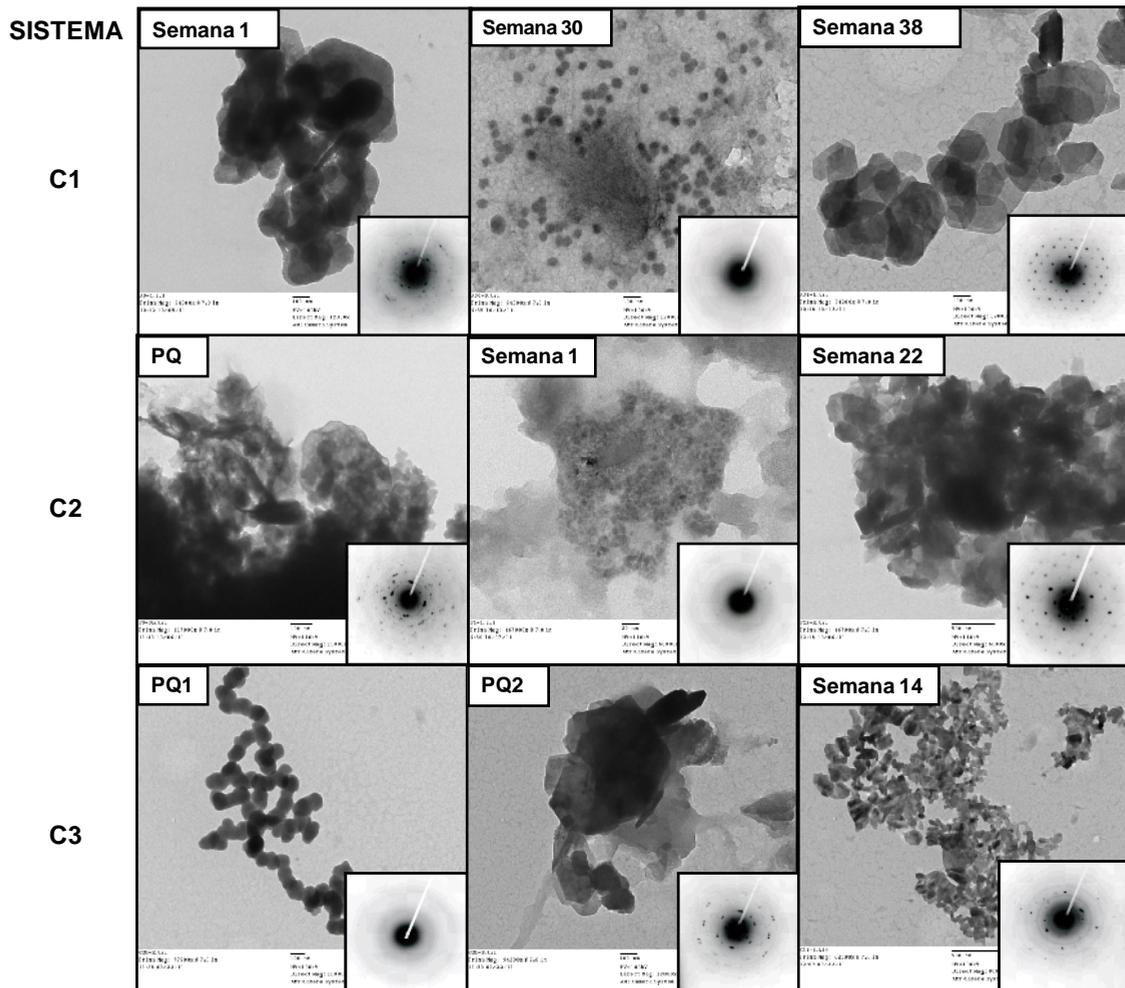


Figura 34 Fotomicrografías, de muestra de licor de lixiviación de la columna C1, C2 y C3, en diferentes tiempos y campos; y con su respectivo patrón de difracción de rayos X, realizados por EDS.

En la tabla 11 se describen los elementos identificados en el análisis químico realizado por EDS, la figura 35 muestra un espectro típico obtenido por EDS. Analizando los resultados se aprecia que el Si y el Al se encuentra en mayor porcentaje en los tres sistemas. Se observa que cuando la proporción Si:Al es cercana 1:1 la estructura que presentan es cristalina, esta proporción esta en relación al porcentaje de Si:Al que contiene el aluminosilicato cuya composición en % en peso es para él Si: 11.76% y en el caso de Al: 11.3%. Lo cual indica que los coloides identificados son de sílica, determinando que de acuerdo al tamaño del átomo de Al, este podría estar sustituyendo los átomos de Si, o bien podría estar adsorbido en la superficie de los coloides.

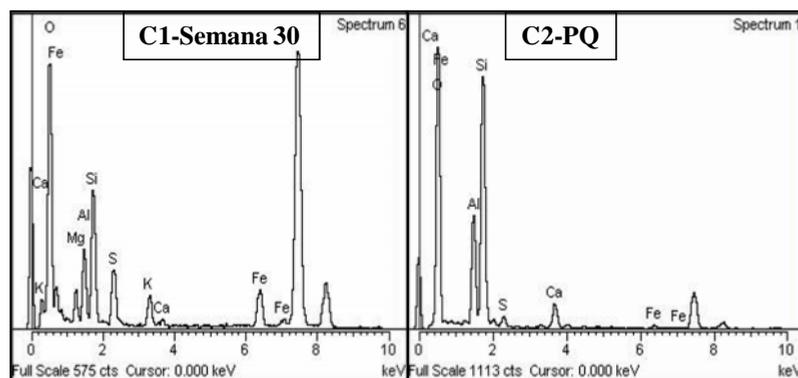


Figura 35 Imágenes de los espectros de EDS, muestras de la columna C1-semana 30 y C2-PQ.

La imagen de las partículas C1-semana 30, presentan estructura amorfa, el Si y O se encuentran en mayor porcentaje lo que nos indica que las partículas son de sílica coloidal; en esta imagen se aprecian las partículas esféricas dispersas en el medio. Otras partículas que presentan estructura amorfa se muestran en las imágenes de C2-semana1 y C3-PQ1; estas partículas contienen Fe, las primeras se encuentran con Cu y forman parte de un aglomerado de partículas y las segundas se encuentran con P y S, estas partículas son más grandes, se componen de sulfatos de hierro principalmente.

Tabla 11 Elementos presentes en las muestras de la figura 34 y su composición.

Sistema	Nombre	Composición										Estructura	Elementos con mayor %	
		Fe	O	Si	Al	S	Mg	Ca	Ti	P	K			Cu
C1	PQ	9.65		21.76	11.12				57.48				Policristalino	Ti, Si
	Semana 30												Amorfo	Si, O, Fe
	Semana 38	1.18	50.88	25.56	21.87		0.51						Monocristalino	Si, Al, O
C2	PQ												Policristalino	Si, Al, O
	Semana 1	60.62										39.38	Amorfo	Fe
	Semana 22	2.68	47.25	22.62	21.06	3.45			2.93				Monocristalino	Si, Al, O
C3	PQ1	31.05	46.3			5.04				17.61			Amorfo	Fe, O
	PQ2		52.8	24.78	18.64		3.77						Policristalino	Si, Al, O
	Semana 14	4.28	39.73	11.81		25.3	18.45						Policristalino	S, Mg, O

Nota: En los análisis realizados en la semana 30 de C1 y de PQ de C2 (tabla 8) solo se muestra cualitativamente los elementos que están presentes, la información se obtuvo a partir de los espectros de EDS de la figura 35 respectivamente.

El Fe y el Si son los elementos que se encuentra presente en todas las muestras, en menor o mayor porcentaje, por ello, se asume que las partículas coloidales presentes en los tres sistemas están compuestas principalmente por Fe y Si. Fue posible identificar coloides de sílica y de hierro en los tres sistemas, las variantes que se analizaron indican que las coloides de sílica se identificaron mayormente en el sistema C1 y en menor proporción en C2. En el sistema C2 el efecto del agente oxidante contribuyó a la formación de cristales de sulfato de Fe y de Ca, ya que estos cristales se identificaron en

menor proporción en el sistema C1. Aunque en ambos sistemas (C1 y C2) también se detectaron coloides de hierro se determina que en estos sistemas se relaciona a coloides de óxido y sulfatos de hierro. Las partículas identificadas en el sistema C3 de acuerdo a su composición se determina que son principalmente partículas de jarositas.

5.4 EFECTO DE UN AGENTE FLOCULANTE.

Con el objetivo de estudiar la composición química de las partículas coloidales se agregó a la solución de licor de lixiviación un agente floculante. Primeramente, se determinó el tamaño de los flóculos por la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS) y después se evaluó el potencial zeta. Considerando que la disolución de los silicatos en el tiempo alcanza un estado estacionario y como se puede apreciar en la figura 24, durante el tercer periodo la concentración del ácido monosilícico es constante. Se decidió analizar la muestra de la semana 22 de cada uno de los sistemas estudiados; con la finalidad de obtener resultados comparables en los tres sistemas.

El proceso de floculación se realizó agregando como agente floculante polietileneimina (PEI, polímero catiónico lineal con un tamaño aproximado de 50 nm). Los flóculos se forman por efecto de carga eléctrica, dado que las partículas presentes en el PLS presentan una carga (negativa, positiva ó neutra) dependiendo de la naturaleza de la partícula, al agregarles el PEI (positivo), éste se adsorbe sobre la superficie de las partículas modificando su potencial promoviendo la aglomeración conforme el PEI se sigue adsorbiendo, hasta formar grandes flóculos. La formación de los flóculos se observa por un cambio de color en el PLS desde transparente - amarillo claro (de acuerdo al sistema) a un color blanco.

En la Tabla 12 se describen los resultados obtenidos por DLS para muestras con y sin floculante (PEI). Los resultados de diámetro en intensidad, de licor sin PEI muestra diferentes picos, los cuales, están relacionados con diferentes tamaños de partícula y conjuntos de estas; con un índice de polidispersidad con valores entre 0.18-0.4.

En muestras de licor con PEI, solo se obtiene resultados del promedio del tamaño de los flóculos, debido a que estos predominan en el licor. Los valores de tamaño varían desde 9 μm para C1, 39 μm para C2 y 35 μm para C3 y su respectivo índice de polidispersidad

(0.13-0.6). Estos valores son del orden de micras y muestran un solo dato de diámetro promedio.

Tabla 12 Resultados de tamaño e índice de polidispersidad obtenidos por DLS para cada una de las muestras analizadas.

Muestra	Diámetro promedio (d.nm)	PDI	Diámetro Int.1 (d.nm)	Diámetro Int.2 (d.nm)	Diámetro Int.3 (d.nm)	Diámetro Volúmen (d.nm)
PEI	57.75	0.4	97.01	12.4	3077.3	15
C1-22	5.49	0.18	1.24	125.2	112.61	0.95
C2-22	60.3	0.38	1.31	1,895.4	2441	0.98
C3-22	583.5	0.27	1.22	270.2	130.3	0.93
C1-22PEI	9221.7	0.13	382.5	0	0	384.5
C2-22PEI	39190	0.6	0	0	0	0
C3-22PEI	34706.6	0.49	0	0	0	0

PDI: Índice de polidispersidad

Al considerar el promedio de diámetro en función del volumen, en esta aproximación no se considera la señal de los aglomerados, por eso, se obtiene valores muy pequeños y en algunas muestras con PEI se obtiene valores de cero.

Es importante mencionar que estos resultados muestran solo una aproximación y nos permiten saber que los flóculos se formaron. Los valores obtenidos son mayores de 6 μm , valor límite de resolución del equipo, debido a estas limitaciones técnicas para la determinación de tamaño, es necesario emplear otra técnica para corroborar este resultado; una alternativa es la microscopía de transmisión electrónica.

Se evaluó el potencial zeta de los coloides en muestras sin PEI y con PEI. Los valores de dicho potencial se muestran en las gráficas de la figura 36. En las muestras sin PEI, la medición se realizó solo una vez, debido a que los electrodos de la celda para medir el potencial eran muy sensibles a la acidez de la muestra, dañando los electrodos y esto afectaba la medición. El resultado obtenido nos permite tener una idea del potencial zeta de los coloides presentes en el licor de lixiviación.

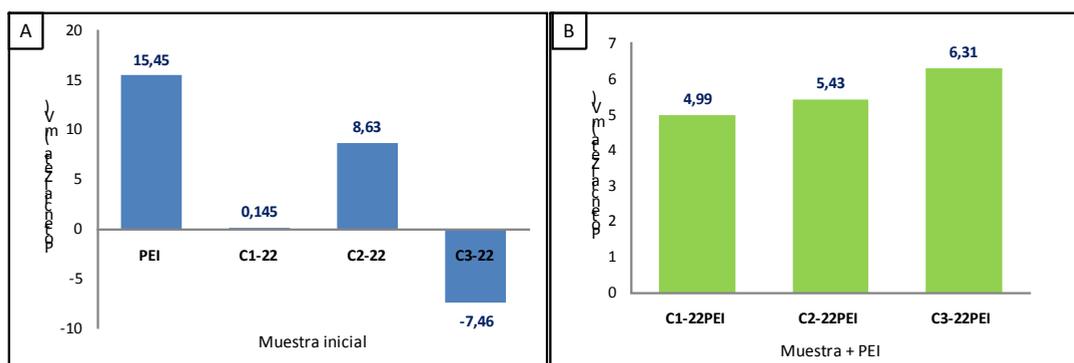


Figura 36. Valores de potencial zeta obtenidos en muestras de la semana 22 para cada uno de los sistemas de lixiviación analizados (C1, C2 y C3): A) sin PEI y B) con PEI.

El potencial zeta del PEI es positivo (15.45 mV) y los valores de potencial en las muestras sin PEI, tomadas de la semana 22 de cada sistema, también son positivos con excepción de la muestra del sistema C3 (Figura 36A). Los sistemas con PEI al 1%, presentan un potencial zeta positivo debido a la adsorción del PEI que modifica la superficie de los coloides, cuyos valores son positivos para cada sistema se muestran en la Figura 36B.

Debido a las limitaciones en las especificaciones del Zetasizer para la determinación del tamaño de los flóculos, se empleó la técnica de microscopía de transmisión electrónica, complementado con análisis químico por EDS, para analizar tamaño, morfología y composición de los flóculos formados en el licor de cada sistema. Los resultados se muestran en la figura 37, en las imágenes C1a, C12a y C3a se muestra un ejemplo de los campos que se observaron en cada una de las muestras, los cuales son característicos y representativos de las mismas. En estas figuras, se aprecian flóculos con formas esféricas, se observa además una capa en su periferia que indica la adsorción de las moléculas de PEI. Los tamaños de los flóculos varían de unos 60 nm hasta 6 μ m. Las imágenes C1b y C2b, de la figura 36, fueron tomadas después de realizar el análisis químico, en ambas imágenes se observa que el haz de electrones degrada el PEI debido a que es un compuesto orgánico; en el interior del floculo, se logra apreciar grupos de partículas de diferentes forma y tamaños, asimismo alrededor del flóculo, se observa una capa gruesa que corresponde a las moléculas de PEI que se adsorbieron en ellas. Comparando con la imagen C3b que muestra un flóculo antes del análisis químico, dónde se aprecia una partícula más oscura que indica la presencia de moléculas de PEI sobre la superficie.

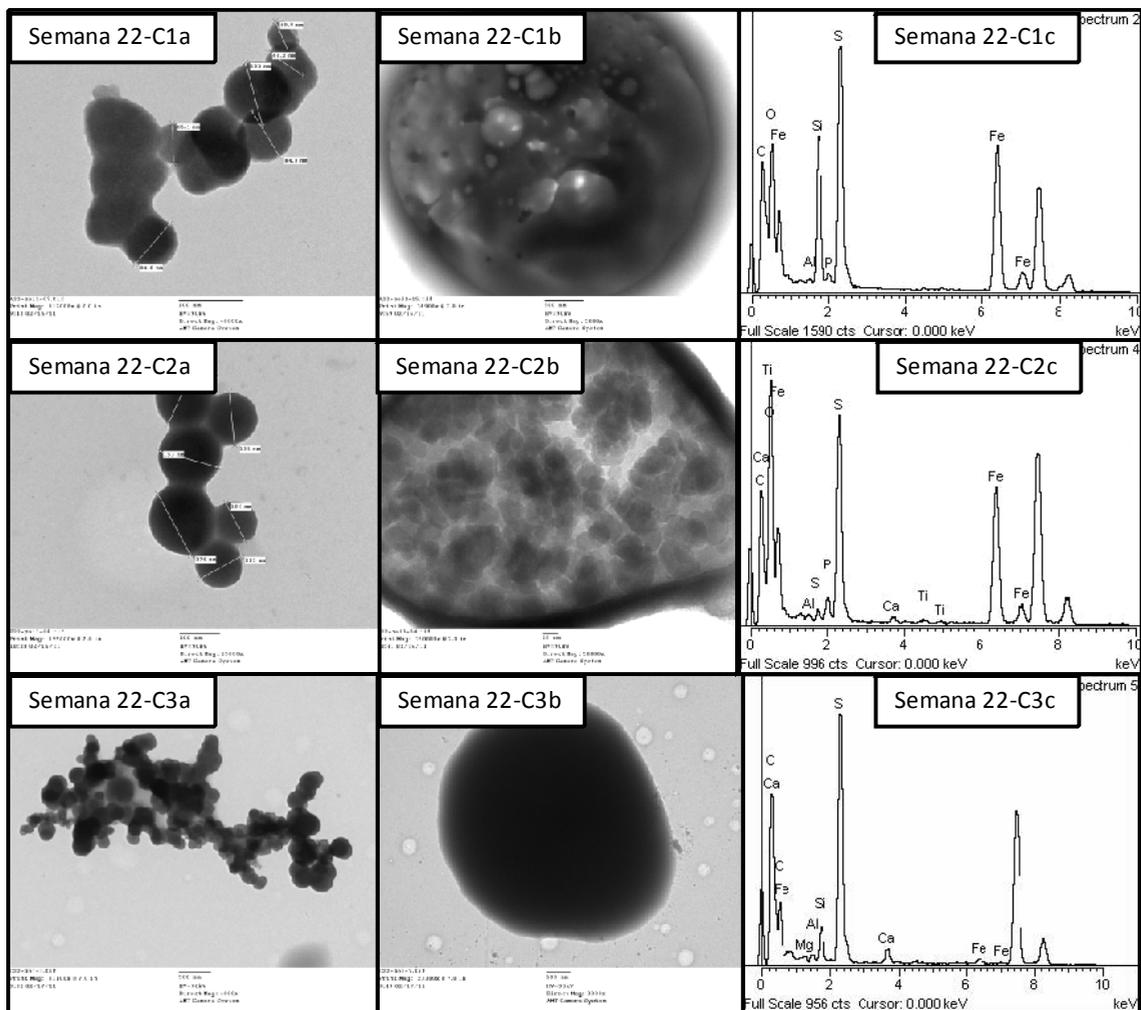


Figura 37. Imágenes de las muestras de la semana 22 con PEI: C1, C2 y C3. Imagen C1a y C2a y C3a, imágenes de los flóculos. Imagen C1b y C2b flóculos después de realizar el análisis químico por EDS, y C3b flóculo antes del análisis. C1c, C2c y C3c espectros de análisis químico por EDS para las muestras b de cada sistema.

Los espectros de cada una de las muestras analizadas por EDS (C1c, C2c y C3c), indican que los flóculos están principalmente compuestos por elementos como: C, O, S, Fe, y Si, cada uno en diferentes porcentajes. La presencia de C se relaciona con la composición del PEI y los demás elementos nos dan indicio de que posiblemente los coloides estén formados por S, Si, Fe y O. La diferencia con respecto a los análisis realizados al licor sin PEI, es que en estos sistemas (Tabla 13), hay un mayor porcentaje de S, y se detectó el Al en una menor concentración. Por lo que asumimos que algunas partículas contienen sílica (Si) (sistema C1); óxidos y/o sulfatos de hierro (Sistema C2); y en el sistema C3 la composición sugiere la presencia de jarositas, sin embargo, es

necesario realizar un análisis más detallado, para identificar la composición de estos coloides.

Tabla 13 Análisis elemental realizado por EDS en la muestra de la semana 22 de cada sistema.

Muestra	Elemento	O	P	Fe	Al	Si	S	C	Ca	Ti	Mg
C1 c	Peso %	17.87	1.43	27.09	0.41	14.92	27.31	11.15			
C2 c	Peso %	35.98	2.54	25.67	0.4	0.85	23.12	10.72	0.56	0.36	
C3 c	Peso %	9.17		1.7	1.06	6.53	52.19	25.7	3.07		0.59

Para sustentar más esta aseveración se requiere de un estudio más minucioso, probando diferentes concentraciones de PEI, así como también diferentes agentes floculantes; por ejemplo; polímeros neutros como la poliacrilamida (PAA) y el polietilénóxido (PEO); entre otros. De esta manera se determinara cual es el floculante más efectivo para así, lograr concentrar la mayor cantidad de partículas coloidales, separarlos y poder realizar una mejor caracterización de las mismas, ya sea por técnicas de microscópicas o espectroscópicas.

CAPITULO 6

CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE LA FORMACIÓN DE PARTÍCULAS COLOIDALES EN EL SISTEMA ESTUDIADO.

Los resultados de MET, han permitido obtener una evidencia experimental contundente de la formación de coloides durante el proceso de lixiviación de mineral de cobre de baja ley, para los tres sistemas estudiados, y en base al análisis químico realizado por EDS, se determinó que la composición de dichos coloides, corresponde no solo a sílica sino además a óxidos de hierro y jarositas. Los coloides de hierro son predominantes en los casos en que se inhibió la disolución de aluminosilicatos, ya sea por acción de curado del mineral, o por la acción oxidante de iones férricos presentes en la solución lixivante.

Estos coloides se generan de manera continua en el licor de lixiviación como producto de reacciones de precipitación de las especies presentes en cada sistema. De acuerdo a los resultados de caracterización mineralógica mostrados en el capítulo cuatro; los aluminosilicatos predominan en el mineral de cobre de baja ley. La mayoría de estos silicatos son susceptibles de lixiviarse en medio ácido, dando lugar a especies solubles en el licor de lixiviación tales como: Mg^{+2} , Al^{+3} , K^+ , H_4SiO_4 , Cu^{+2} , Fe^{+3} , Fe^{+2} ; y productos que se forman a partir de la precipitación de algunos de estos iones dando lugar a coloides de sílica, óxidos de hierro y jarositas, tal y como había sido reportado anteriormente, aunque sin evidencia experimental de ello (Jansen, Taylor, 2003).

Una de las especies presentes en el licor de lixiviación es el ácido monosilícico (H_4SiO_4), un monómero de las partículas coloidales de sílica, que aunque se reporta que su concentración de equilibrio de solubilidad es de 70ppm (Iler, 1970), en este trabajo al inicio de la pruebas se observaron concentraciones sobresaturadas de hasta 400 ppm (Figura 26, capítulo 4) por lo que esto favorece que se generen centros de nucleación y la condensación que posteriormente dan lugar a la formación de los coloides de sílica (Faimon, 2003).

Aunque, se corroboró que la acción de curado con ácido concentrado contribuye a disminuir la disolución de los silicatos, y por ende formación de partículas coloidales de sílica, se observó que hay una mayor inhibición en la disolución de los aluminosilicatos y una menor concentración de ácido monosilícico, en presencia de iones férricos. Esto último sugiere que bajo condiciones oxidantes, la reacción del Fe(III) sobre los sulfuros presentes en el mineral de cobre, tiene precedencia a la reacción de disolución ácida del mineral.

Aunque la mayoría de los reportes previos (Dutrizac, Jambor, 2000) en donde se ha sugerido la formación de coloides de hierro, se señala siempre que estos serían de tipo jarositas ($\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$) y/o hidroniojarosita ($\text{H}_3\text{OFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$), en este trabajo se ha determinado que las nanopartículas pueden ser también de óxidos de hierro (Columna C2).

Si bien en el caso de las pruebas de la columna C2, pudiera pensarse que la producción de partículas coloidales de hierro, se deriva de la alimentación de solución férrica, esto queda descartado dado que este tipo de partículas también fueron observadas en la columna C3. Un detalle interesante sin embargo, es que de acuerdo con los resultados de TEM los coloides de C2 son óxidos de hierro de tipo cristalino nanoestructurado, mientras que los de C3 son jarositas de tipo amorfo.

Por otro lado, el análisis mineralógico mostró contenido de óxidos de hierro en el mineral, los cuales son susceptibles de lixiviarse en medio ácido, un detalle interesante a este respecto es que de manera inicial la especiación de hierro indica que éste se encuentra predominantemente como Fe(II), y con el paso del tiempo se favorece su oxidación a Fe(III) (sistema C1). La concentración de iones de Fe(III) es determinante en el tipo de coloide de hierro, dado que se observó que a concentraciones menores de Fe(III) se genera una mayor cantidad de centros de nucleación formándose coloides más esféricos y a su vez con una estructura amorfa, y cuando la concentración de Fe(III) es

mayor (C1 y C2), se promueve un mayor crecimiento de estas partículas dando lugar a coloides con una estructura cristalina. Dada la inherente presencia de hierro en las operaciones de terreros, es importante ampliar el estudio con un enfoque más dirigido a este tipo de nanopartículas.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se logró obtener evidencia experimental de la formación de partículas coloidales, observándose además que tales nanopartículas tienen una composición que corresponde a sílica, óxidos de hierro y jarositas. Los coloides de sílica presentaban tamaños en el intervalo de 10 a 40nm, con estructuras de tipo amorfo, mientras que los coloides de hierro presentaban tanto estructuras amorfas como cristalinas cuyos tamaños variaban de 80 a 200nm. Como detalle interesante se observó que los coloides de sílice formaban parte de aglomerados de partículas, y los de hierro formaban estructuras en cadena, en las que se apreciaban formas esféricas.

Se estableció que la formación de coloides está relacionada tanto con la disolución de silicatos como otras especies minerales, ya que se observó que se generan de manera continua bajo cualquiera de las condiciones estudiadas. El uso de condiciones oxidantes y un pre-tratamiento del mineral, inhibieron la formación de partículas coloidales de sílica, pero no la formación de partículas coloidales de hierro, por lo que esto representa una problemática dada la inherente presencia de hierro en el mineral y consecuente disolución en medio ácido, en este tipo de operaciones.

Los resultados obtenidos en este trabajo son suficientes para evidenciar la formación y la presencia de partículas coloidales en el licor de lixiviación; sin embargo, aún es necesario realizar más estudios, a partir de los cuales, se puedan proponer los mecanismos de formación de dichos coloides.

Un aspecto que no fue posible revisar en este trabajo, es si la formación de los coloides es inmediata o es función del tiempo, ya que por ejemplo mientras que el análisis químico se realizó inmediatamente después de obtenida la muestra, no así todos los demás análisis realizados. Por lo que evaluar el efecto que tiene el “añejamiento” de la solución, es un aspecto a considerar en futuros estudios, particularmente porque es una práctica común en operaciones de terreros, en donde la solución no es sometida a purificación de manera inmediata.

Asimismo, es necesario realizar pruebas bajo un sistema de circuito cerrado, con el objetivo de evaluar el efecto de saturación de la solución, por recirculación de solución.

Además, con la finalidad de facilitar la caracterización de los coloides, se propone emplear otras metodologías que promuevan su acumulación, como son:

- Concentración de coloides por medio de técnicas de ultra centrifugación, de esta forma se pueden precipitar y eliminar las sales presentes en el medio.
- Es necesario realizar un análisis por MET del compuesto (acumulado) para cada uno de los tiempos, para determinar si hay un efecto en la concentración de las especies que dan lugar a los coloides y en consecuencia una mayor concentración de las partículas.
- Emplear diferentes flocculantes que recolecten una mayor cantidad de coloides, de fácil remoción para que libere los coloides para su análisis químico.

REFERENCIAS

- Alexander G. B., Heston W. M., Iler R. K. (1954) The solubility of amorphous silica in water. *Journal of Physical Chemistry*, **58**, 453-456
- Aminian H., Bazin C. (1999) Technical note rate of crud formation in a copper pilot plant settler. *Minerals Engineering*, **12**, 8, 985-990
- Aragón Piña A. (2011) ¿Cómo son las partículas atmosféricas antropogénicas y cuál es su relación con los diversos tipos de fuentes contaminantes? *Groppe Libros*. 1ª edición, 120 y 151
- Berger G., Beaufort D. y Lacharpagne J.C. (2002) Experimental dissolution of Sanidine under Hydrothermal conditions: Mechanism and Rate. *American Journal of Science*, **302**, 663-685
- Bergna H. E. (1994) Colloid chemistry of silica. An Overview. *American Chemical Society*, 1-47
- Blake R. E., Walter L. M. (1996) Effects of organic acids on the dissolution of orthoclase at 80°C and pH 6. *Chemical Geology*, **132**, 91-102
- Bohn Hinrich L., McNeal Brian L. y O'Connor George A. (1993) Química del suelo. Editorial Limusa
- Burniston T., Greenshields J. N., Tetlow P. E. (1992) Crud control in copper SX plants. Addition of wetting agents to pregnant leach solutions substantially reduces crud formation. *Engineering and Mining Journal*. **193**, 1, 32-35
- Case study (2006) Crud: How it forms and techniques for controlling it. Cytec Industries, 1-4
- Casey H.W., Westrich R. (1991) Dissolution rates of plagioclase at pH= 2 and 3. *American Mineralogist*, **76**, 211-217
- Chen Y., Brantley S. L. (1997) Temperature and pH dependence of albite dissolution rate at acid pH. *Chemical Geology*, **135**, 275-290

- Choi W. J. (2004) Silicate Surface chemistry and dissolution kinetics in dilute aqueous systems. *PhD Thesis*. The University of Texas at Austin, USA. 75-89
- Chou L., Wollast R. (1985) Steady.state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *American Journal of Science*, **285**,963-993
- Cruz A., Lastra M., Menacho J. (1980) Sulphuric acid leaching of coppersilicate ores. Leaching and Recovering Copper from As-Mined Materials, *American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*. Capítulo 5, 61–70
- De Pablo G. L., (1986) Solubilidad de Metacaolinita y de caolinita en medio acid. UNAM, Ints. *Revista de Geología*, **6**, 163-170
- Dietzel M., (2000) Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 19, 3275-3281
- Domi'c M. E. M. (2001) Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones. *Consejo minero de Chile A. G.*.
- Dutrizac John E., Jambor John L. (2000) Jarosites and their application in Hydrometallurgy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **40**, 1, 405-452
- Espiari S., Rashchi F., Sadrnezhaad S.K. (2006) Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content. *Hydrometallurgy*, **82**, 54-62
- Essington M. E. (2004) Soil and Water Chemistry. An Integrative Approach. *CRC Press LLC*, USA, 35-100
- Faimon J. (2003) Formation of colloidal silica and alumina during experimental granodiorite weathering. *Aquatic Geochemistry*, **9**, 305-341
- Fletcher A. W., Gage R. C. (1985) Dealing with siliceous crud problem in solvent extraction. *Hydrometallurgy*, **15**, 5-9
- Gnoinski J. (2007) Skorpion Zinc: optimization and innovation. *The Journal of the southern African Institute of Mining and Metallurgy*, **107**, 657-662

- Hellmann R., Eggleston C. M., Hochella Jr. M.F., Crerar D. A. (1989) Altered layers on dissolving albite – 1. Results. *Water-Rock Interaction*, 293-296
- Holdren Jr. G. R., Speyer P. M. (1985) pH dependent changes in the rates and stoichiometry of dissolution of an alkali feldspar at room temperature. *American Journal of Science*, **285**, 994-1026
- Hulst, H.C. Van de (1957) Light scattering by small particles. New York, Dover,
- Iler Ralph K. (1979) The chemistry of silica, Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. *John Wiley & Sons*, New York, 3-115; 172-311
- Jansen M., Taylor A. (2003) Overview of gangue mineralogy issues in oxide copper heap leaching. International project development services pty limited. 1-18 (Consultado en diciembre de 2011) http://www.altamet.com.au/tech_papers.htm
- Klein C., Hurlbut C. S. (1989) Manual of Mineralogy (After James D. Dana). 21st Edition. *John Wiley & Sons*, New York, 444-557
- Kline W. E., Floger H. S. (1981) Dissolution Kinetics: The nature of the particle attack of layered silicates in HF. *Chemical Engineering Science*, **36**, 871-884
- Liebau F. (1985) Structural Chemistry of Silicates. Structure, bonding and classification. *Editorial Springer-Verlag*, 5
- Lin, Clemency (1981) The dissolution kinetics of brucite, antigorite, talc, and flogopite at room temperature and pressure. *American Mineralogist*, **66**, 801-806
- Liu J. S., Lan Z. Y., Qiu G. Z., Wang D. Z. (2002) Mechanism of crud formation in copper solvent extraction. *Journal Cent. South Univ. Technol.*, **9**, 3, 169-172
- Musadaidzwa J. M., Tshiningayamwe E. I. (2009) Skorpion zinc solvent extraction: the upset conditions. *The Journal of the Southern African Institute and Metallurgy*, **109**, 691-695
- Menacho-Ll. J., Zivkovic-D. Y., Montoya-R. A. R., Reghezza-I. A., Cruz-R. A. (2003) Acid Leaching of Copper Ores, *Publication in Copper Hydrometallurgy Short Course*. 1-89

- Nagy K. L., Blum A. E., Lasaga A. C. (1991) Dissolution and Precipitation Kinetics of Kaolinite at 80°C y pH=3: The dependence on solution saturation state. *American Journal of Science*, **291**, 649-686
- O'Connor T. L., Greenberg S.A. (1958) The Kinetics for the Solution of Silica in Aqueous Solutions. *Journal Physic and Chemistry*, **62**, 10, 1195-1198
- Potapov V. V., Povarov K. O., Podverbny V. M., Guseva O. V. (2005) Study of coloidal sílica formation and precipitation in solution of Mutnovskoe Hydrothermal Field (Kamchatka, Russia). *Proceedings World Geothermal Congress*. Antalya, Turkey: 1-9
- Readett D. J., Miller G. M. (1995) The impact of silica on solvent extraction: Girilambone Copper Company, case study. 1-15
- Reich M. (2008) Curso Clasificación de los Silicatos Parte II. Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile (consultado el 8 de Noviembre de 2009) disponible en <https://www.u-cursos.cl/ingenieria/2008/1/GL45B/1/.../167724>
- Ritcey G.M. (1980) Crude in solvent extraction processing –Review of causes and treatment. *Hydrometallurgy*, **5**, 97-107
- Ritcey G. M., Ashbrook A. W. (1984) Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy, *Elsevier*, 1984
- Rodríguez Y., Blázquez M.L., Ballester A., González F., Muñoz J. A. (2001) La biolixiviación al comienzo del siglo XXI. *Revista de Metalurgia Madrid*, **37**, 616-627
- Ross G. J. (1967) Kinetics of acid dissolution of an orthochlorite mineral. *Canadian Journal of Chemistry*, **45**, 3031-3034
- Ross G. J. (1969) Acid dissolution of chlorites: release of magnesium, iron and aluminum and mode of acid attack. *Clays and clay minerals*, **17**, 347-354
- Schott J., Oelkers E. H. (1995) Dissolution and crystallization rates of silicate minerals as a function of chemical affinity, *Pure and Applied Chemical*, **67**, 6, 903-910

Skoog D., West D. Holler J., Crouch S. (2005) Fundamentos de química analítica. 8a Edición. Thomson, 305

Skoog D., Holler F., Nieman T. (2001) Principios de Análisis Instrumental. 5ª. Edición. Edit. McGraw-Hill, 219, 322.

Souza A. D., Pina P. S., Lima E. V. O., Da Silva C. A., Leão V. A. (2007) Kinetics of sulphuric acid leaching of a zinc silicate calcine. *Hydrometallurgy*, **89**, 337-345

Sperline R. P., Song Y., Ma E., Freiser H. (1998) Organic constituent of cruds in Cu solvent extraction circuits. I. Separation and identification of diluents-soluble compounds. *Hydrometallurgy*, **50**, 1-21

Terry B. (1983a) The acid decomposition of silicate minerals. Part I. Reactivities and modes of dissolution of silicates. *Hydrometallurgy*, **10**, 135-150

Terry B. (1983b) The acid decomposition of silicate minerals. Part II. Hydrometallurgical applications. *Hydrometallurgy*, **10**, 151-171

Tetlow P. (2003) Crud formation and techniques for crud control. Acorga notes, **9**, 5-7

Urrutia M., Graña J., García-Rodeja, R., Macías F. (1987) Procesos de oxidación de pirita en medios superficiales: potencial acidificante e interés para la recuperación de suelos de minas. *Cuaderno de Laboratorio Xeológico de Laxe*, **11**, 131-145

Westrich H. R., Cygan R. T., Casey W. H., Zemitis C., Arnold G. W. (1993) The Dissolution Kinetics of Mixed-Cation Orthosilicate Minerals. *American Journal of Science*, **293**, 869-893

Zhang H., Bloom P. R. (1999) Dissolution Kinetics of Hornblende in Organic Acid Solutions. *Soil Science Society, American Journal*, **63**, 815-821

APÉNDICE A

Tabla A.1 Datos obtenidos por EAA de los análisis de composición elemental del licor de lixiviación del sistema C1

Tiempo (Semanas)	[Cu]	[Fe]	[Al]	[Si]	[Mn]
	(g/l)				
0	0.0107	0.0002	0.0011	0.0136	0.0209
1	0.8550	0.1465	1.0950	0.2770	0.0836
2	0.2940	0.7395	1.0400	0.2945	0.0607
3	0.1825	0.9515	1.0450	0.2350	0.0551
4	0.1865	1.1650	1.1850	0.2380	0.0451
5	0.1485	1.1900	1.1350	0.2235	0.0418
6	0.1205	1.1400	1.1000	0.2410	0.0421
7					
8					
9					
10	0.1875	1.1950	1.2050	0.2155	0.0443
11	0.1415	1.5150	1.4100	0.3230	0.0442
12	0.0851	1.2050	1.2100	0.2840	0.0372
13	0.0816	1.2500	1.2500	0.3105	0.0371
14	0.0928	1.1350	1.3250	0.3150	0.0386
15	0.1450	0.9170	1.4000	0.2895	0.0413
16					
17					
18					
19	0.0744	0.9940	1.2850	0.3195	0.0329
20	0.0551	0.8640	1.0615	0.2920	0.0294
21	0.0472	0.8970	1.1700	0.3440	0.0310
22	0.0490	0.7140	1.2200	0.3015	0.0282
23	0.0466	0.8980	1.1700	0.2810	0.0276
24	0.0391	0.6805	1.1700	0.2865	0.0279
25	0.0292	0.7915	1.0300	0.2935	0.0237
26					
27					
28	0.0267	0.5120	1.1600	0.2790	0.0236
29	0.0185	0.6570	1.0350	0.2695	0.0221
30	0.0238	0.7055	1.1950	0.2840	0.0243
31	0.0242	0.6230	1.1750	0.2785	0.0235
32	0.0249	0.6700	1.1500	0.2820	0.0231
33	0.0207	0.4755	1.1250	0.2650	0.0226
34	0.0159	0.6570	1.0400	0.2645	0.0215
35					
36					
37	0.0217	0.6060	0.9000	0.2780	0.0192
38	0.0118	0.9290	1.0100	0.2640	0.0194
39	0.0115	0.9700	0.9800	0.2410	0.0191
40	0.0101	0.9530	0.9500	0.2400	0.0198
41	0.0244	0.9240	1.3300	0.1850	0.0246
42	0.0171	1.1100	1.2500	0.2260	0.0209
43	0.0134	1.0500	1.1500	0.2300	0.0208

Tabla A.2 Datos obtenidos de los análisis fisicoquímicos del licor de lixiviación del sistema C1

Tiempo (Semanas)	pH	ORP (ESH) (mV)	[Ác. libre]	[Fetot]	[Fe+3]	[Fe+2]
			(g/L)			
0	4.59	429.15	0.000	0.000	-0.050	0.050
1	2.67	472.10	0.000	0.146	0.046	0.100
2	1.90	497.50	0.830	0.740	0.440	0.300
3	1.82	532.50	1.097	0.952	0.452	0.500
4	2.16	525.60	0.830	1.165	0.465	0.700
5	2.05	523.10	0.667	1.190	0.740	0.450
6	1.97	561.80	0.996	1.140	0.840	0.300
7						
8						
9						
10	1.87	588.30	0.548	1.195	0.595	0.600
11	1.77	580.10	0.786	1.515	0.615	0.900
12	1.95	584.60	0.474	1.205	0.555	0.650
13	1.82	598.30	0.919	1.250	0.600	0.650
14	1.98	614.90	0.430	1.135	0.835	0.300
15	2.24	604.80	0.504	0.917	0.817	0.100
16						
17						
18						
19	2.02	668.60	1.154	0.994	0.594	0.400
20	1.71	669.60	0.315	0.864	0.514	0.350
21	1.99	680.20	1.312	0.897	0.597	0.300
22	1.88	689.60	1.606	0.714	0.564	0.150
23	1.92	705.70	1.532	0.898	0.798	0.100
24	1.86	718.30	1.986	0.681	0.581	0.100
25	1.71	758.00	2.942	0.792	0.692	0.100
26						
27						
28	1.51	657.20	3.114	0.512	0.462	0.050
29	1.53	712.20	3.592	0.657	0.607	0.050
30	1.77	710.30	2.158	0.706	0.656	0.050
31	1.75	716.40	2.280	0.623	0.573	0.050
32	1.79	706.50	2.305	0.670	0.620	0.050
33	1.57	706.70	3.163	0.476	0.426	0.050
34	1.85	716.20	3.040	0.657	0.607	0.050
35						
36						
37	1.74	760.30	4.340	0.606	0.556	0.050
38	1.62	783.30	3.801	0.929	0.879	0.050
39	1.69	699.80	3.678	0.970	0.920	0.050
40	1.58	722.70	3.801	0.970	0.920	0.050
41	1.92	737.10	2.638	0.924	0.874	0.050
42	1.71	748.30	2.452	1.110	1.060	0.050
43	1.65	746.10	3.040	1.050	1.000	0.050

Tabla A.3. Datos obtenidos por EAA de los análisis de composición elemental del licor de lixiviación del sistema C2

Tiempo (Semanas)	[Cu]	[Fe]	[Al]	[Si]	[Mn]
	(g/l)				
0	0.4164	0.1590	0.1708	0.1296	0.1569
1	0.4464	2.4920	2.6878	0.3766	0.1959
2	0.3504	1.5720	2.8278	0.3336	0.1299
3	0.2984	1.5320	2.9278	0.3146	0.1069
4	0.1524	1.2620	2.5278	0.3046	0.0866
5	0.1534	1.3320	2.5478	0.2936	0.0851
6	0.1244	1.3020	2.4278	0.3076	0.0794
7	0.1154	1.3820	2.4378	0.3006	0.0783
8					
9					
10	0.1234	1.3920	2.4778	0.2916	0.0816
11	0.1074	1.2520	2.5778	0.2466	0.0769
12	0.1014	1.4320	2.3678	0.2896	0.0773
13	0.0951	1.2020	2.2678	0.3006	0.0770
14	0.0904	1.0820	2.4178	0.2306	0.0734
15	0.0891	1.2020	2.4478	0.3116	0.0779
16					
17					
18	0.0847	1.2720	2.4878	0.3136	0.0780
19	0.0792	1.3620	2.3378	0.2196	0.0735
20	0.0891	1.3850	2.5300	0.2980	0.0803
21	0.0953	1.0320	2.7678	0.2326	0.0847
22	0.0867	1.2420	2.4078	0.2176	0.0754
23	0.0842	1.4820	2.4078	0.2106	0.0768
24	0.0791	1.4620	2.2178	0.2026	0.0729

Tabla A.4. Datos obtenidos de los análisis fisicoquímicos de licor de lixiviación del sistema C2

Tiempo (Semanas)	pH	ORP (ESH) (mV)	[Ác. libre]	[Fetot] _{-R}	[Fe ³⁺] _{-R}	[Fe ²⁺] _{-R}
			(g/L)			
0	4.07	500.90	1.358	0.159	-0.091	0.250
1	2.01	633.30	13.350	2.492	0.192	2.300
2	1.87	661.90	14.029	1.572	-0.328	1.900
3	1.81	662.90	14.255	1.532	-0.018	1.550
4	1.53	698.20	14.708	1.262	0.762	0.500
5	1.58	753.10	15.386	1.332	1.282	0.050
6	1.6	764.50	13.350	1.302	1.252	0.050
7	1.54	763.80	17.649	1.382	1.332	0.050
8						
9						
10	1.65	756.60	16.518	1.392	1.342	0.050
11	1.58	785.10	14.934	1.252	1.202	0.050
12	1.64	763.60	14.029	1.432	1.382	0.050
13	1.42	756.10	14.934	1.202	1.152	0.050
14	1.7	766.40	17.649	1.082	1.032	0.050
15	1.71	776.00	16.065	1.202	1.202	0.050
16						
17						
18	1.59	812.30	14.481	1.272	1.222	0.050
19	1.63	736.60	16.518	1.362	1.312	0.050
20	1.65	763.80	16.970	1.385	1.335	0.050
21	1.79	785.30	17.197	1.032	0.982	0.050
22	1.62	792.10	16.744	1.242	1.192	0.050
23	1.58	785.50	19.459	1.482	1.332	0.050
24	1.47	792.40	17.649	1.462	1.462	0.150

Tabla A.5 Datos obtenidos por EAA de los análisis de composición elemental de licor de lixiviación del sistema C3

Tiempo (Semanas)	[Cu]	[Fe]	[Al]	[Si]	[Mn]
	(g/l)				
0	0.109	1.220	1.270	0.362	0.066
1	0.065	1.230	1.200	0.328	0.042
2	0.050	1.090	1.240	0.359	0.037
3	0.032	1.110	1.000	0.360	0.029
4	0.032	1.070	1.090	0.340	0.030
5	0.024	0.954	0.920	0.323	0.027
6	0.022	0.984	0.990	0.331	0.026
7	0.022	1.030	1.140	0.317	0.025
8					
9					
10	0.031	0.996	1.010	0.310	0.024
11	0.018	0.982	0.970	0.294	0.023
12	0.029	1.110	1.240	0.249	0.033
13	0.014	0.832	0.840	0.296	0.020
14	0.014	0.874	0.830	0.338	0.018
15	0.014	0.849	0.826	0.245	0.017
16					
17					
18	0.017	1.010	0.970	0.211	0.023
19	0.010	0.830	0.844	0.272	0.017
20	0.021	1.080	1.100	0.257	0.025
21	0.015	0.977	1.030	0.275	0.020
22	0.013	0.917	0.930	0.275	0.019
23	0.010	0.797	0.790	0.214	0.016
24	0.010	0.873	0.870	0.228	0.017

Tabla A.6 Datos obtenidos de los análisis fisicoquímicos de licor de lixiviación del sistema C3

Tiempo (Semanas)	pH	ORP (ESH) (mV)	[Ác. libre]	[Fetot]	[Fe ⁺³]	[Fe ⁺²]
			(g/L)			
0	1.79	569.10	6.228	1.220	0.020	1.200
1	2.04	533.40	3.801	1.230	0.080	1.150
2	1.93	569.60	4.217	1.090	-0.060	1.150
3	1.68	584.50	5.541	1.110	0.060	1.050
4	1.70	582.60	5.100	1.070	0.070	1.000
5	1.57	592.30	6.228	0.954	0.004	0.950
6	1.53	600.40	6.056	0.984	-0.016	1.000
7	1.40	521.80	6.056	1.030	0.130	0.900
8						
9						
10	1.50	601.10	6.718	0.996	0.146	0.850
11	1.48	589.10	6.498	0.982	0.132	0.850
12	1.87	580.50	6.571	1.110	0.010	1.100
13	1.63	580.80	6.841	0.832	0.032	0.800
14	1.61	607.50	6.964	0.874	0.074	0.800
15	1.59	601.20	6.743	0.849	0.049	0.800
16						
17						
18	1.48	603.90	6.302	1.010	0.110	0.900
19	1.41	593.20	8.042	0.830	0.080	0.750
20	1.85	587.20	5.149	1.080	0.070	1.010
21	1.52	600.10	6.571	0.977	0.077	0.900
22	1.45	604.60	7.478	0.917	0.067	0.850
23	1.30	605.90	10.887	0.797	0.097	0.700
24	1.43	608.00	8.337	0.873	0.023	0.850

Tabla A.7 Concentración de ácido monosilícico en el licor de lixiviación de cada uno de los sistemas. Obtenidos el método colorimétrico de azul de molibdeno

Tiempo (Semanas)	[Si(OH) ₄] (ppm)		
	C1	C2	C3
0	59	195	307.4
1	565	272	446
2	417	329	446
3	252	298	459
4	318	216	293
5	289	221	168
6	353	86	279
7		101	199
8			
9			
10	351	116	331
11	375	158	296
12	329	154	341
13	310	122	367
14	261	111	63
15	293	106	85
16			
17			
18			
19	314	148	114
20	317	123	170
21	327	122	208
22	313	152	167
23	291	137	228
24	332	159	170
25	300	153	198
26	--		
27	--		
28	171		
29	206		
30	169		
31	209		
32	246		
33	196		
34	237		

Tabla A.8 Datos obtenidos de las mediciones por DLS para las medidas de tamaño del licor de lixiviación del sistema C1

Tiempo (semanas)	Diámetro en Intensidad (nm)	Diámetro en Número (nm)
0	310.567	462.700
1	7.570	0.873
2	21.142	0.923
3	3.680	0.918
4	16.288	0.979
5	3.971	0.948
6	1.856	0.913
7		
8		
9		
10	5.535	0.880
11	5.791	1.029
12	1.689	0.852
13	1.620	0.910
14	1.735	0.881
15	1.459	0.820
16		
17		
18		
19	15.002	1.062
20	10.833	0.893
21	1.443	0.848
22	2.189	1.083
23	5.490	1.098
24	6.230	1.068
25	19.033	139.033
26		
27		
28	5.959	1.452
29	42.297	1.048
30	15.143	1.067
31	3.807	1.964
32	3.319	0.623
33	37.599	0.551
34	2.794	0.528
35		
36		
37	135.520	0.614
38	29.140	218.667
39	50.423	138.267
40	36.487	132.067
41	3.231	0.563
42	71.845	0.504
43	9.688	0.550

Tabla A.9 Datos obtenidos de las mediciones por DLS para las medidas de tamaño del licor de lixiviación del sistema C2

Tiempo (semanas)	Diámetro en Intensidad (nm)	Diámetro en Número (nm)
0	5.127	1.155
1	1.522	1.703
2	1.275	1.443
3	139.816	1.356
4	1.847	1.964
5	2.279	1.323
6		
7	1.490	1.507
8		
9		
10	1.255	1.420
11	4.345	1.389
12	1.096	0.761
13	3.626	0.729
14	2.127	1.343
15	110.085	1.209
16		
17		
18	2.322	1.488
19	172.400	1.260
20	1.878	1.370
21	149.320	1.276
22	353.100	1.433
23	69.583	1.271
24	60.327	1.302

Tabla A.10 Datos obtenidos de las mediciones por DLS para las medidas de tamaño del licor de lixiviación del sistema C3

Tiempo (semanas)	Diámetro en Intensidad (nm)	Diámetro en Número (nm)
0	2.952	1.148
1	4.589	1.568
2	19.077	0.993
3	17.225	116.419
4	28.663	0.974
5		
6	58.338	0.959
7	78.490	0.897
8		
9		
10	20.810	160.175
11	8.716	0.624
12	57.980	0.538
13	249.820	0.515
14	439.400	108.218
15	427.600	446.767
16		
17		
18	48.994	0.894
19	218.433	105.350
20	134.525	6.088
21	217.585	1.035
22	77.925	0.953
23	68.670	0.869
24	583.500	0.908

Tabla A.11 Datos del análisis químico por EDS, de licores de lixiviación del sistema C1

Sistema	Muestra		Composición química determinada por MET (% en peso)																			
	Nombre	Campo	Fe	O	Ca	Si	Al	Mg	C	S	P	Ti	K	Mo	Cu	Zn	Cr	Mn	Na	Ni		
C1	PQ	1	0.5	32.94	52.72	5.63	5.04	0.31	2.5	0.37												
		2																				
		6	12.64	35.13			4.48	2.11	38.26	3.63	3.74											
		8	0.64	39.33	55.47		0.43	0.66	3.08	0.39												
		2a		42.77	3.59	13.9		4.6		7.96		27.17										
		3a		12.91						58.02	29.07											
		5a	4.1							95.9												
		1b	9.65			21.76	11.12						57.98									
		M1		17.1	0.08	7.25		2.99		2.4						70.2						
		M2		15.9	35.3			2.32		38.4						8.11						
	M4		15		5.08		1.82		1.43						74.5				2.21			
	3c																					
	A1	1	7.66	54.28			20.90		12.68	4.51												
		2																				
		3																				
		3a	3.63	35.51		3.15	1.49		13.89	41.31	1.01											
	A6	1	100																			
		2	100																			
		3	4.57	39.12	1.73	13.19	4.73	4.74	22.59	9.33												
		1a	100																			
	A14	3	100																			
		4	100																			
		7	100																			
	A22	3	2.73	31		18.7	2.25	1.04	40.9	3.42												
		4	1.24	31.55		18.17	16.97	0.67	29.58	1.69			0.13									
		5	1.21	42.39		25.67	22.48		6.57	0.65		1.02										
		7	2.92	19.63		8.22	6.2		63.03													
	A30	1	1.9									98.1										
		2	100																			
		1a	0.8	41.2		21.6	19.6														16.8	
		2a	6.25	41.4	1.26	4.34		3.76		43												
		3a																				
	A38	1																				
		2	1.18	50.9		25.6	21.9	0.51														
		3	0.64	4.09						1.98						66.3	27					
		4	2.28	18.2		40.1	39.5															
		5																				

Tabla A.12 Datos del análisis químico por EDS, de licores de lixiviación del sistema C2

Sistema	Muestra		Composición química determinada por MET (% en peso)																			
	Nombre	Campo	Fe	O	Ca	Si	Al	Mg	C	S	P	Ti	K	Mo	Cu	Zn	Cr	Mn	Na	Ni		
C2	PQ	b	42.23	43.22	0.43	1.33	1.35	2.22		9.22												
		d	4.54	30.41	0.93	30.14	23.62					9.92				0.45						
		c	41.2	44.4		1.21	1.73	2.1			9.31											
		e	31.99	4.1		0.45	0.74	7.13			30.87	3.53				11.99	6.12		3.07			
		h	1.15	48.31	3.31	23.10	23.11	1.02														
		g	51.19	38.15		1.39	1.36				7.9											
	F1	3																				
		a	2.75	36.97	1.57	3.55	0.87						34.29									
		b	0.65	5.7	0.91	8.53	0.79														81.5	
		d	6.68	47.94	10.16	0.56	5.82	2.68			26.16											
		1	60.62																			
	F6	2		51.07		5.1																
		a	9.74	45.98	8.21		6.19	2.69			27.23											
		c	8.51	49.64	7.65	0.66					25.55											
		1	10.17	40.11	18.65	5.04	7.59	2.29			13.42	0.63		0.78						0.83		
	F14	2																				
		1		29.94		26.39							43.68									
		2		57.66		30.87										11.47						
		3	1.15	50.81		24.96	23.35				0.73											
		4		9.16		3.64				87.2												
		a	11.13	48.93	5.2	1.39	6.35	2.44			24.31											
	F22	1a	0.85	52.06		42.93	1.85									2.30						
		1	2.35	29.41		14.23	12.26	0.5	37.63	2.44	0.67											
		2	3.13	30.46		37.7	2.35	0.43	17.39	2.44		6.09										
		3		24.89		13.42				61.69												
		4	37.91		26.4						12.46			23.22								
		2a	2.68	47.25		22.62	21.06				3.45		2.93									
	1a																					

Tabla A.13 Datos del análisis químico por EDS, de licores de lixiviación del sistema C3

Sistema	Muestra		Composición química determinada por MET (% en peso)																			
	Nombre	Campo	Fe	O	Ca	Si	Al	Mg	C	S	P	Ti	K	Mo	Cu	Zn	Cr	Mn	Na	Ni		
C3	PQ	a	24.24	53		5.43				3.55	13.28											
		f	7.62	43.44	4.72	2.8	8.76	8.33			21.79	1.43		1.13								
		g	32.98	26.24		7.12												13.65				
		h	58.71	11.94		3.63	0.64	0.98			1.91		1.03	1.01		0.79		17.01	1.53	0.81		
		1	31.05	46.3							5.04	17.61										
		3		52.8		24.78	18.64	3.77														
	C1	1	100																			
		2	100																			
	C6	a	5.55	60.4		22.31	4.27				7.47											
		b	4.47	46.93	4.42	23.05	4.6	3.4			13.13											
		c	4.41	45.84	1.39	29.32	1.83	5.35			11.86											
		d	5.92	37.58	3.36	29.78	6.78	3.21			9.97		3.39									
		e	26.7	45.51		9.95					4.87	10.98										
		e2	31.97	41.84		4.67	1.63				6.02	13.87										
	C14	d	8.95	28.86	26.6	1.83	4.02	6.29			21.65			1.79								
		e	19.33	39.8	2.31	22.52	6.42	1.5			8.11											
		g	17.49	37.12	0.56	27.08	1.87	1.66			1.94			3.26		7.12		1.89				
		h	28.98	21.18	24.79	14.5	10.55															
		i2	31.65											68.35								
	C22	1	4.28	39.73		11.81		18.45			25.73											
		3		34.89		2.14	0.92			10.76			51.29									
		4	2.9	23.10		21.07	4.55			43.97	2.07		2.35									
		5	1.98	14.42		9.8				72.66				1.13								
	7		49.7		43.4				6.24	0.67												

APENDICE B

B.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

A continuación se describe brevemente el funcionamiento ó fundamento de cada equipo que se empleó en la caracterización del licor de lixiviación. (Skoog, cols., 2001)

B.1.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La absorción atómica ocurre cuando átomos de un elemento en estado fundamental absorben energía radiante a una longitud de onda específica. La cantidad de radiación absorbida aumenta con el número de átomos del elemento presentes en el camino óptico, utilizándose esto con fines analíticos cuantitativos. La técnica permite la determinación de, al menos, 70 elementos en cantidades tan bajas como 10⁻¹⁴g con razonable selectividad, pequeña manipulación y mínimo tamaño de muestra. El diseño general que muestra el equipo consta de una fuente de radiación, un soporte de muestra, un selector de longitud de onda, un detector y un procesador de señal y de la lectura de salida. La zona de muestra en los instrumentos de absorción atómica es el atomizador que contiene la muestra gaseosa atomizada.

B.1.2 ESPECTROFOTOMETRO ULTRA VIOLETA – VISIBLE (UV-VIS)

La espectroscopia de ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de su estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda (λ) de operación comprende de 190 a 800nm. La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor).

B.1.3 DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA (DLS)

A este proceso también se le conoce como espectroscopia de fotocorrelación (EFC), el cual mide el movimiento browniano y lo relaciona con el tamaño de la partícula (Ecuación de Stokes-Einstein). Esto lo hace iluminando las partículas con un láser y analizando la intensidad de las fluctuaciones de la luz esparcida. Se emplean muestras filtradas para evitar la presencia de pelusas, aglomerados y de precipitados que pudieran interferir en la medición.

B.1.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El fundamento de la técnica de difracción es que un haz monocromático de rayos X es difractado por un cristal simple (o polvo de material cristalino). Ángulos e intensidades del haz refractado son detectados y registrados. El espectro de difracción se obtiene al bombardear un metal con electrones de alta energía. Se obtiene información sobre la simetría cristalina y estructura, determinación detallada de las estructuras cristalinas, información detallada tridimensional de la distribución de la densidad de electrones de un material cristalino. Es muy importante la preparación de la muestra, ya que el mismo material puede dar ligeras variaciones, para ello, se tritura el mineral con la ayuda de un mortero, se tamiza y se empaqueta en un portamuestras, los cristales deberán tener un tamaño inferior a 400 mallas (38micras). Se debe de tener suficiente muestra para el análisis con lo cual se obtiene una buena estadística. Se coloca el polvo en él porta muestras apretándolo con fuerza pero al mismo tiempo se evita darle orientación preferencial. La identificación de las especies se realiza por medio de las tarjetas de difracción del ICDD.

B.1.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

En el microscopio electrónico, un haz de electrones incide sobre una muestra y de la interacción de estos electrones con los átomos de la misma, surgen señales que son captadas por un detector o bien, proyectadas directamente sobre una pantalla.

B.1.5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

En este caso el haz es enfocado sobre la superficie de la muestra para realizar un barrido de la misma, siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. La radiación resultante provocada por el impacto de electrones en la muestra, es colectada por un detector y amplificada para cada posición del haz. La variación en la intensidad de la señal debida a la interacción del haz con la superficie de la muestra, provoca una variación en la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con el haz. La relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos, genera una imagen topográfica magnificada de la muestra.

B.1.5.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

Un haz de electrones incidente atraviesa la muestra o espécimen (lo suficientemente delgado para que el haz lo atraviese) observado y la sombra de detalles finos o de ultra-estructura es capturada en una pantalla con propiedades de emisión de luz, ubicada en la parte inferior de la columna. El tener una adecuada preparación de la muestra da lugar a una excelente definición de imagen.

B.2 TECNICAS DE ANALISIS

B.2.1 DETERMINACION DE ÁCIDO LIBRE

A partir de los resultados del análisis químico, se tomaron las concentraciones de Fe, Cu y Al en g/l que determinan la cantidad de CaCDTA (enmascarante) que se necesitó para determinar el ácido libre. El enmascarante hidroliza estos metales, lo que aumenta la concentración de H⁺ en la solución y por ello aumenta la concentración de ácido libre. Se utilizó NaOH 0.1N, con la cual se valoró un 10ml de la solución problema más la cantidad necesaria de enmascarante, se sometió a una temperatura de entre 70 y 80 grados centígrados, se enfrió a temperatura ambiente y se tituló hasta llegar a un pH de 5.7.

$$\text{Ácido libre g/L} = \frac{\text{mL NaOH} \times \text{N NaOH} \times \text{W equivalente del ácido}}{\text{ml alícuota}}$$

La concentración del NaOH se determinó en base a los volúmenes gastados de la primera determinación si es un volumen alto se utiliza una solución más concentrada si es muy poco una solución menos concentrada.

B.2.2 TITULACIÓN DE IONES FERROSOS EN MEDIO ÁCIDO

Esta técnica es sólo aplicable para la determinación de hierro (II) total en soluciones que contengan hierro disuelto en presencia de altas concentraciones de otros metales en solución. La principal interferencia en este método es la presencia de hierro en forma sólida, es necesario que la solución esté perfectamente filtrada para evitar este problema. No se ha especificado el límite de detección de hierro en esta técnica pero por la experiencia obtenida durante los análisis se encontraron límites que van desde 50ppm hasta 50 000ppm. Se tomó 1mL de muestra en un vaso de precipitado de 50mL y se

agregó 1mL de la mezcla de ácidos y 2 gotas de la solución del indicador de ácido difenilamin-4-sulfónico, se tituló con dicromato de potasio agitando constantemente hasta obtener un color violeta permanente, se registró el volumen consumido.

Cálculos involucrados:

$$1 \text{ mL de solución gastada de } K_2Cr_2O_7 = 1 \text{ g / L } Fe^{2+}$$

B.2.3 TITULACIÓN DE ÁCIDO LIBRE (H₂SO₄) CON CARBONATO DE SODIO

Este método está especialmente diseñado para eliminar interferencia de Fe(III) durante la titulación. Se tomó una alícuota de 2mL de la muestra a ser analizada, si no hay Fe(III) presente en la solución proceder con la titulación pero si hay Fe(III) presente en la solución: agregar la punta de una espátula de KI, inmediatamente después se agregó solución de tiosulfato de sodio 0.1M muy lentamente hasta que la solución se tornó clara, con 1mL de solución de tiosulfato en exceso. Por último se agregó 10 gotas de indicador y se tituló con la solución de carbonato de sodio hasta el punto de vire en el color de la solución. El indicador de bromocresol cambia de un color amarillo a un color magenta, cuando hay Fe(III) y Cu(II) la solución presenta una coloración verde, al agregar el yoduro de potasio se tornará amarillenta y turbia. Al agregar el tiosulfato, la solución cambiará primero a una coloración blanca turbia y posteriormente se tornará clara y transparente.

Cálculos involucrados:

Reacción:



$$g / L H_2SO_4 = (g / L Na_2CO_3)(0.9245)(mL \text{ titulados}) / mL \text{ alícuota}$$

Así que para una alícuota de 2mL , dilución de una muestra de 2mL en 10mL, titulando con 10.6 g/L Na₂CO₃

$$g/L H_2SO_4 = (9.79)(mL \text{ titulados})$$

B.2.4 DETERMINACION DE ÁCIDO MONOSILÍCICO

Se realizó un análisis colorimétrico por el método de molibdeno descrito en la Tabla 4. Este análisis consiste en la reacción de complejación con el ión molibdato en solución ácida, que forma un complejo amarillo llamado silicomolibdato. Este complejo en presencia de un agente reductor, reduce el silicomolibdato a un complejo de color azul, que puede ser cuantificado por medio de espectrofotometría de UV-Vis.

B.2.5 DETERMINACION DE TAMAÑO DE PARTÍCULA Y POTENCIAL ZETA.

Se preparó la muestra, para lo cual se filtró utilizando un filtro de jeringa de 0.2 μ , para evitar todo tipo de basura que pueda interferir en la medición, se colocó la muestra en una celda semimicro y enseguida se tomó la lectura. Se determinó tamaño de partícula.

B.3 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

B.3.1 Solución de ácido sulfúrico 15g/L

Para esta solución se mide un volumen de 17ml que se aforan en un matraz volumétrico de 2litros con agua destilada.

B.3.2 Solución de Hierro 5g/L en medio ácido.

Se mide el volumen requerido del refinado para tener 5g/L, se agregan a un matraz volumétrico de 2L, y se lleva al aforo con una solución de ácido sulfúrico de 15g/L.

B.3.3 Solución de Dicromato de potasio

Para la solución 0.0179 N de dicromato de potasio se pesa 1g de dicromato de potasio en un vidrio de reloj, y se pone a secar a 60°C en la estufa durante 1 hora. Al sacar de la estufa el dicromato, se deja enfriar en el desecador, después de que se enfrié se pesan 0.8827g de dicromato y se vacían en un matraz volumétrico de 1L, en el cual se disuelve con agua desionizada y afora. Cada mL de esta solución de dicromato equivale a 1000 ppm de hierro ferroso.

B.3.4 Mezcla de ácido sulfúrico-fosfórico

La mezcla de ácido sulfúrico-fosfórico se prepara con 150mL de ácido fosfórico, que se vacían en un matraz Erlenmeyer de 250mL, el matraz se coloca en un baño maría con agua a temperatura ambiente, y 100mL de ácido sulfúrico se adicionan lentamente en el matraz Erlenmeyer que contiene al ácido fosfórico, agitando constantemente.

B.3.5 Solución de carbonato de sodio

Para la solución 0.1M de carbonato de sodio se pesan 15g de carbonato de sodio y deshidratan por espacio de 2 horas en una mufla a 110 °C, la sal se retira de la mufla y deja enfriar en un desecador, de la cantidad total de sal se toman 10.6 g de carbonato de sodio puro y se disuelven en aproximadamente 750 mL de agua desionizada. Una vez disuelta la sal aforar a 1L en un matraz volumétrico.

B.3.6 Solución de Tiosulfato de sodio.

Para una solución 0.1 M de tiosulfato de sodio se disuelven 24.8 g de tiosulfato de sodio pentahidratado puro en 0.5L de agua desionizada que ha sido previamente hervida y enfriada, y se afora a 1L en un matraz volumétrico. Para mantener la solución almacenada, agregar 2 o 3 gotas de cloroformo que servirá para preservar la solución por un periodo de aproximadamente 1 semana.

B.3.7 Solución quelante 0,25M de CaCDTA

Se disuelven 43 g de ácido ciclohexano-1,2-diaminotetracético, 35,4 g de nitrato de calcio tetrahidratado y 19 g de NaOH en 400mL de agua destilada. Se enfría la solución a temperatura ambiente y se ajusta cuidadosamente a un pH de 5,5 – 6,0 empleando una solución diluida de NaOH (5% o 1M). Dependiendo del método de titulación se emplea un pH metro o un indicador como morado de metilo (para un color verde). Se diluye la solución a 500 mL con agua destilada y se filtra si es necesario.

B.3.8 Solución 0,1 N de NaOH

Se disuelven 4 g de NaOH de grado analítico en agua destilada hasta obtener 1L. Se estandariza contra ftalato ácido de potasio $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$. Es preferible emplear la titulación potenciométrica sobre la visual que emplea fenolftaleína como indicador. Para el estándar, se pesa directamente o se toma una alícuota de solución stock que contenga 0,15 – 0,2 g de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ que ha sido previamente secado por una hora a 105 °C. Se disuelve la sal en 80 mL de agua (o se diluye la alícuota a ese volumen) y se titula con NaOH 0,1 N; es necesario escalar para buretas más grandes). Si se monitorea potenciométricamente con el potenciómetro METROHM, fijar a 500 mV para una escala completa. Calcular normalidad usando la siguiente ecuación:

$$N_{NaOH} = \frac{(gKHC_8H_4O_4)}{(mLNaOHusados)} \times \frac{1}{0,20423}$$

B.3.9 Indicador morado de Bromocresol

El indicador (morado de Bromocresol) se prepara disolviendo 0.25 g de cristales de morado de bromocresol en 25 mL de agua desionizada.

B.3.10 Indicador de ácido difenilamin-4-sulfónico

El indicador de ácido difenilamin-4-sulfónico (sal de sodio) se disuelven en 100 mL de agua desionizada 0.2g de $C_{12}H_{10}NO_3Na$, y la solución se coloca en un gotero.

B.3.11 Solución Patrón de 50 ppm de Sílice (SiO_2).

Disolver 0.2367 g de $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ en agua destilada y aforar a un litro. Mezclar bien y guardar en frasco de plástico.

B.3.12 Solución de Molibdato de Amonio al 10%

Disolver 50 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en agua destilada y aforar a 500 ml. El reactivo se disuelve con lentitud necesitando agitación y un poco de calentamiento suave para ayudar a la disolución. Guardar en frasco de plástico.

B.3.13 Solución de HCl 10%

Disolver 50 ml de HCl con. ($d=1.19$ gr/ml) en 450 ml de agua destilada. Guardar en frasco de plástico.

B.3.14 Solución de ácido oxálico al 10 %

Disolver 100 g de ácido oxálico ($C_2H_2O_4 \cdot 2 H_2O$) en agua destilada y aforar a 1 litro.

B.3.15 Solución se Sulfito de Sodio

Disolver 170 gr. de Na_2SO_3 en agua destilada y aforar a 1 litro