

PROCESOS DE FABRICACION DE METALES NO FERROSOS

GUIA DE ESTUDIO DE LA UNIDAD II

HIDROMETALÚRGÍA

Competencia específica a desarrollar: Analizar y aplicar los principios teóricos de las operaciones hidrometalúrgicas para obtener los metales no ferrosos.

La hidrometalurgia es la rama de la metalurgia que cubre la extracción y recuperación de metales usando soluciones líquidas, acuosas y orgánicas. Se basa en la concentración de soluciones en uno a varios elementos de interés metales, presentes como iones, que por reacciones reversibles y diferencias físicas de las soluciones son separados y aislados de forma específica. Como resultado se obtiene una solución rica en el ion de interés y con características propicias para la próxima etapa productiva.

En general los metales extraídos por esta técnica son provenientes de los minerales anteriormente lixiviados en medios sulfato, cloruro, amoniacal, etc. Metales como cobre, níquel, vanadio, cromo y uranio, son extraídos de esta forma. Por ese último metal se dio comienzo a la Hidrometalurgia durante el auge de la industria nuclear apoyada económicamente por la segunda guerra y posteriormente guerra fría.

Los procesos hidrometalúrgicos normalmente operan a temperaturas bajas (en el rango de 25 a 250 °C). Las presiones de operación pueden variar de unos pocos kPa (kilopascales) (vacío) hasta presiones tan altas como 5000 kPa. El punto fuerte de la hidrometalurgia radica en la gran variedad de técnicas y combinaciones que pueden ser usadas para separar metales una vez que han sido disueltos a la forma de iones en solución acuosa.

Un proceso hidrometalúrgico de relevancia es el colado, mediante el cual el mineral deseado se va disolviendo selectivamente, aunque comúnmente también son frecuentes los procesos de lixiviación y biolixiviación dentro de la metalurgia contemporánea.

Pero el proceso hidrometalúrgico más importante es la lixiviación, en la cual el mineral que contiene el metal que se desea extraer se disuelve de un modo selectivo. Si el compuesto es soluble en agua, entonces el agua resulta ser un buen agente para la lixiviación, pero, en general, para la lixiviación se utiliza una solución acuosa de un ácido, una base o una sal. Para la extracción de cobre oxidado se utiliza ácido sulfúrico, que diluye todos los metales que contiene el mineral, incluyendo el cobre.



Fig. 1. Planta Hidrometalúrgica y Electroquímica del Grupo TR en España.

En el ámbito de la metalurgia extractiva se entiende por hidrometalurgia a los procesos de lixiviación selectiva (disolución) de los componentes valiosos de las menas y su posterior recuperación de la solución por diferentes métodos. El nombre de hidrometalurgia se refiere al empleo generalizado de soluciones acuosas como agente de disolución.

La hidroelectrometalurgia comprende el conjunto de procesos de lixiviación y precipitación por medio de electrólisis, donde los procesos electroquímicos son precedidos por los procesos hidrometalúrgicos.

Hay tres principales etapas de los procesos hidrometalúrgicos:

1. Disolución del componente deseado presente en la fase sólida.
2. Concentración y/o purificación de la solución obtenida.
3. Precipitación del metal deseado o sus compuestos.

Los reactivos químicos empleados (agentes lixiviantes) deben reunir muchas propiedades para poder usarse, por ejemplo: no deben ser muy caros, deben ser fácilmente recuperables y deben ser bastante selectivos para disolver determinados compuestos. Los procesos de lixiviación y purificación de la solución corresponden a las mismas operaciones que se practican en el análisis químico, solamente que a escala industrial.

Una vez que todos los metales se encuentran disueltos en una solución acuosa de ácido sulfúrico, se debe extraer aquel metal de interés. Para esta etapa se utiliza, en general, una extracción con un solvente especial. Dicho solvente debe ser orgánico, de modo que cuando se pone en contacto con la fase acuosa, extrae inmediatamente el cobre y forma una fase insoluble en la solución, como si fuera agua y aceite. De esta forma, el cobre queda unido a una fase orgánica, libre de todo el resto de los metales que se encuentran en el mineral inicial.

Cuando el metal se encuentra en la fase orgánica, ahora se hace necesario sacarlo a una fase acuosa de modo que pueda seguir hacia la refinación. La purificación del metal se efectúa mediante electrorefinación, que permite obtener cobre en estado metálico. Una selección de aplicaciones hidrometalúrgicas se muestran en el procesamiento de concentrados sulfurados, estando influenciados por las regulaciones de medio ambiente; siendo conocidas como tecnologías limpias.

Proceso Hidrometalúrgico

1. Molienda – Trituración:

El mineral debe ser reducido a un tamaño de 1cm de diam para la lixiviación.

2. Apilamiento:

El material triturado se transporta canchas de apilamiento, para su posterior tratamiento de Lixiviación.

3. Lixiviación:

Riego por goteo o aspersión de una solución de ácido sulfúrico o soluciones de amonio. Esta solución se infiltra en la pila hasta su base. La solución disuelve el cobre contenido en los minerales oxidados, formando una solución de sulfato de cobre.

Luego de 14 a 60 días, se obtiene una solución enriquecida en cobre, pero con muchas impurezas.

4. Extracción por solvente (SX)

Objetivo: Obtener una solución purificada sólo con cobre. En esta etapa se transfiere selectivamente los iones de cobre desde la solución lixiviada hacia la solución electrolítica, mediante una solución orgánica (mezcla de solvente parafínico y un reactivo extractante).

5. Electrodeposición (EW)

Fig. 2. Etapas de un Proceso Hidrometalúrgico.

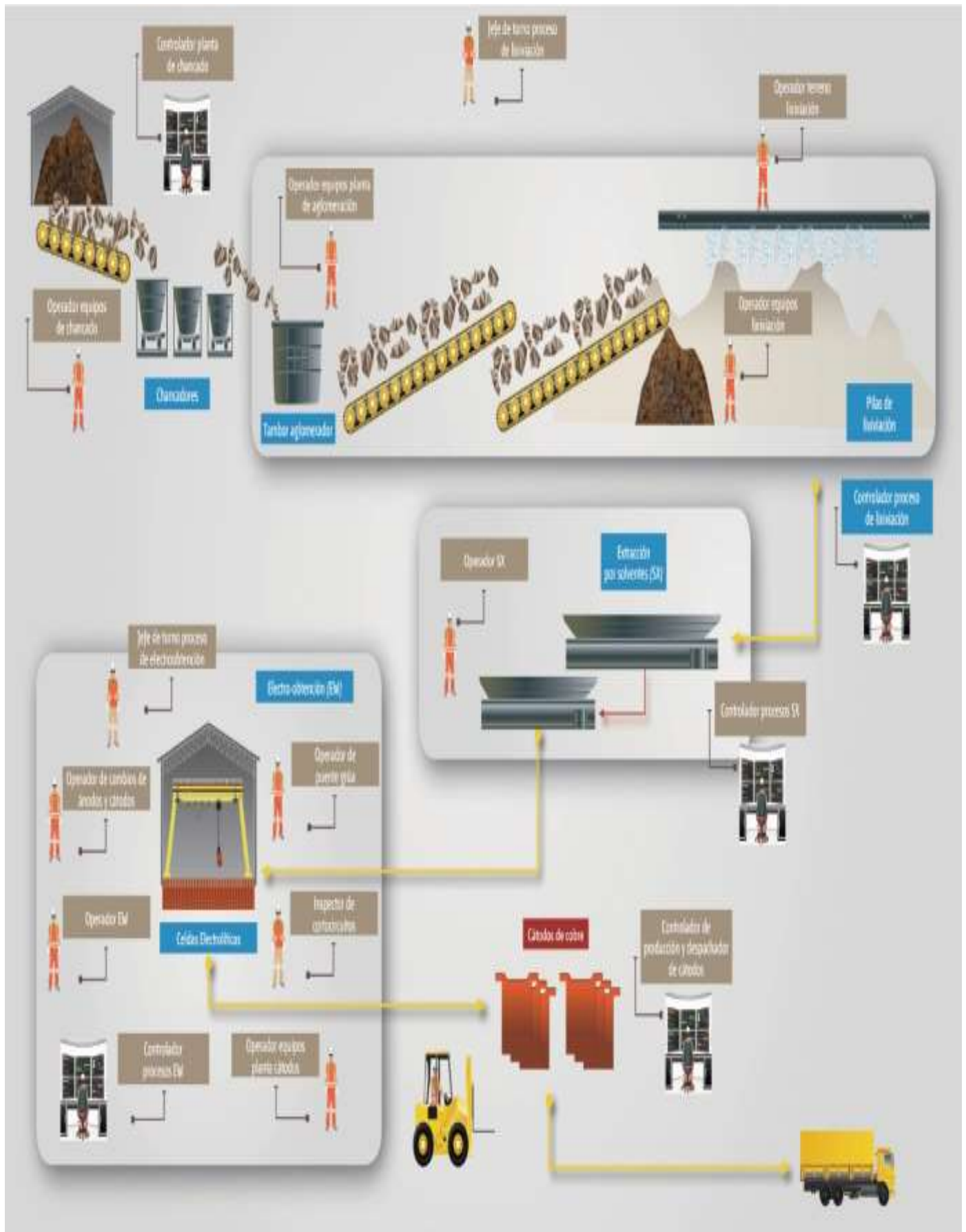


Fig. 3. Diagrama de Flujo de un Proceso Hidrometalúrgico.

Etapas de la concentración de la solución y la purificación

Después de la lixiviación, el líquido de lixiviación normalmente debe someterse a la concentración de los iones metálicos que han de ser recuperado. Además, los iones metálicos indeseables a veces requieren la eliminación. En el caso de ciertos procesos es necesario considerar las siguientes etapas para la recuperación adecuada del metal a partir de sus menas. Los procesos de purificación y/o concentración se pueden dividir en varias categorías:

- Hidrólisis
- Cementación
- Precipitación
- Extracción por Solventes
- Intercambio Iónico

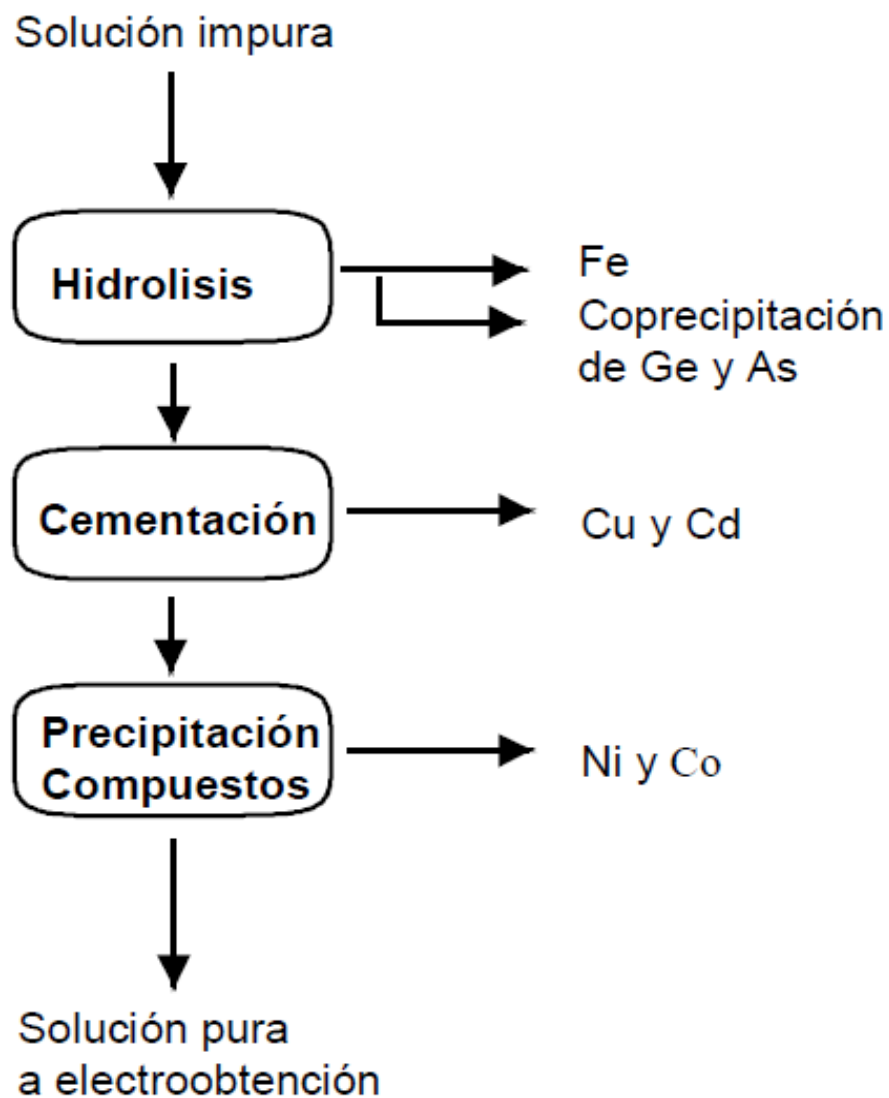


Fig. 4. Esquema de purificación de una solución para electro obtención de zinc.

➤ Hidrolisis

Los procesos de hidrólisis se basan fundamentalmente en el mismo tipo de reacción de precipitación de hidróxido, con la diferencia de que en la mayor parte de los casos no se termina la reacción en un hidróxido sino en una sal básica, en una sal doble o hasta en un óxido. Dentro de este tipo de reacciones, la que tiene mayor interés industrial es la hidrólisis del hierro, utilizado comúnmente como un método de eliminación de esta impureza en circuitos hidrometalúrgicos. Existen básicamente tres tipos de procesos para la eliminación del hierro acuoso: precipitación como jarosita, goetita y hematita. Estos dos últimos procesos producen precipitados más fáciles de filtrar y decantar.

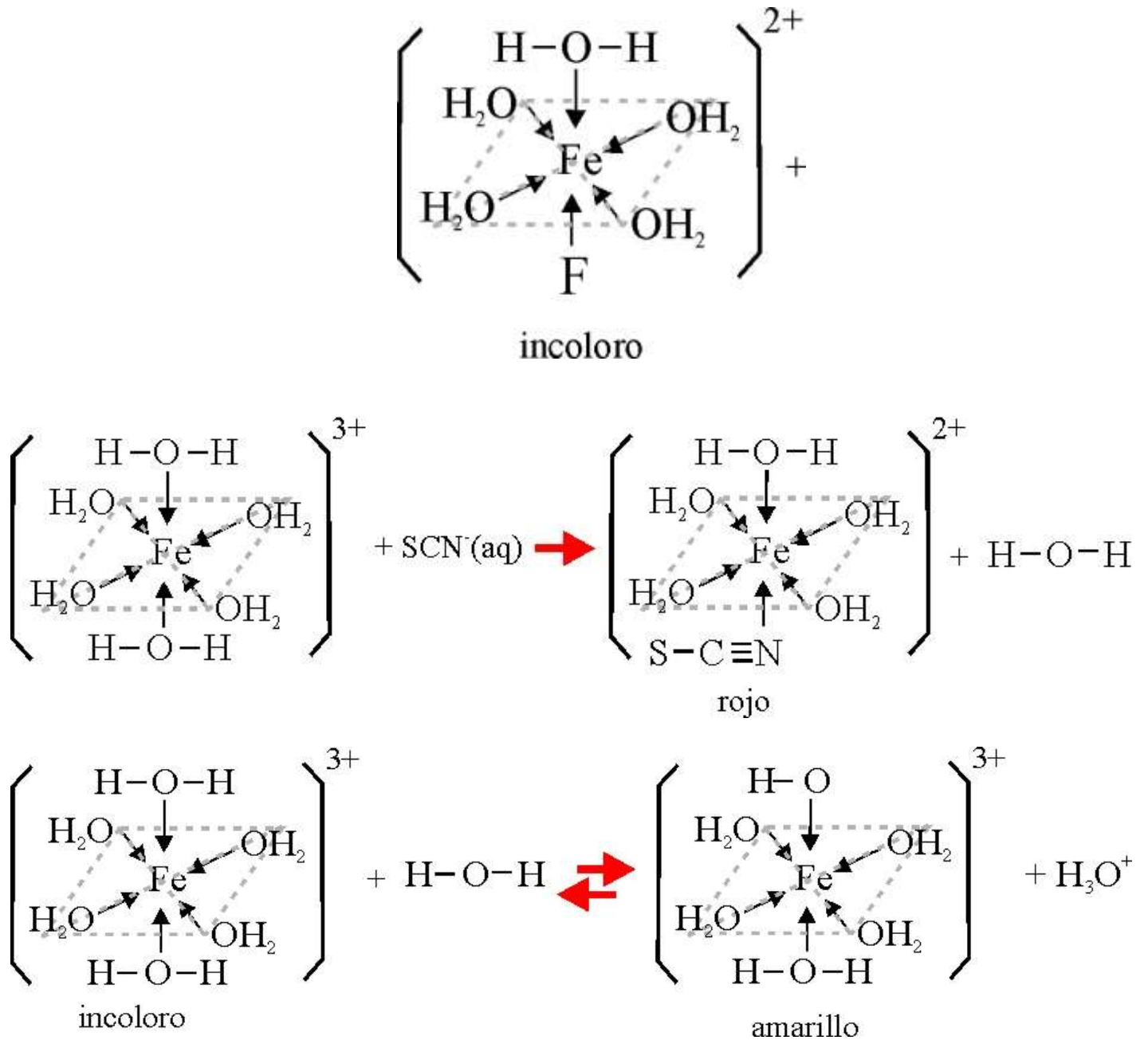


Fig. 5. Esquemas que indican la hidrolisis del Hierro.

➤ Cementación

La cementación es la precipitación de un metal desde una solución acuosa, que se produce por efecto de la presencia de otro metal. En este proceso el metal precipitado usualmente se deposita o "cementa" sobre el metal añadido. El proceso se basa en el potencial de electrodo que tengan los metales involucrados. El metal con potencial de electrodo más alto, tiene mayor tendencia a la oxidación, y pasará a la solución desplazando al metal que tenga un menor potencial positivo.

Lo anterior ocurrirá de este modo siempre y cuando las soluciones sean diluidas y el ión del metal no se encuentre formando complejo. Cuando hay complejos involucrados, los datos de potencial de electrodo pueden cambiar drásticamente. En general, mientras mayor sea el potencial de celda de la reacción de cementación, mayor será la tendencia a precipitar impurezas, ya que éstas se encontrarán comprendidas con mayor probabilidad, en cierto rango de potenciales, por lo que se verán favorecidas para precipitar en conjunto.

Por ejemplo, en el caso de la cementación de cobre mediante fierro, junto al cobre coprecipitan el plomo, estaño, níquel y cobalto que se encuentran presentes en solución, contaminando el producto. De igual modo, cualquier impureza insoluble presente en el fierro, como los carburos, también contaminará el producto. En la cementación de platino y paladio con zinc, es mayor la amenaza de coprecipitaciones y de posterior contaminación del precipitado. En estos casos, la selectividad del proceso es más baja y la contaminación puede resultar inaceptable.

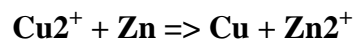
La cementación en fase líquida presenta las siguientes ventajas:

- La reacción se produce con gran rapidez.
- El precipitado puede separarse con facilidad sin contaminación.
- Se puede reciclar la solución gastada final y proceder a devolverla a su estado reducido anterior con algún otro proceso sencillo.
- Presenta una gran economía de espacio y de costos de operación.

Como precaución, debe mantenerse siempre alejado el ingreso de oxígeno al reactor de cementación, para evitar reacciones competitivas que reduzcan la efectividad del agente precipitante.

La cementación de un metal a partir de una solución, depende de una reacción de desplazamiento en la cual un metal menos noble reduce a los iones del metal por precipitar al estado metálico. Entonces, éste sale de la solución, y los iones del metal menos noble entran en la solución para substituirlos.

Por ejemplo:



El metal utilizado debe tener un potencial de electrodo inferior al potencial del metal que se desea precipitar. La reacción se produce a la superficie del metal, que se agrega habitualmente en forma de polvo a la solución impura (Fig. 4). Para alcanzar velocidades de reacción aceptables con impurezas que se encuentran en bajas concentraciones, se tiene que agregar un exceso de metal, lo que conduce a la obtención de cementos impuros. Además, estos cementos contienen todos los metales de potencial superior al metal agregado.

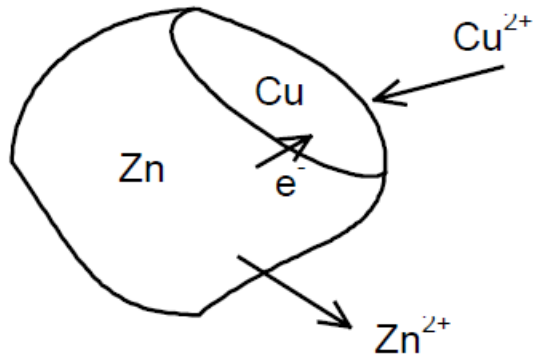


Fig. 6. Cementación de cobre en la superficie de una partícula de zinc.

El mejor metal utilizado para cementar las impurezas de una solución es generalmente el mismo metal que se desea recuperar desde la solución pura. Así, no se agrega otra impureza a la solución. Por ejemplo, el cadmio y el cobre contenidos en las soluciones de lixiviación de concentrados de zinc se cementan con polvo de zinc. Además de utilizarse como método de purificación de soluciones, la cementación puede utilizarse para recuperar el metal valioso a partir de soluciones diluidas (ej : cementación de cobre por chatarra de hierro).

Cementación de cobre con chatarra de hierro

La cementación del cobre con chatarra es una técnica muy utilizada en la industria minera de mediana y pequeña escala para recuperar el metal que se encuentra en las soluciones acuosas ricas provenientes de la lixiviación.

La implementación de procesos de sedimentación requiere una inversión menor a la requerida para las plantas tradicionales de SX (extracción por solvente) y EW (electro obtención). No obstante, el uso de SX-EW es en la actualidad una operación muy utilizada, fundamentalmente porque no requiere de un proceso de fundición de cementos. Una vez obtenidas las soluciones de lixiviación ricas en cobre, éstas son sometidas al proceso de cementación con hierro haciendo uso de las técnicas y alternativas que se indican a continuación.

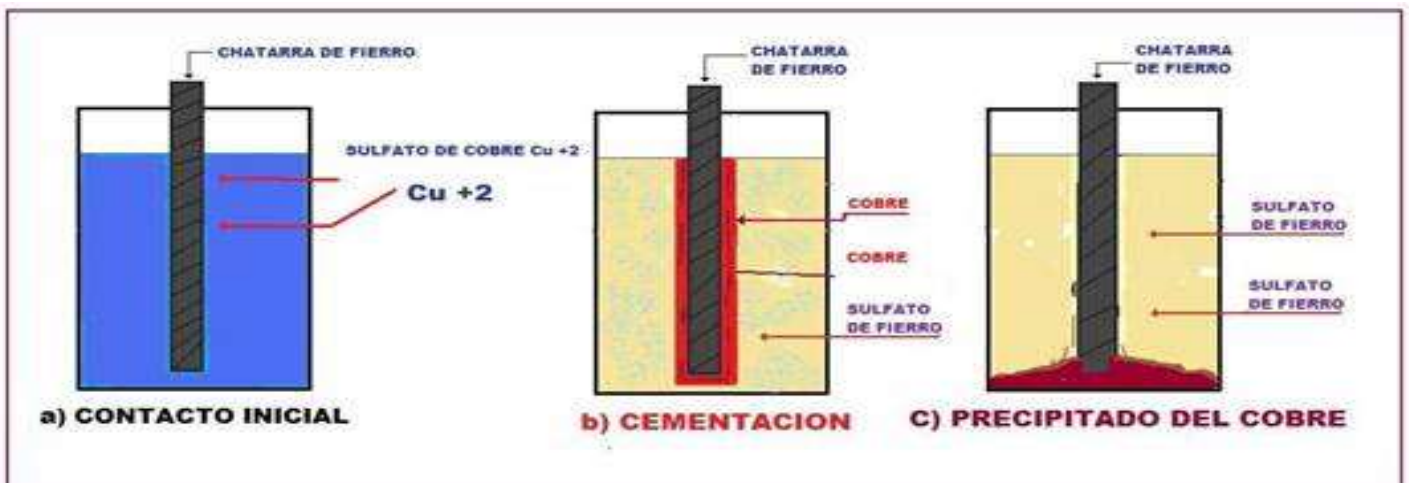
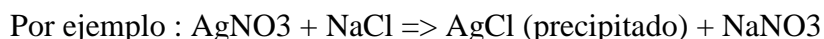


Fig. 7. Cementación de cobre en la superficie de una partícula de zinc.

➤ Precipitación

La precipitación en la hidrometalurgia consiste en la precipitación química de cualquiera de los metales y sus compuestos o de los contaminantes a partir de soluciones acuosas. Precipitaciones procederá cuando, a través de la adición de reactivos, la evaporación, el cambio de pH o manipulación de la temperatura, cualquier especie dada excede su límite de solubilidad.

Cuando otros métodos no son aplicables, se pueden usar reactivos específicos de precipitación. Estas reacciones son generalmente complejas, necesitan condiciones de trabajo estrictas y consumen reactivos costosos. Por ejemplo, se usa el nitrosobetanaphthol para precipitar el cobalto contenido en las soluciones de electroobtención de zinc. Se puede aplicar todas las reacciones que estudiaron en el ramo de química en la enseñanza media tales como precipitación de sulfuros, formación de sales:



Es importante el fenómeno de envejecimiento de un precipitado, favorecido por una temperatura alta y un tiempo de contacto solución-precipitados largo. El envejecimiento consiste en la disolución de las partículas más finas y formación de precipitados más gruesos, generalmente acompañado por un cambio en la estructura cristalina de estos. Mejora la insolubilidad del precipitado y su posterior filtración.

Factores que afectan la precipitación de sulfuros

Además de los aspectos acido-base y redox existen otros factores que modifican la precipitación de los sulfuros y que hacen que con frecuencia sea prácticamente imposible prever teóricamente las condiciones y las eficiencias de una precipitación de metales al estado de sulfuros. Así normalmente no precipita el sulfuro a partir del catión libre o hidratado, sino a partir de complejos con los iones nitrato, cloruro, sulfato, etc. Estos complejos no son muy estables, pero modifican apreciablemente los márgenes de precipitación dependiendo del anión presente en disolución.

La precipitación de sales dobles también es otro aspecto a tener en cuenta, con frecuencia, previa a la precipitación de un sulfuro sencillo, tiene lugar la formación de una sal doble; de esta manera, en la precipitación de PbS y HgS se pueden formar previamente los sulfocloruros correspondientes PbCl₂S y Hg₂Cl₂S. También es frecuente la formación de sulfuros dobles; el mercurio precipita de esta manera cuando se encuentran presentes el ion cadmio, el estaño o el cobre.

La baja solubilidad de los sulfuros condiciona casi siempre una alta sobresaturación que conduce a la formación de partículas coloidales que no alcanzan a sedimentar y que son difíciles de filtrar. En algunos casos junto al proceso de precipitación ocurren fenómenos de óxido - reducción, como ya se dijo anteriormente; en estos casos en el que predomine un tipo de reacción u otra depende en muchas ocasiones de la temperatura, que también afecta a los aspectos físicos de la precipitación, formación de coloides. Otro caso en la precipitación de los sulfuros metálicos es la posibilidad de modificarse por la presencia de iones complejantes como es el caso del cianuro.

La coprecipitación es cuando hay precipitación de dos o más elementos al mismo tiempo. El elemento minoritario puede ser disuelto en la matriz cristalina del elemento mayoritario, o absorbido en su superficie. Esto puede ser ventajoso, ya que la concentración del elemento minoritario en la solución puede bajar a niveles mucho más bajos que por precipitación de este elemento en forma pura. Por ejemplo, en la hidrometalurgia del zinc, impurezas como el Ge y el As coprecipitan con un "hidróxido" (*) de hierro, probablemente por absorción en la superficie de los floculos de "hidróxido" de hierro. (*): Existen varias formas de precipitar el hierro : como jarosita, goetita,...).

Ejemplo de Diagrama de flujo de proceso para un sistema de precipitación de metales con Filtro de membrana tubular

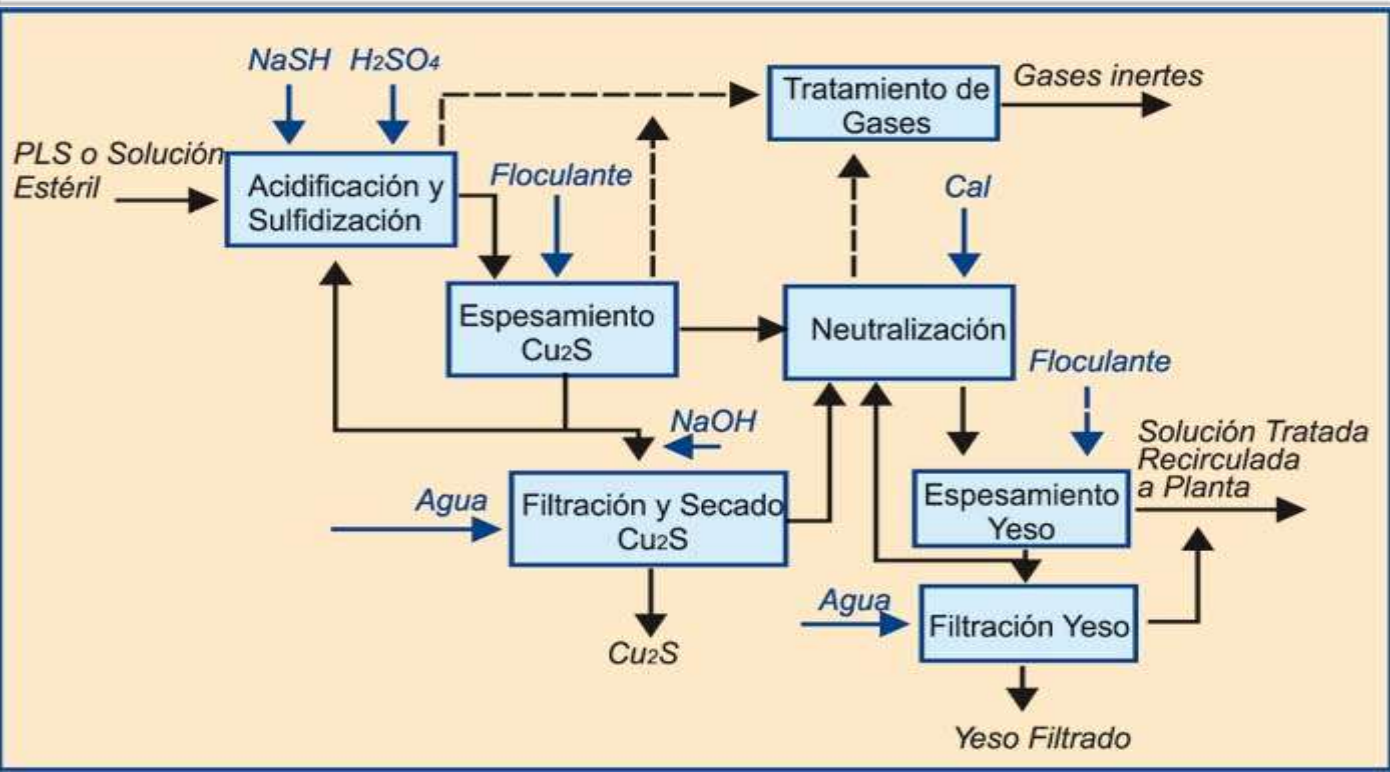
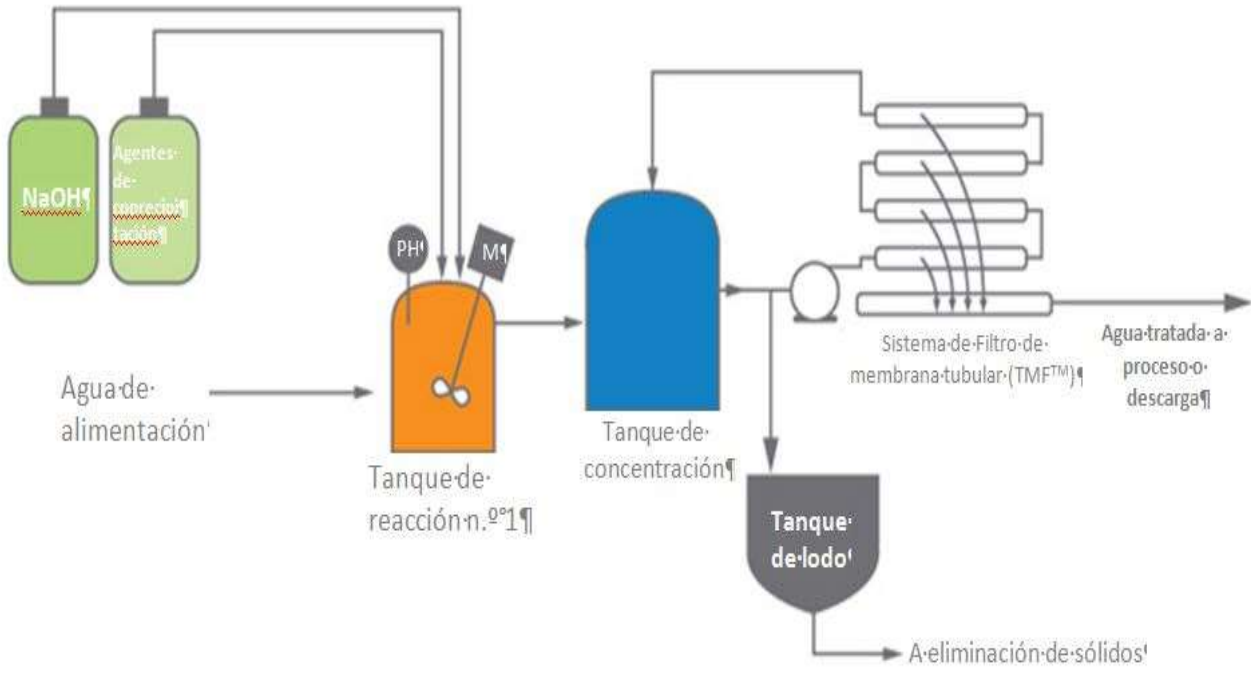


Fig. 8. Ejemplos de precipitación de metales.

➤ Extracción por Solventes

El proceso de extracción por solventes, conocido en la hidrometalurgia del cobre también como SX (del inglés Solvent Extraction), consiste en la extracción selectiva del cobre contenido en las soluciones de lixiviación mediante un solvente orgánico, para luego transferirlo a una solución de sulfato de cobre pura y concentrada, denominada electrolito rico.

Una mezcla de un agente de extracción en un diluyente se utiliza para extraer un metal de una fase a otra. En la extracción del disolvente, esta mezcla se refiere a menudo como la "orgánico" debido a que el componente principal es algún tipo de aceite. Uno de los métodos de purificación que ha tenido un espectacular desarrollo en este último tiempo, ha sido el proceso de extracción por solventes o proceso SX.

Ello se ha traducido en la instalación de numerosas plantas que operan actualmente en el mundo en la separación, purificación y concentración de más de una treintena de elementos químicos, como cobre, níquel, cobalto, zinc, uranio, molibdeno, tungsteno, vanadio, tierras raras, zirconio, hafnio, niobio, tantalio, boro, germanio, arsénico, renio, torio, el grupo de los metales del platino, berilio y otros.

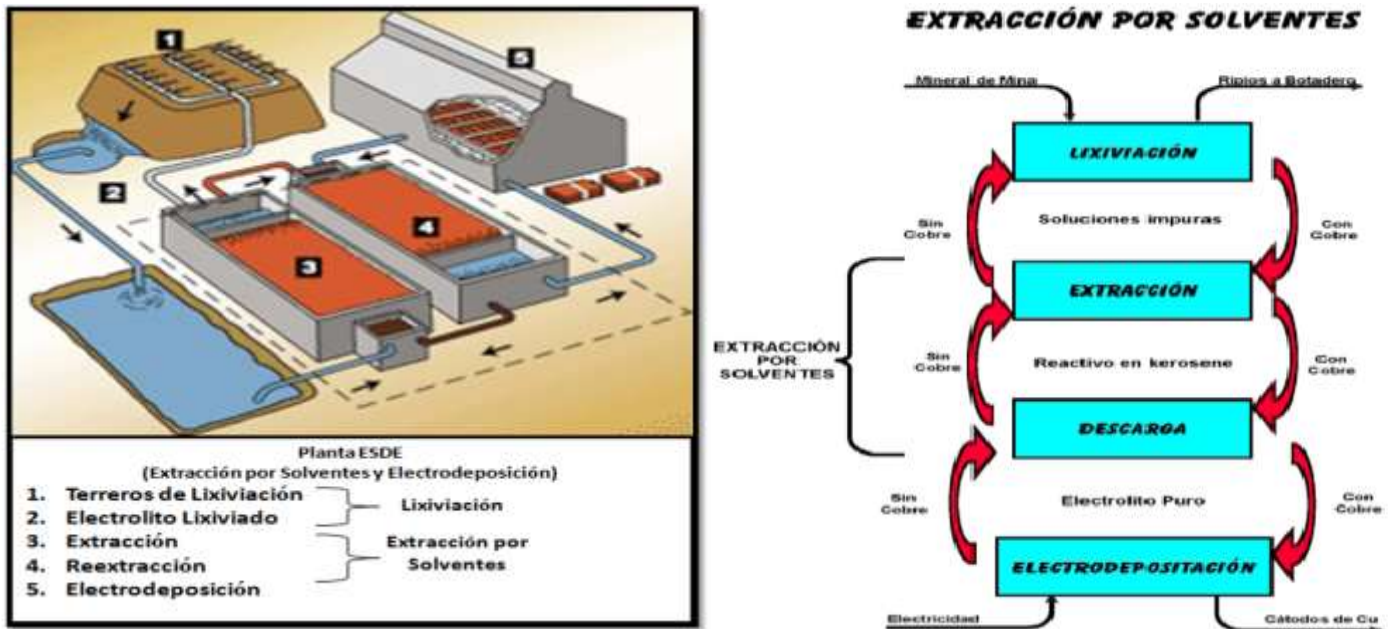


Fig. 9. Diagrama de la Extracción por Solventes.

El PLS o solución estéril (Fig. 8), se mezcla a la emulsificación con la orgánica y se dejó separar despojado. El metal se intercambia desde el PLS a la orgánica se modifican. Las corrientes resultantes serán una orgánica cargada y un refinado. Cuando se trata de extracción electrolítica, la carga orgánica es luego mezclada a la emulsificación con un electrolito empobrecido y se dejó separar. El metal se intercambia desde el orgánica al electrolito. Las corrientes resultantes serán una orgánica empobrecida y un electrolito rico. La corriente orgánica se recicla a través del proceso de extracción con disolvente, mientras que el ciclo de corrientes acuosas a través de los procesos de lixiviación y electrólisis, respectivamente. La solución acuosa normalmente es rica en lixiviación y corresponde a la fase portadora del metal o de los metales que interesa procesar por extracción; se denomina PLS (pregnant liquor solution). Luego de ser procesada por extracción SX, cambia de denominación a solución pobre o refinado, RF de refinante y suele ser enviada de regreso a la lixiviación.

➤ El intercambio de iones

El intercambio iónico es el intercambio reversible de iones entre un sólido, la resina de intercambio iónico y el medio. Las resinas de intercambio iónico eliminan los contaminantes del medio. En la mayoría de los casos se utiliza el término para referirse a procesos de purificación, separación, y descontaminación de disoluciones que contienen dichos iones, empleando para ello sólidos poliméricos o minerales dentro de dispositivos llamados intercambiadores de iones.

Los procesos de intercambio de iones se utilizan para separar y purificar metales, incluyendo la separación de uranio, plutonio y otros actínidos, incluyendo torio y lantano, neodimio, iterbio, samario, lutecio, extrayendo cada uno de ellos por separado y del resto de los demás lantánidos.⁴ Estos dos grupos de metales, lantánidos y actínidos, poseen características físicas y químicas muy similares

Básicamente, la extracción por solventes es una operación de transferencia de masas en un sistema de dos fases líquidas. Se llama también intercambio iónico líquido y se fundamenta en el principio por el cual un soluto o ion metálico puede distribuirse en cierta proporción entre dos solventes inmiscibles, uno de los cuales es usualmente acuoso y el otro un solvente orgánico como benceno, kerosene, cloroformo o cualquier solvente inmiscible al agua.

Lo anterior es posible debido a que ciertos reactivos químicos orgánicos, tienen un alto grado de afinidad selectiva con determinados iones metálicos, formando compuestos órgano metálicos y a su vez, no tienen casi ninguna afinidad con iones contaminantes tales como iones de hierro, calcio, magnesio, aluminio, etc. Por esta razón, la principal aplicación de la extracción por solventes es la separación selectiva de metales. La posterior obtención de dichos metales se realiza mediante un proceso de electro obtención aplicada a soluciones de sulfato de cobre.

A menudo hidrometalurgia implica el uso de agentes quelantes, que se puede unir selectivamente ciertos metales. Tales agentes quelantes son típicamente aminas de bases de Schiff. Los agentes quelantes, zeolita natural, carbón activado, resinas, y los compuestos orgánicos líquidos impregnados con agentes quelantes se usan para intercambiar cationes o aniones con la solución. La selectividad y la recuperación son una función de los reactivos utilizados y los contaminantes presentes.

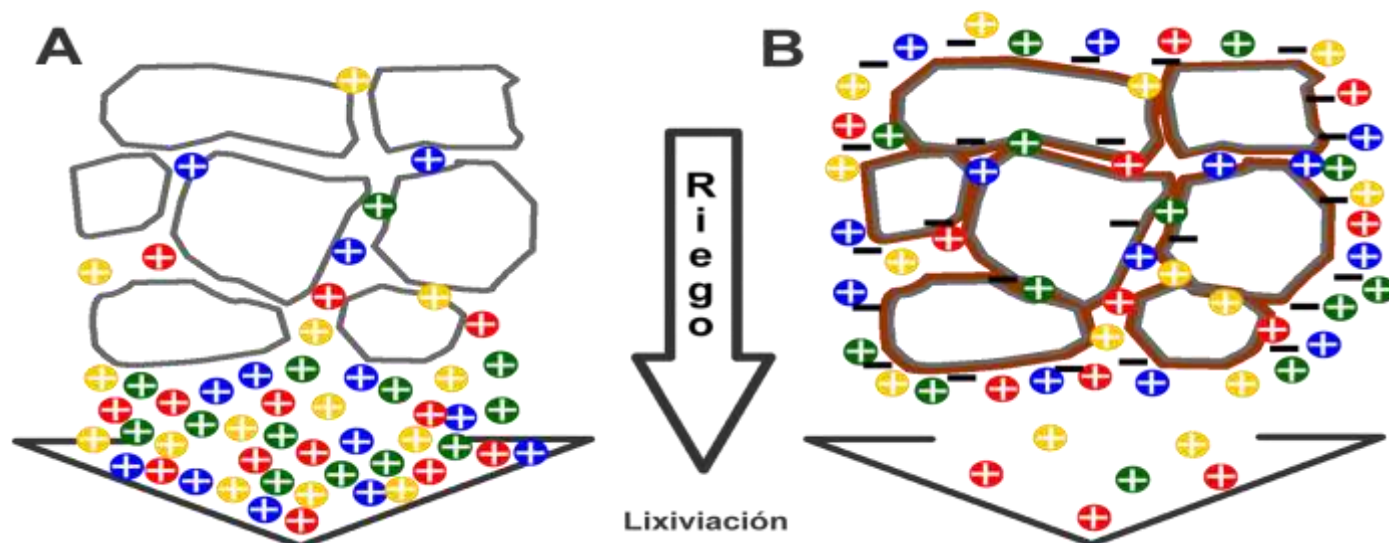


Fig. 10. Explicación conceptual y gráfica del Intercambio Iónico.

2.1. Termodinámica de soluciones acuosas.

En general, la metalurgia extractiva se define como el arte de extracción mediante métodos físico – químicos; cuando estos métodos se desarrollan en medio acuoso, se define como hidrometalurgia; cuando se desarrollan a altas temperaturas tenemos la pirometalurgia y, por último la electrometalurgia, corresponde a los métodos electrolíticos; aunque ésta última se ubica generalmente integrada con la hidro y piro – metalurgia.

Imaginemos la adición de un reactivo hacia un tanque de acondicionamiento que recibe y descarga un caudal conocido de pulpa mineral. Lo primero que ocurrirá es la dilución de la concentración del reactivo por efectos de la agitación del equipo. Pero si idealmente procediéramos luego a filtrar la pulpa, conseguiremos por un lado un queque y por otro una solución que al analizarlo quedaremos convencidos que en la generalidad de las Plantas de flotación de sulfuros la concentración de los reactivos utilizados es < 0.1 molar

Si al mineral molido lo llevamos a un medio acuoso lo podemos manejar y propiciar ciertos comportamientos, por tanto al referirnos a la termodinámica acuosa surge la necesidad de averiguar cuando existe el agua y cuando no existe.

Soluciones acuosas

Algunos compuestos se disuelven en agua pero la solución resultante no conduce la electricidad. Se los conoce como: **no electrolitos**.

Algunos ejemplos:
azúcar
etanol
etilen glicol

NO ELECTROLITOS

Etanol



Un no electrolito no conduce la electricidad porque no hay iones presentes en la solución.

Terminología

En una solución debemos definir:

- **SOLVENTE**
Es aquel componente cuyo estado físico se preserva cuando se forma la solución.
- **SOLUTO**
El otro componente de la solución



Soluciones acuosas

¿Cómo sabemos que hay iones presentes en las soluciones acuosas?

¡Porque **conducen la electricidad!**

Los compuestos que se disocian se denominan **ELECTROLITOS**

HCl, MgCl₂, Y NaCl son **electrolitos fuertes**

Ellos se disocian completamente* en iones.

* La disociación es en realidad, prácticamente completa.

ELECTROLITOS FUERTES



CuCl₂

Cu²⁺

Cl⁻



Un electrolito conduce la electricidad. El cloruro de cobre (II) está casi totalmente disociado en cationes cobre (2+) y aniones cloruro (1-)

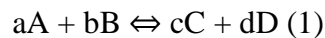
Fig. 11. Explicación conceptual y gráfica de la soluciones acuosas.

La forma más conveniente de representar la termodinámica de sistemas acuosos es en forma gráfica en los diagramas de Pourbaix o diagramas potencial - pH. Estos diagramas son ampliamente utilizados por los hidrometalurgistas, por cuanto permiten visualizar posibilidades de reacciones sin tener que recurrir al cálculo termodinámico para los fenómenos que ocurren en medios acuosos.

Una importante restricción en la aplicación práctica de los diagramas termodinámicos, es que predicen tendencias a que ocurran fenómenos, pero no la velocidad con que éstos puedan ocurrir. En la práctica las velocidades de reacción pueden variar desde valores tan altos que son controlados por limitaciones en la transferencia de masa, a valores tan bajos que se requieren períodos geológicos para observar en forma directa el fenómeno.

La cinética extremadamente lenta en algunas reacciones conduce a que algunas fases sólidas existan en condiciones fuera de su rango de estabilidad termodinámica o que fases sólidas no se formen en condiciones termodinámicas favorables y lo hagan otras en su lugar (fases metaestables) (ejemplo: precipitación de hidróxido de hierro). En este caso, es a veces útil utilizar diagramas Eh - pH modificados que consideren las fases metaestables

En la práctica, se acostumbra escribir una reacción química, bajo la forma:



En (1), a,b,c,d : Coeficientes estequiométricos

A,B : Reactantes

C,D : Productos

El valor de la energía libre estándar de la reacción (ΔG°) puede determinarse conociendo los potenciales químicos estándares o las energías libres de formación de los reactantes y productos:

$$\Delta G^\circ = \sum v_i \mu^\circ(\text{productos}) - \sum v_i \mu^\circ(\text{reactantes})$$

En este caso:

$$\Delta G^\circ = c \times \mu^\circ(C) + d \times \mu^\circ(D) - a \times \mu^\circ(A) - b \times \mu^\circ(B)$$

Donde v_i son los coeficientes estequiométricos de la reacción.

Ejemplo

Se considera la reacción $\text{CuO} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= 1 \times \mu^\circ(\text{Cu}^{2+}) + 1 \times \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 1 \times \mu^\circ(\text{CuO}) - 2 \times \mu^\circ(\text{H}^+) \\ &= 1 \times 15530 + 1 \times (-56650) - 1 \times (-30400) - 2 \times 0 \\ &= -10760 \quad (\text{cal/mol}) \end{aligned}$$

$$\log K = \frac{+10760}{1364} = 7.89$$

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = 10^{7.89} = 7.76 \times 10^7$$

(Concentraciones en mol/litro)

Por lo general, una reacción electroquímica (o semi reacción), es decir en que participan además electrones, se escribe en el sentido de la reducción (captación de electrones) :



Donde:

Ox. : Especie oxidante

Red. : Especie reductora

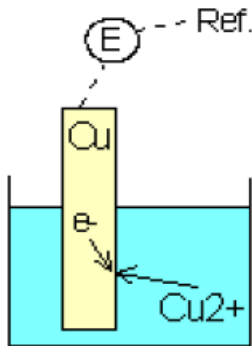
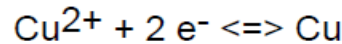
n : Número de electrones que participan en la reacción

La condición de equilibrio para un sistema electroquímico es :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{|Ox|}{|Red|}$$

Ejemplo

Se considera la semi reacción :



$$E^0 = \frac{\sum v_i \mu_i^0(\text{Oxidantes}) - \sum v_i \mu_i^0(\text{Reductores})}{n \times 23060}$$

$$E^0 = \frac{\mu^0(Cu^{2+}) - \mu^0(Cu)}{2 \times 23060} = \frac{15530 - 0}{2 \times 23060} = 0.34; \text{ volts}$$

$$E = E^0 + \frac{0.06}{n} \times \log \frac{|Ox|}{|Red|}$$

$$E = 0.34 + 0.03 \times \log |Cu^{2+}|$$

Resultados para diferentes concentraciones de cobre :

$ Cu^{2+} $	1	10^{-2}	10^{-4}
E	0.33	0.27	0.21

Puesto que se está considerando el equilibrio termodinámico de especies en solución acuosa, es relevante incluir en los diagramas Eh - pH los límites de estabilidad del agua. Las semi reacciones a considerar son:

En medio ácido,	Oxidación	$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^-$	$E^\circ = 1.23 \text{ V}$
	Reducción	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	$E^\circ = 0.00 \text{ V}$
En medio básico,	Oxidación	$4 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$	$E^\circ = 0.401 \text{ V}$
	Reducción	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	$E^\circ = -0.83 \text{ V}$

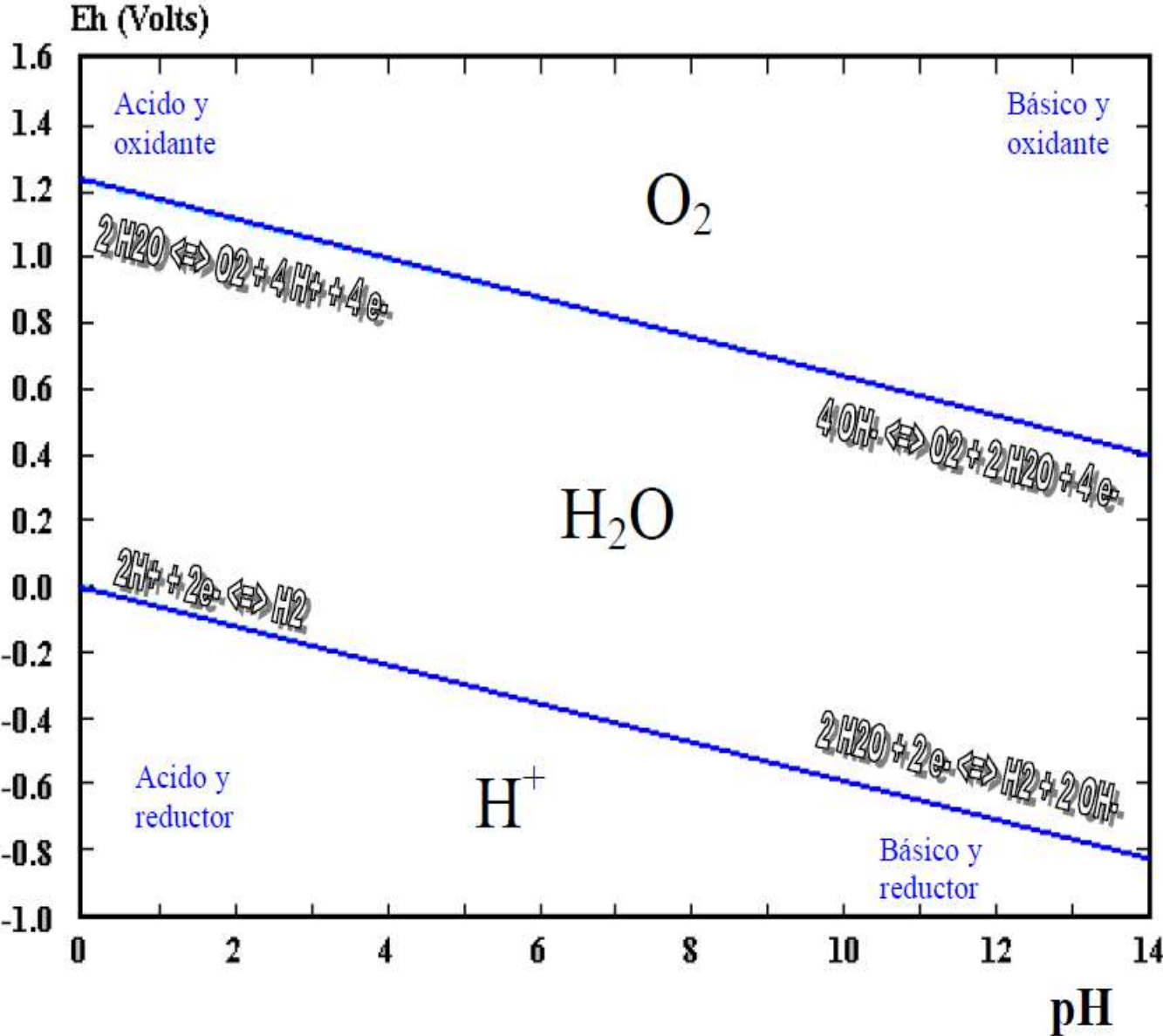
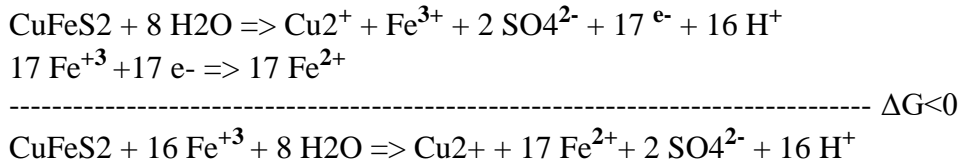


Fig. 12. Diagrama Eh - pH del agua.

El hecho de que una reacción sea termodinámicamente posible ($\Delta G < 0$), no es suficiente para predecir si la reacción va a pasar en una escala de tiempo razonable. Eso depende de la cinética de la reacción. Este factor es muy importante para la concepción y la evaluación de la rentabilidad económica de todos los procesos hidrometalúrgicos. También en las plantas en operación, optimizar la cinética resulta generalmente en un mejoramiento del proceso. De esta forma, los productos finales de una operación hidrometalúrgica van a estar condicionados generalmente por condiciones de tipo cinético.

Por ejemplo, la lixiviación de la calcopirita y otros sulfuros con sulfato férrico es termodinámicamente factible (Existen discrepancias respecto a la reacción con sulfato férrico, también ocurre la reacción $\text{CuFeS}_2 + 4 \text{Fe}^{3+} \Rightarrow \text{Cu}^{2+} + 5 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{S}^{\circ}$):



Las etapas principales de una reacción son:

- (1) Transporte de masa de los reactantes gaseosos a través de la interfase gas - líquido y posterior disolución (cuando es el caso).
- (2) Transporte de masa de los reactantes a través de la capa límite solución - sólido, hacia la superficie del sólido.
- (3) Reacción química o electroquímica en la superficie del sólido, incluyendo adsorción y desorción en la superficie del sólido y/o a través de la doble capa electroquímica.
- (4) Transporte de masa de las especies producidas a través de la capa límite hacia el seno de la solución.
- (5) Difusión del reactivo a través de la capa sólida producida por la reacción (producto poroso)
- (6) Transporte de masa de las especies solubles, productos de la reacción, a través de la capa sólida formada, hacia el seno de la solución.

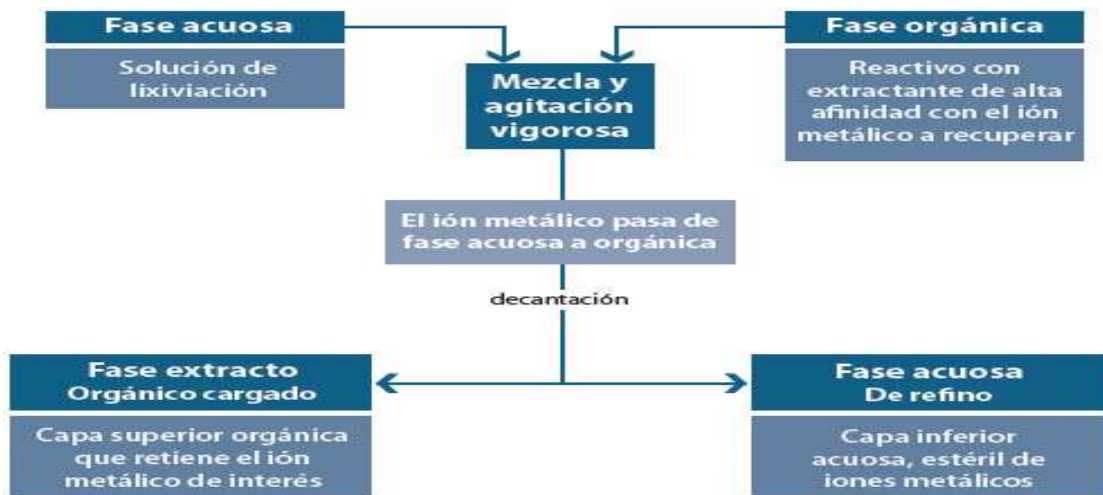


Fig. 13. Fase acuosa de la Lixiviación.

2.2. Fundamentos del proceso de lixiviación y cianuración.

Hidrometalurgia es un método para la obtención de metales a partir de sus minerales. Es una técnica dentro del campo de la metalurgia extractiva que implica el uso de la química acuosa para la recuperación de metales a partir de minerales, concentrada, y materiales reciclados o residuales. El complemento de la hidrometalurgia es pirometalurgia, que es la tecnología por lo general mayor. Hidrometalurgia típicamente se divide en tres áreas generales:

- Lixiviación
- Concentración de la solución y la purificación
- La recuperación de metales

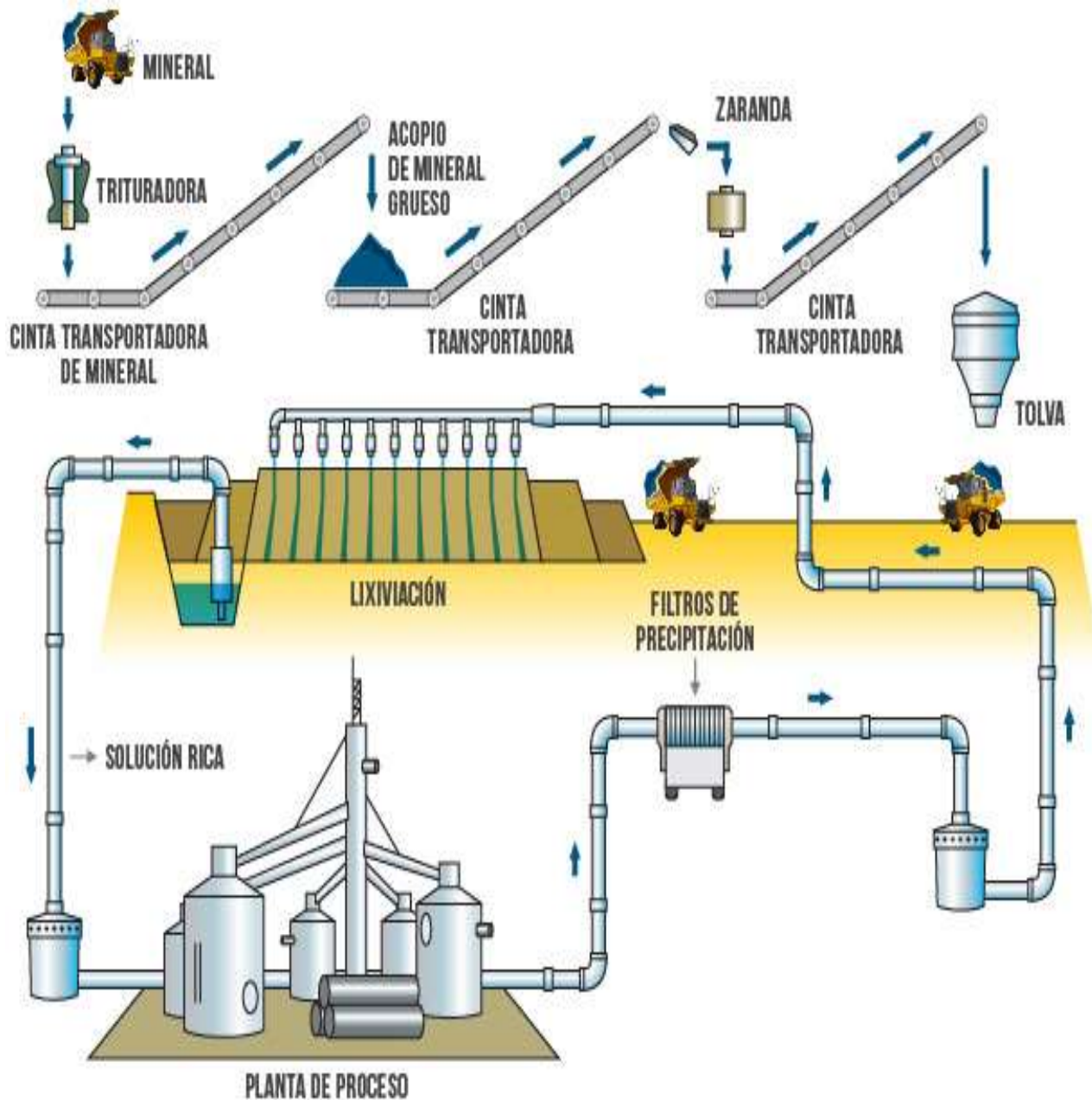


Fig. 14. Diagrama de flujo de la Lixiviación.

La lixiviación, o extracción sólido-líquido, es un proceso en el que un disolvente líquido pasa a través de un sólido pulverizado para que se produzca la disolución de uno o más de los componentes solubles del sólido. La lixiviación es un proceso por el cual se extrae uno o varios solutos de un sólido, mediante la utilización de un disolvente líquido. Ambas fases entran en contacto íntimo y el soluto o los solutos pueden difundirse desde el sólido a la fase líquida, lo que produce una separación de los componentes originales del sólido.

Es también el proceso que se usa en la metalurgia, para trabajar los minerales principalmente oxidados. Desde un tiempo a esta parte se realiza la lixiviación de minerales sulfurados de cobre mediante procesos de lixiviación bacteriana. Este proceso está relacionado con la disolución química de las materias primas que se tratan para formar soluciones que contengan metales que han de recuperarse. Este proceso de lixiviación de elementos deseado se realiza de forma selectiva, para poder separarlos del resto de materiales no deseados, los cuales quedan como residuos insolubles.

La lixiviación implica el uso de soluciones acuosas que contienen un lixivante que se pone en contacto con un material que contiene un metal valioso. El lixivante en solución puede ser ácido o básico en la naturaleza. El tipo y la concentración de la lixivante es controlada normalmente para permitir un cierto grado de selectividad para el metal o metales que son para ser recuperado. En el proceso de lixiviación, potencial de oxidación, la temperatura, y el pH de la solución son parámetros importantes, y a menudo son manipulados para optimizar la disolución del componente de metal deseada en la fase acuosa.

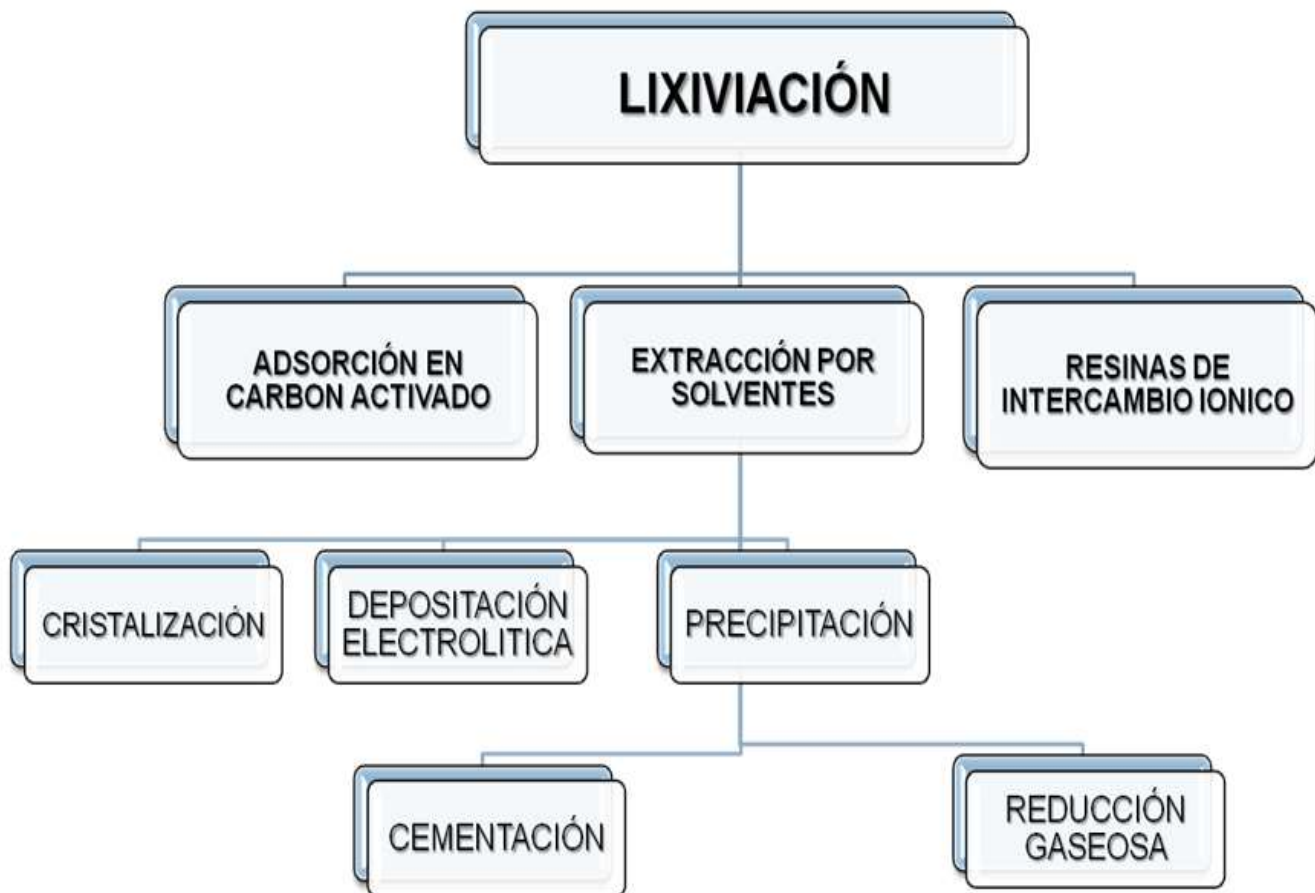
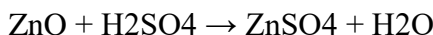


Fig. 15. Etapas y fases de la Lixiviación

En metalurgia extractiva se conoce como lixiviación al proceso de extraer desde un mineral una especie de interés por medio de reactivos que la disuelven o transforman en sales solubles. En otras palabras, en la lixiviación se recuperan especies útiles desde una fase líquida, correspondiente a la sustancia o una sal de esta en disolución acuosa. Los minerales que usualmente son lixiviados son aquellas menas oxidadas (óxidos, carbonatos, sulfatos, silicatos, etc.).

La lixiviación es una técnica ampliamente utilizada en metalurgia extractiva que convierte los metales en sales solubles en medios acuosos. En comparación con las operaciones pirometalúrgicas, la lixiviación es más fácil de realizar y mucho menos dañina, ya que no se produce contaminación gaseosa. Sus principales inconvenientes son su alta acidez de trabajo y en algunos casos sus efluentes residuales tóxicos, y también su menor eficiencia causada por las bajas temperaturas de la operación, que afectan dramáticamente las tasas de reacción química.

El mineral usado para el proceso de lixiviación puede ser o bien oxidado o bien sulfurado. Por ejemplo, para un mineral oxidado, una reacción de lixiviación ácida simple puede ser ilustrada mediante la reacción de lixiviación del óxido de zinc:

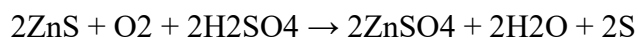


En esta reacción el ZnO sólido se disuelve, formando sulfato de zinc disuelto en agua.

En muchos casos pueden ser usados otros reactivos para lixiviar óxidos. Por ejemplo, en la metalurgia del aluminio, el óxido de aluminio reacciona con soluciones alcalinas:



La lixiviación de sulfuros es un proceso más complejo debido a la naturaleza refractaria de minerales de sulfuro. Esto implica a menudo el uso de recipientes a presión, llamados autoclaves. Un buen ejemplo del proceso de autoclave de lixiviación se puede encontrar en la metalurgia del zinc. Se describe mejor por la siguiente reacción química:



Esta reacción se produce a temperaturas superiores al punto de ebullición del agua, creando así una presión de vapor dentro del recipiente. El oxígeno se inyecta a presión, haciendo que la presión total en el autoclave sea mayor a 0,6 MPa.

La lixiviación de los metales preciosos como el oro puede llevarse a cabo con cianuro o el ozono bajo condiciones suaves.

El mineral utilizado está constituido por gruesos de menos de 2 mm de diámetro y alta cantidad de finos (hasta 200 μm). Sin embargo, este factor debe ser bien controlado. El porcentaje de finos utilizado para la lixiviación del cobre, por ejemplo, debe ser menor al 40% para partículas menores a 75 μm .

Un exceso de finos alterará la permeabilidad de la masa lixiviada, impidiendo una buena filtración del relave, producir "embancamientos", y también dificultará la separación sólido-líquido posterior de la pulpa lixiviada. El exceso de gruesos también debe ser controlado, ya que estos producen problemas en la agitación (aumento de la potencia del agitador).

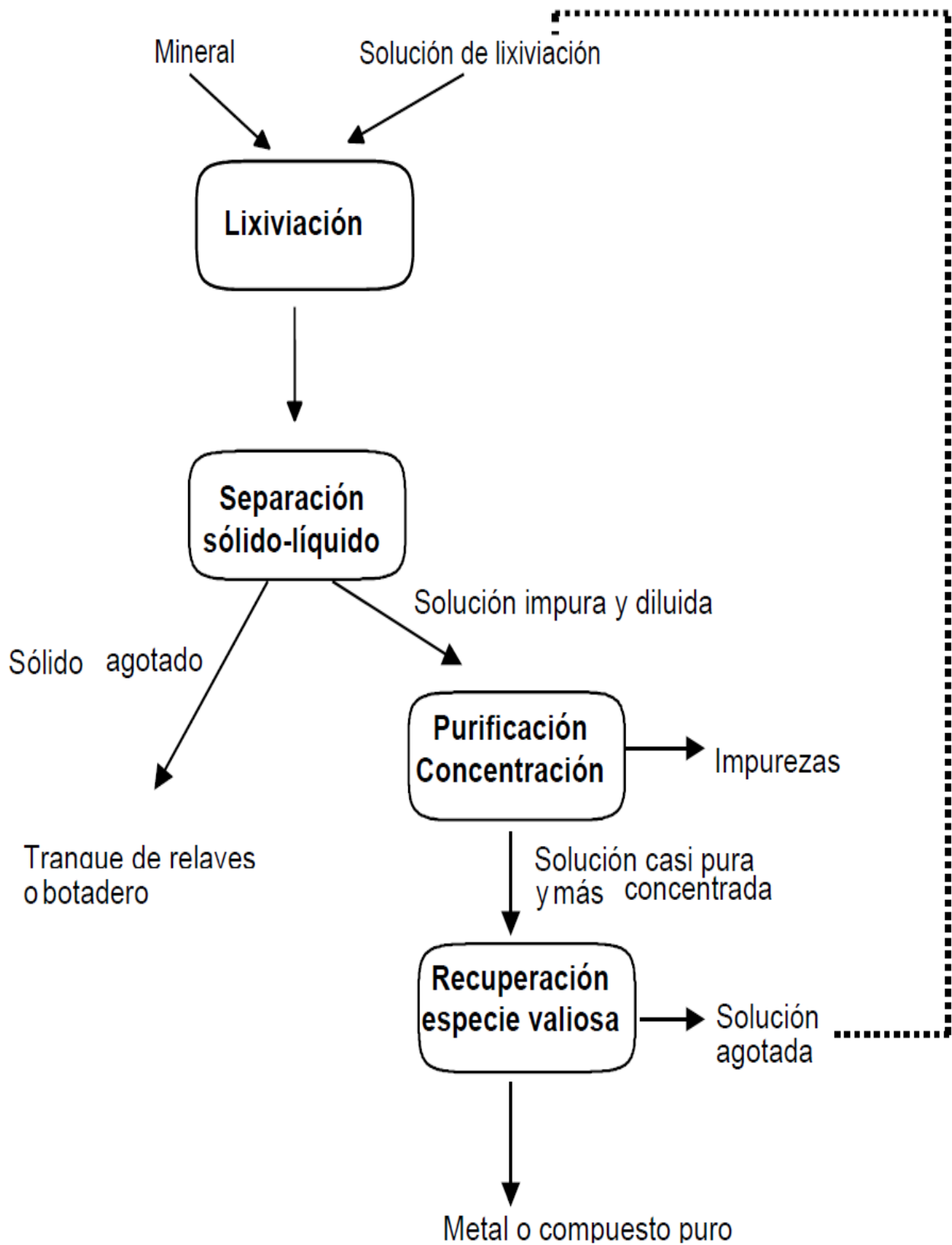


Fig. 16. Dirección de la solución obtenida en la Lixiviación

En general, la práctica industrial de la lixiviación presenta diferentes sistemas de operación que se seleccionan de acuerdo a factores técnicos y económicos en el análisis de un proyecto, algunos de los cuales son:

- ley de la especie de interés a recuperar
- reservas de mineral
- caracterización mineralógica y geológica
- comportamiento metalúrgico
- capacidad de procesamiento
- costos de operación y de capital
- rentabilidad económica, ...

Una forma de clasificar los métodos de lixiviación es

Lixiviación de lechos fijos:

- in situ, in place
- en botaderos
- en pilas
- en bateas

Lixiviación de pulpas:

- por agitación, a presión ambiente
- en autoclaves

Rangos de Aplicación y resultados	Métodos de Lixiviación			
	En Botaderos	En Pilas	Percolación	Agitación
Ley del mineral	Baja ley	Baja-media	Media-alta	Alta ley
Tonelaje	grande	Gran a mediano	Amplio rango	Amplio rango
Inversión	mínima	media	Media a alta	alta
Granulometría	Corrido de mina	Chancado grueso	Chancado medio	Molienda húmeda
Recuperaciones típicas	40 a 50 %	50 a 70%	70 a 80%	80 a 90 %
Tiempo de tratamiento	Varios años	Varias semanas	Varios días	horas
Calidad de soluciones	Diluidas (1-2 gpl Cu)	Diluidas (1-6 gpl Cu)	Concentradas (20-40 gpl Cu)	Medianas (5-15 gpl Cu)
Problemas principales en su aplicación	-recuperación incompleta, -reprecipitación de Fe y Cu, -canalizaciones, -evaporación - pérdidas de soluciones - soluciones muy diluidas.	-recuperación incompleta, -requiere de grandes áreas, - canalizaciones, - reprecipitaciones, - evaporación.	- bloqueo por finos, - requiere de más inversión, - manejo de materiales, -necesidad de mayor control en la planta.	- molienda, - lavado en contracorriente, - tranque de relaves, - inversión muy alta, - control de la planta es más sofisticado.

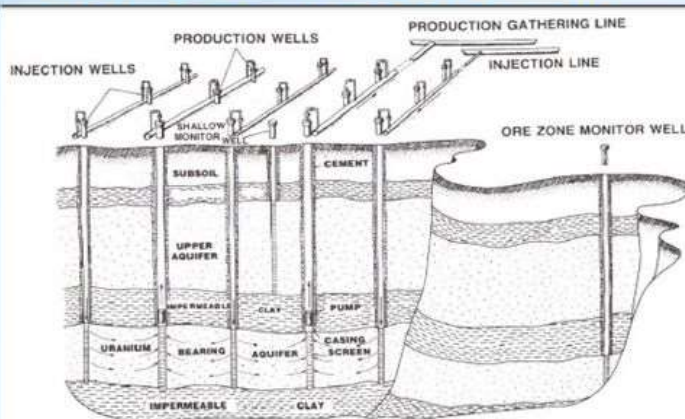
Fig. 17. Resumen de diferentes técnicas de lixiviación de minerales

- Lixiviación in situ

Lixiviación in situ también se denomina "solución de la minería". El proceso implica inicialmente la perforación de agujeros en el depósito de mineral. Explosivos o fracturación hidráulica se utilizan para crear caminos abiertos en el depósito de solución a penetrar en. Solución de lixiviación se bombea en el depósito donde hace contacto con el mineral. A continuación se recoge la solución y se procesa. El depósito de uranio Beverley es un ejemplo de lixiviación in situ.

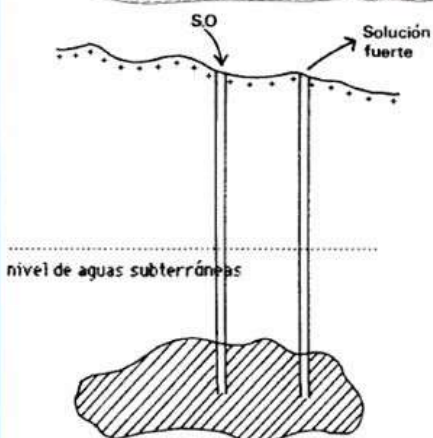
- ☒ Tipo I: Se trata de la lixiviación de cuerpos mineralizados fracturados situados cerca de la superficie, sobre el nivel de las aguas subterráneas. Puede aplicarse a minas en desuso, en que se haya utilizado el "block caving", o que se hayan fracturado hidráulicamente o con explosivos (IN PLACE LEACHING).
- ☒ Tipo II: Son lixivitaciones IN SITU aplicadas a yacimientos situados a cierta profundidad bajo el nivel de aguas subterránea, pero a menos de 300 - 500 m de profundidad. Estos depósitos se fracturan en el lugar y las soluciones se inyectan y se extraen por bombeo.
- ☒ Tipo III: Se aplica a depósitos profundos, situados a más de 500 m bajo el nivel de aguas subterráneas

Lixiviación in-situ forzada



Yacimientos ubicados **debajo del nivel freático**

Se hace uso de la **permeabilidad interna de la roca y de las temperaturas y altas presiones** que se generan a varios cientos de metros de profundidad



Esta técnica se ha usado en la recuperación de diversas sales fácilmente solubles, NaCl, KCl, minerales de uranio, y fosfato

Fig. 18. Ejemplo de lixiviación de minerales in situ.

- Lixiviación en botaderos

Su aplicación es para minerales de baja ley tanto para óxidos como sulfuros. Los ciclos de lixiviación son largos. Este sistema no requiere chancado, ya que el mineral es descargado tal cual viene de la mina sobre una pendiente o pila y luego se le implanta un sistema de riego.

Esta técnica consiste en lixiviar lastres, desmontes o sobrecarga de minas de tajo abierto, los que debido a sus bajas leyes (por ej. $< 0.4\%$ Cu) no pueden ser tratados por métodos convencionales. Este material, generalmente al tamaño "run of mine" es depositado sobre superficies poco permeables y las soluciones percolan a través del lecho por gravedad. Normalmente, son de grandes dimensiones, se requiere de poca inversión y es económico de operar, pero la recuperación es baja (por ej. 40-60 % Cu) y necesita tiempos excesivos para extraer todo el metal. Las soluciones se alimentan generalmente por aspersión.

Normalmente la lixiviación en botaderos es una operación de bajo rendimiento (pero también de bajo costo). Entre las diferentes razones para ello se puede mencionar:

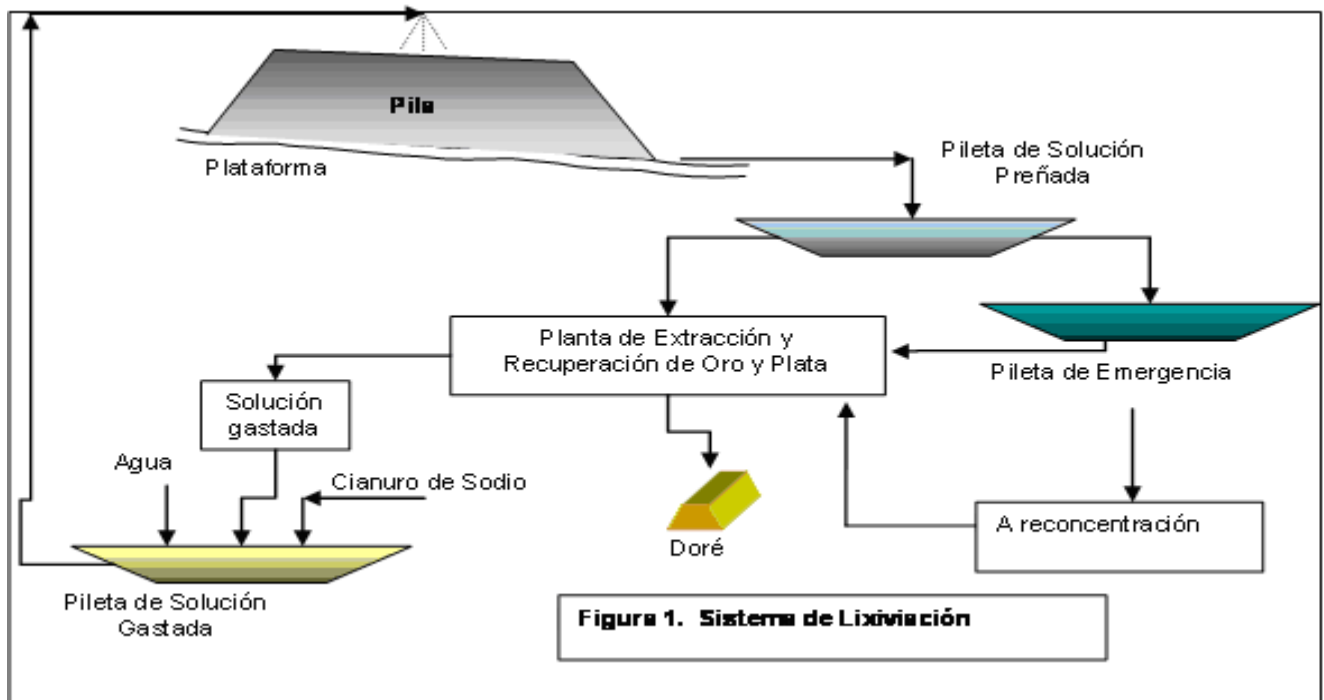
- ☒ Gran tamaño de algunas rocas (> 1 m).
- ☒ Baja penetración de aire al interior del botadero.
- ☒ Compactación de la superficie por empleo de maquinaria pesada.
- ☒ Baja permeabilidad del lecho y formación de precipitados (yeso, ...)
- ☒ Excesiva canalización de la solución favorecida por la heterogeneidad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



Fig. 19. Ejemplos de lixiviación en botaderos.

- Lixiviación en pilas

En los procesos de lixiviación en pilas, el mineral triturado es apilado en un montón que está rodeada de una capa impermeable. Solución de lixiviación se rocía sobre la parte superior de la pila, y se dejó a filtrarse hacia abajo a través del montón. El diseño montón generalmente incorpora sumideros de recogida que permiten que la solución de lixiviación "embarazada" a ser bombeado para su posterior procesamiento.



4 LA OBTENCIÓN DEL ORO

Proceso de Lixiviación en Pilas

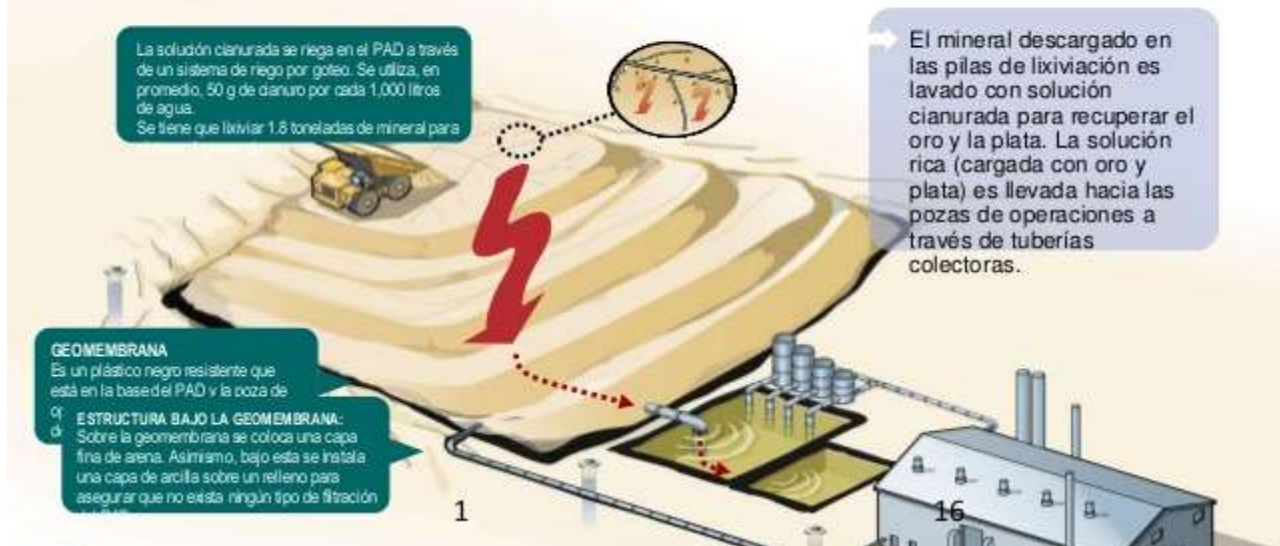


Fig. 20. Ejemplos de lixiviación en pilas.

- Lixiviación en batea (por percolación)

Lixiviación implica contacto con el material, que por lo general ha sido objeto de la reducción de tamaño y clasificación, con una solución de lixiviación en grandes tanques o cubas. A menudo, las cubas están equipadas con agitadores para mantener los sólidos en suspensión en las cubas y mejorar el contacto con el líquido a sólido. Después de lixiviación en bateas, los sólidos lixiviados y la solución embarazada suelen estar separados antes del procesamiento adicional. Esta técnica consiste en contactar un lecho de mineral con una solución acuosa que percola e inunda la batea o estanque. Un esquema de equipo empleado en lixiviación en batea se presenta en Fig. 20.

Los minerales a tratar por este método deben presentar contenidos metálicos altos o muy altos, debiendo ser posible lixiviar el mineral en un período razonable (3 a 14 días) y en trozos de tamaño medio con tonelajes suficientes de mineral percolable en el yacimiento que permitan amortizar la mayor inversión inicial que requiere este tipo de proceso. Ya que esos minerales no existen más, es una tecnología antigua actualmente en desuso.

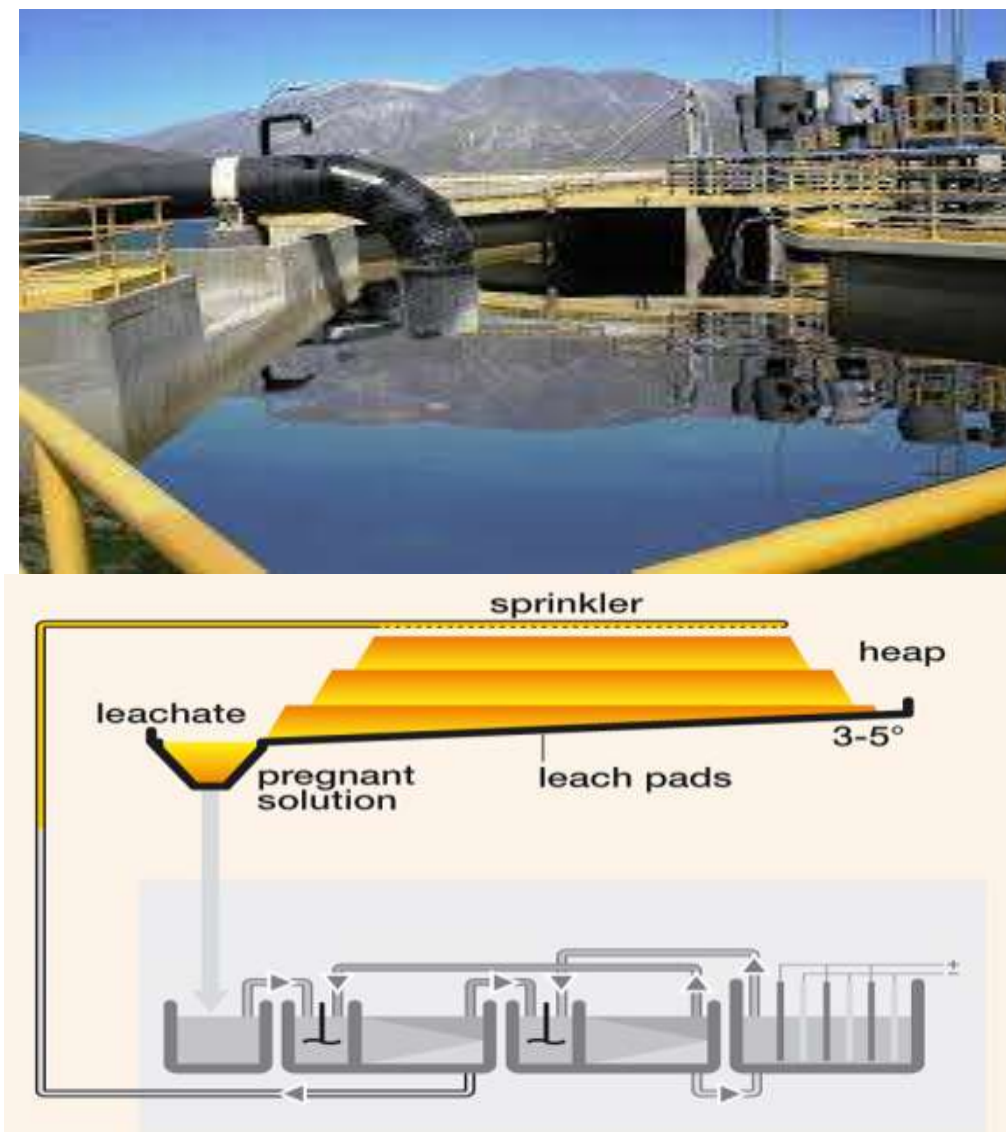


Fig. 21. Equipos de lixiviación en batea.

- La biolixiviación

Es el proceso en el que se da la lixiviación asistida por microorganismos, que cumplen el rol de catalizadores. La biolixiviación es una técnica usada para la recuperación de metales como cobre, plata y oro entre otros. Esta última aplicación también es conocida como biohidrometalurgia.

Es un proceso de disoluciones ejecutadas por un grupo de bacterias que tienen la habilidad de oxidar minerales sulfurados, permitiendo liberar los valores metálicos contenidos en ellos. Su objetivo es explotar menas que por tener baja concentración de metal no se pueden tratar con métodos tradicionales. Este proceso es utilizado para la extracción de uranio, cobre, zinc, níquel, cobalto, entre otros. Las bacterias producen una solución ácida que contiene al metal en su forma soluble.

Las bacterias más utilizadas son las especies *Thiobacillus oxidans*, *T. thiooxidans*, *T. ferrooxidans* y *T. denitrificans*. Son seres quimiolitotóxicos obligados, es decir, obtienen su energía por la oxidación de elementos presentes en las rocas, como hierro y azufre. En general estas bacterias requieren, para vivir y reproducirse, de un medio ácido (son acidófilas) con un pH entre 1 y 5, temperaturas de entre 25 °C a 30 °C (hasta 45 °C para algunas especies) y altas concentraciones de metales. Algunas son aeróbicas y otras anaeróbicas.

La bacteria más estudiada en cuanto a la oxidación biológica de los minerales sulfurados es la *Thiobacillus ferrooxidans*. Es una bacteria gramnegativa anaeróbica. Obtiene su energía mediante la oxidación de sulfuros (pirita, marcasita, galena, calcopirita, bornita, blenda, covellina), y requiere de CO₂ como fuente de carbono, nitrógeno y fósforo para sintetizar su alimento, además de una temperatura entre 28 °C y 35 °C.

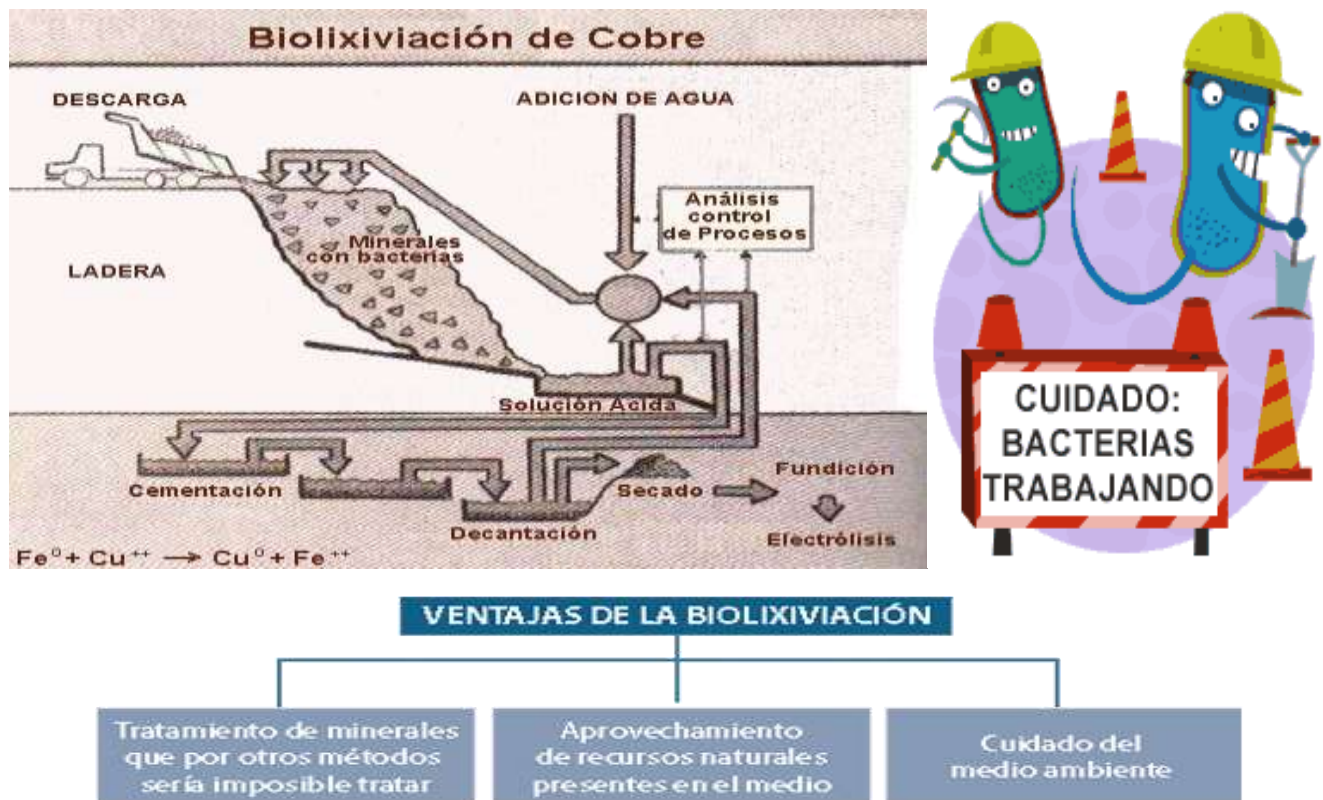


Fig. 22. Proceso de Biolixiviación del cobre.

- Lixiviación por agitación

La lixiviación por agitación se utiliza en los minerales de leyes más altas, cuando los minerales generan un alto contenido de finos en la etapa de chancado, o cuando el mineral deseado está tan bien diseminado que es necesario molerlo para liberar sus valores y exponerlos a la solución lixiviante. Es también el tipo de técnica que se emplea para lixiviar calcinas de tostación y concentrados.

Se recurre a la agitación mediante burbujeo o bien a la agitación mecánica para mantener la pulpa en suspensión hasta que se logra la disolución completa, siendo el tiempo de contacto de los sólidos con la solución del orden de horas comparado con el proceso de lixiviación en pilas que requiere meses. Los agitadores mecánicos son simplemente impulsores colocados en el interior del tanque (Fig. 22), mientras que los tanques agitados con aire son a menudo tanques de tipo "Pachuca" (Fig. 22).

Sus ventajas comparativas con otros métodos de lixiviación son:

- Alta extracción del elemento a recuperar
- Tiempos cortos de procesamiento (horas)
- Proceso continuo que permite una gran automatización
- Facilidad para tratar menas alteradas o generadoras de finos

Sus desventajas son:

- Un mayor costo de inversión y operación
- Necesita una etapa de molienda y una etapa de separación sólido líquido (espesamiento y filtración)

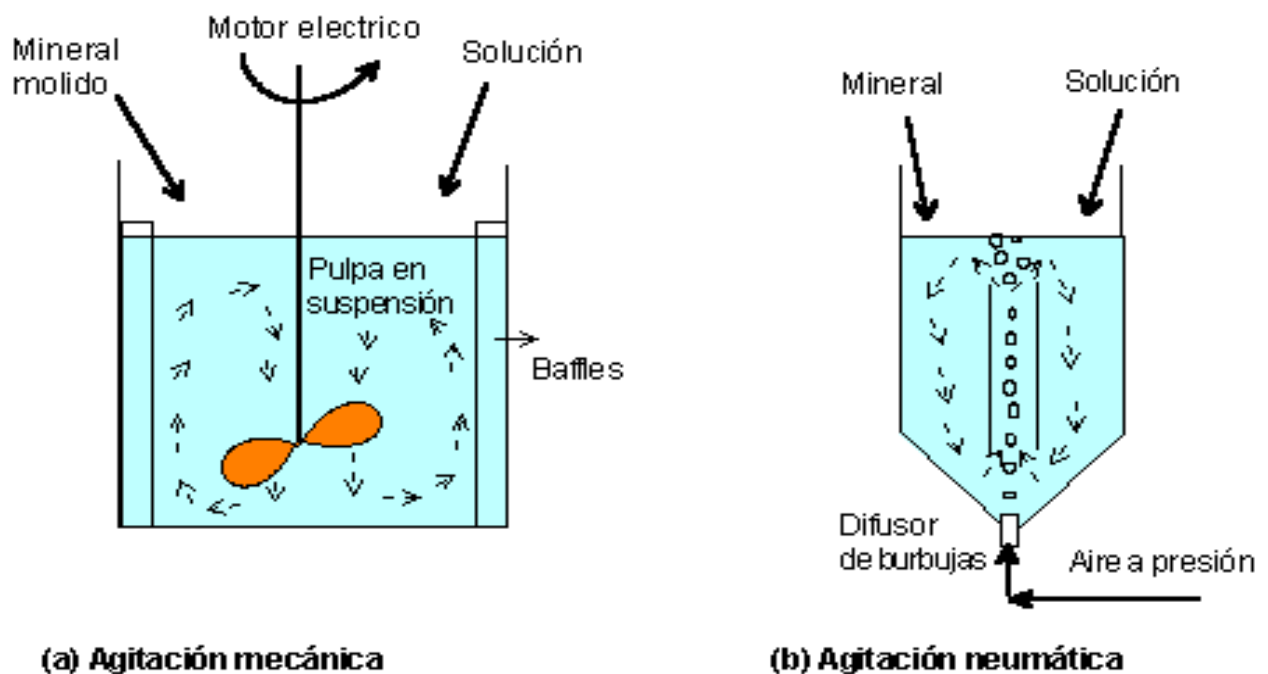


Fig. 23. Equipos de lixiviación por agitación.

Cianuración

La cianuración es un proceso hidrometalúrgico basado en la utilización de soluciones de cianuros como medio químico para lixiviar el oro contenido en minerales. Los cianuros más importantes que se usan en este procedimiento son el de potasio (KCN), sodio (NaCN) y calcio [Ca(CN₂)].

Las sales de cianuro, se disuelven en el agua para formar sus respectivos cationes metálicos e iones de cianuro libre. Las sales mencionadas son fuentes eficientes de cianuro para la lixiviación. Sin embargo, el cianuro de sodio y potasio son más solubles que el cianuro de calcio y están disponibles de forma más pura, lo cual tiene ventajas para el manejo del reactivo en lixiviación.



La elección del tipo de cianuro depende de la aplicación, costo y disponibilidad de la sal (Marsden y House, 2006). El cianuro de sodio es la sal más utilizada y de la cual se tiene más conocimiento de sus reacciones con el oro (Vaughan, 2004).

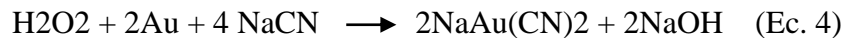
Diversas teorías químicas han sido propuestas para dar explicaciones de como ocurre el proceso de cianuración del oro. En 1846, Elsner, con su teoría del oxígeno, demostró que este era vital para la retención de oro en solución de cianuro. Tal como se presenta en la siguiente ecuación:



Janin, propuso con sus estudios la reacción siguiente, esta muestra que se genera gas hidrógeno durante la cianuración del oro, de acuerdo a su teoría del hidrógeno, donde señala la participación del elemento durante el proceso de acuerdo a la reacción (Yannopoulos, 1991):



Sin embargo, Maclaurin (1893) y Christy (1896) refutaron la teoría de Janin, señalando que era termodinámicamente imposible y la teoría de Elsner fue ratificada. Estudios sobre la química de la cianuración fueron avanzando y Bodlaender, en 1896, señaló que la recuperación del oro con cianuro procede a través de dos etapas y que el peróxido de hidrógeno juega un papel importante en la reacción, sus postulados se reflejan en las ecuaciones 3 y 4:



Bodlander encontró que el peróxido de hidrógeno se forma como producto intermedio y pudo calcular que se formó un 70% de la cantidad teórica de H₂O₂, que debería formarse siguiendo la ecuación. Experimentos mostraron que la disolución del oro y la plata en NaCN y H₂O₂ en ausencia de oxígeno es un proceso lento, por esto reformuló su teoría.



En esta reacción ocurre una reducción, pero en ligera proporción. El ión cianato no tiene acción disolvente sobre el metal de oro, en concordancia con la reacción (Yannopoulos,1991):



En la mayoría de los minerales de oro y plata, estos valores metálicos se encuentran asociados a diferentes minerales sulfurosos tales como pirita, galena, blenda, etc. La ocurrencia de estos metales preciosos, está determinada por diferentes condiciones, tales como su afinidad química y mineralógica.



Muchos de los minerales de oro y plata son refractarios a los procesos convencionales de extracción, lo cual hace difícil su recuperación. Una situación bastante común que da la refractariedad de tales minerales, es la distribución del oro y plata en sulfuros de hierro, formados principalmente por las especies de pirita, arsenopirita o ambas a la vez.

Para liberar los metales preciosos contenidos en este tipo de minerales, es necesario realizar un tratamiento previo de oxidación de la matriz sulfurosa que permita el contacto directo de los metales con el reactivo de lixiviación.

De forma general, el proceso de cianuración es el más ampliamente utilizado para la extracción de oro y plata a partir de sus minerales. Este proceso convencional utiliza oxígeno que se encuentra en el aire como oxidante y al ion CN^- como agente complejante. Este método se basa en que el oro y la plata se disuelven fácilmente en una solución acuosa diluida de cianuro de sodio o de potasio, con relativa facilidad si se mantienen condiciones oxidantes favorables.

En el tratamiento de minerales sulfurosos de oro y plata de la región minera del Estado de Hidalgo, el proceso de cianuración ha sido utilizado con relativo éxito; sin embargo, debido a la naturaleza de este tipo de minerales, se han encontrado dificultades en el tratamiento de los minerales considerados refractarios.

De acuerdo a la naturaleza de los minerales de esta región, estos se encuentran asociados a diferentes minerales sulfurosos tales como pirita, pirrotita, marcasita, entre otros.

Muchos de estos minerales son altamente refractarios y no pueden ser satisfactoriamente tratados por cianuración convencional, constituyendo un serio problema, debido a los elevados consumos de cianuro y las recuperaciones limitadas, lo que conduce a investigar nuevos esquemas de pretratamiento que logren disminuir el consumo de cianuro y lograr así un incremento en la recuperación de oro y plata.

Una mejora importante al proceso de cianuración convencional, es la oxidación de la matriz refractaria que permita condiciones adecuadas para la interacción de los valores metálicos con el agente complejante. De acuerdo a esto, se ha propuesto el uso del ozono como agente oxidante, que permita mejorar el grado de cianuración de los minerales considerados refractarios.

Algunas investigaciones han empleado ozono para oxidar minerales de cobre así como minerales de oro y plata, logrando mejorar sus condiciones de cianurabilidad.

En los minerales sulfurosos de oro y plata, el uso de ozono es una opción para incrementar el potencial de oxidación, el cual es muy elevado (2.07 V), comparado con 1.77 V del peróxido de hidrógeno y 1.4 V del cloro. Como consecuencia, permite crear buenas condiciones de oxidación en medio acuoso, haciendo que las reacciones de oxidación se lleven a cabo rápidamente e incluso, rompiendo las interfases entre los minerales presentes.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se vislumbra que el ozono puede ser una oportunidad para solucionar algunos problemas en el ámbito metalúrgico, particularmente en la recuperación de valores de oro y plata no solo de concentrados, sino de algunos residuos (jales) que contengan importantes valores de interés.

Algunas aplicaciones recientes del ozono en el ámbito metalúrgico han sido estudiadas por Carrillo [12] donde se consiguió una mejora sustancial de la disolución de oro y plata de un mineral preoxidado con ozono, logrando un incremento de disolución de oro del 38 al 82 % y una disolución de plata del 19 al 50.5 % al cianurar minerales sin y con pre oxidación, respectivamente.



Factores cinéticos de la cianuración.

La cinética en una cianuración es un factor muy importante a considerar. El tiempo cuando ocurren las reacciones de menor velocidad es la etapa controlante, en las cuales se lleva a cabo la reacción en gran parte, es importante identificar esta etapa para poder maximizar la eficiencia de un proceso. En una reacción en la cual se hallan involucradas una fase sólida y otra líquida, ocurre en las etapas siguientes:

- I. Absorción de oxígeno en la solución.
- II. Transporte de cianuro y oxígeno disuelto en la interfase solido-liquido.
- III. Adsorción de los reactantes (CN^- y O_2) en la superficie sólida.
- IV. Reacción electroquímica.
- V. Desorción de los complejos solubles de oro-cianuro y otros productos de reacción desde la fase sólida.
- VI. Transporte de los productos desorbidos a la solución.

Durante las etapas I, II, V, VI el tiempo que se emplea es controlado por las velocidades de difusión, por su parte las etapas III y IV están en función de la velocidad de los procesos químicos. Cuando la difusión es muy lenta, es necesaria una mayor agitación para acelerar la reacción, si es retardada por los procesos químicos, es necesario elevar la temperatura (Misari, 2010).

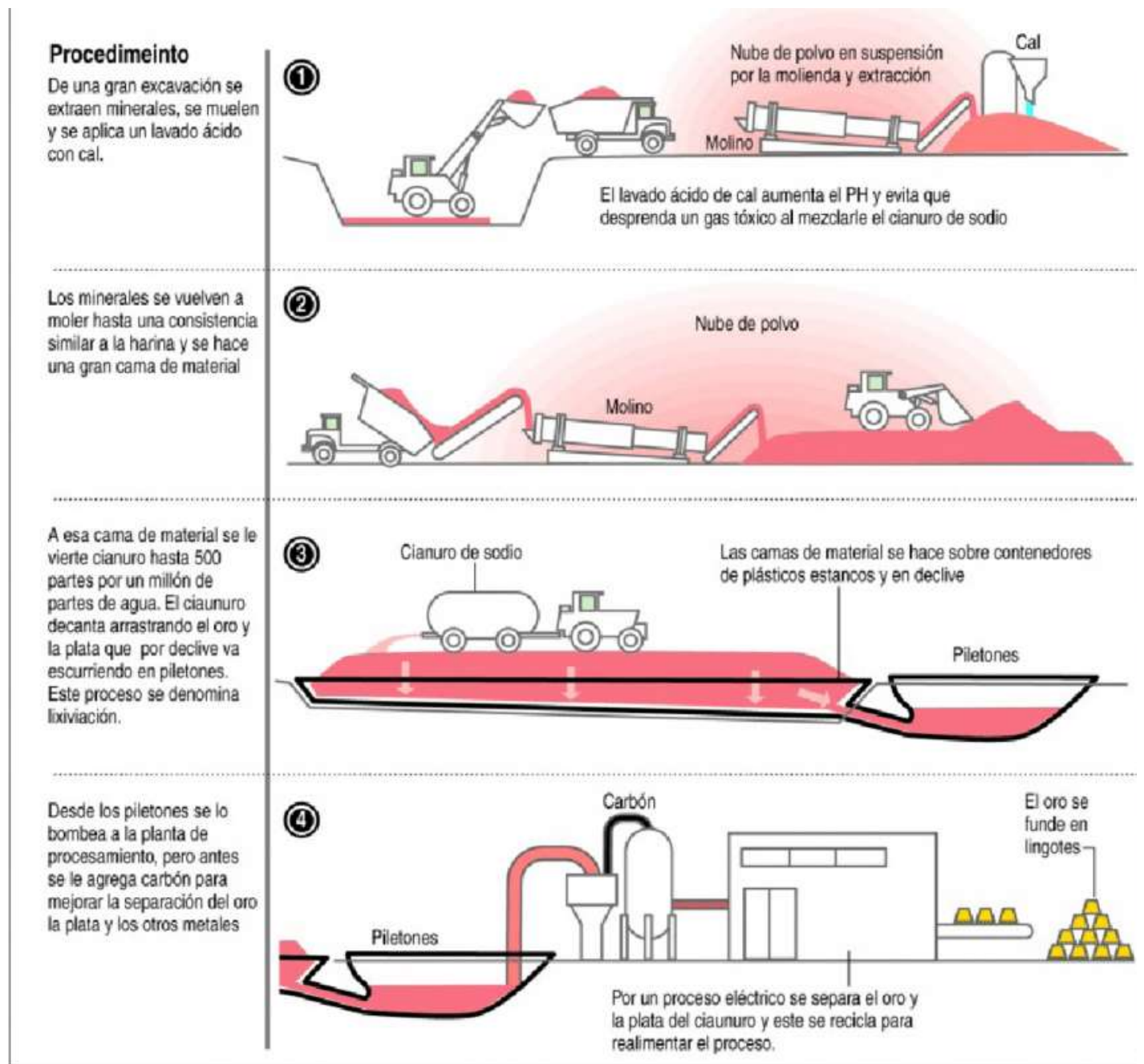
Efecto del oxígeno

La importancia del oxígeno en la recuperación del oro es alta. La cantidad de oxígeno disuelto en soluciones de cianuro depende principalmente de cuatro factores que son la altitud, temperatura, intensidad de la agitación y la concentración de cianuro. Se conocen mecanismos sobre cómo actúa el oxígeno sobre el cianuro y el oro.

Los principales efectos conocidos del oxígeno en el proceso son variados. En bajas concentraciones de cianuro la presión de oxígeno no tiene efecto sobre la velocidad de reacción del oro. Pero en elevadas concentraciones de cianuro, la velocidad de reacción es independiente de la concentración del solvente, entonces la velocidad depende de la presión de oxígeno.

La velocidad de reacción incrementa con la concentración de oxígeno, aunque cuando la concentración de oxígeno y la agitación se incrementan por encima de ciertos niveles, el oro puede llegar a pasivarse y disminuir su velocidad a un nivel más bajo y constante. La velocidad de transferencia de masa del oxígeno disminuye, cuando aumenta la densidad de pulpa y baja el tamaño de partícula.

El uso de oxígeno o un agente oxidante es esencial para la disolución del oro, bajo condiciones normales de cianuración, aunque controlar la concentración de oxígeno no es tan fácil, debido a la baja solubilidad del oxígeno en el agua a condiciones atmosféricas (Vargas, 1990).



Concentración de cianuro

La concentración de cianuro es otro factor de impacto en la cinética del proceso. Este parámetro es relativamente fácil de controlar, bien sea adicionando solución de cianuro concentrada o un compuesto de cianuro sólido. En la Figura 3, se muestran las variaciones de oxígeno disuelto en la solución de cianuración, con una concentración de 8.2 mg/L, en el nivel del mar y 25°C. Este valor disminuye con la altitud y con el aumento de la temperatura. La recuperación máxima de oro se logra con una concentración de cianuro de 0.1% g/L NaCN, y la velocidad máxima de recuperación de oro es de 3 mg/pulg2/h.

Efecto de la temperatura

La velocidad de recuperación de oro aumenta con la temperatura. Debido al aumento de la velocidad de las reacciones químicas y la difusión de las especies que reaccionan. La recuperación de oro con 0.25% de KCN llega a un máximo en 85°C, por encima de esta temperatura, la disminución de la solubilidad del oxígeno es mayor que los beneficios del aumento de la velocidad y difusión iónica. Un aumento de la velocidad de reacción de 20-25% se logra mediante la elevación de la temperatura desde 25°C a 85°C,

Efecto del tamaño de partícula

El tamaño de partícula tiene una influencia considerable sobre el proceso. Se tiene como una tendencia de buscar el menor tamaño de partícula, debido que al ser más pequeña se tiene mayor área expuesta al cianuro, lo cual permite que la reacción de recuperación de oro sea más efectiva e incremente su velocidad de reacción.

El oro presente en el mineral, tiene una física de rotura durante la molienda, lo cual hace que exista mayor liberación de oro en la superficie (Marsden y House, 2006). Las partículas de oro con granulometrías de 45 μm , requieren 13 horas para disolverse, mientras que partículas de 150 μm , requieren de un tiempo de 44 horas.

Efecto de los reguladores de pH

Las funciones de los reguladores de pH son trascendentes. Por lo general en la cianuración del oro se utilizan diversos tipos de cal, tales como óxido de calcio (CaO), hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o Na_2CO_3 teniendo variadas funciones. Evitan pérdidas de cianuro por hidrólisis y/o por la acción del dióxido de carbono en el aire.

Descompone los bicarbonatos en el agua antes de ser usados en cianuración. Neutraliza los compuestos ácidos en el mineral como sales ferrosas, férricas y sulfato de magnesio en el agua, también ayuda a la sedimentación de partículas finas de mineral. Mejora la extracción cuando se trata de minerales complejos, por ejemplo, telururos, los cuales se descomponen más rápidamente a mayores alcalinidades (Misari, 2010).



2.3. Procesos Industriales para obtención de Zn, Cu, Ag, Au, Al, Pb.

Algunos metales, tales como el oro, la plata y a veces el cobre, se encuentran en la naturaleza como elementos libres; sin embargo, la mayoría de los metales se encuentran como óxidos o bien como sales.

La metalurgia es la ciencia y la tecnología de la extracción de metales de sus fuentes naturales y de su preparación para usos prácticos. En general contempla los siguientes pasos:

- Explotación de yacimientos.
- Concentración de la mena.
- Reducción de la mena para obtener el metal libre.
- Refinación o purificación del metal.
- Mezclado del metal con otros elementos a fin de modificar sus propiedades, caso donde se obtiene una aleación.

Una vez extraída la mena del yacimiento, se tritura, se muele y posteriormente se trata para concentrar el mineral y separarlo de la ganga. Posteriormente, de la mena se extrae el metal por un proceso de reducción, que puede ser la pirometalurgia, cuando se usan altas temperaturas o la hidrometalurgia, cuando se utiliza agua en el proceso.

A continuación se describen de manera general los procesos de obtención de los metales (Zn, Cu, Ag, Au, Al, Pb), a través de sus diferentes etapas:

ZINC

Recepción y almacenamiento de concentrados

La principal materia prima de la fábrica de zinc está constituida por concentrados de sulfuro de zinc, procedentes de diferentes minas. Además de los concentrados sulfurados de zinc, se recibe la calcine

Tostación y depuración de gases

La tostación del concentrado se realiza en tres hornos, del tipo denominado de lecho fluido, cuyas capacidades de tostación son 300, 400, y 850 toneladas diarias de concentrados. En esta fase, el concentrado se tuesta con aire, formándose óxido de zinc (ZnO), denominado calcine, y dióxido de azufre gaseoso (SO₂), que posteriormente se transforma en ácido sulfúrico (H₂SO₄) una vez enfriado y purificado el gas que sale de los hornos de tostación.

Asimismo se origina vapor de agua que se emplea para la autogeneración de energía eléctrica así como fuente de calor en las etapas de lixiviación y purificación. Las diversas fracciones de calcine, tras ser refrigeradas y, en su caso, molidas, se transportan a unos silos de almacenamiento.

El gas exento de calcine es tratado en torres de lavado para eliminar los componentes que puedan interferir en la producción de ácido sulfúrico. Igualmente se elimina el agua que pudiera ser arrastrada con la corriente gaseosa en los denominados precipitadores electrostáticos de gas de húmedo. Seguidamente el gas se envía a las plantas de ácido sulfúrico.

☼ Plantas de ácido sulfúrico

El SO₂ contenido en la corriente de gas impuro procedente del horno de tostación, se transforma en primer lugar en trióxido de azufre, debido a la reacción con el oxígeno en la torre de catálisis. Posteriormente, en la denominada torre de absorción intermedia, el trióxido de azufre resultante se absorbe en ácido sulfúrico del 99% de concentración, transformándose en ácido sulfúrico concentrado apto para uso en todo tipo de industrias, ya que las instalaciones están dotadas de un sistema de depuración de gases que permite la eliminación del mercurio, con carácter previo a su entrada en la planta de ácido.

☼ Lixiviación

El zinc y los otros metales contenidos en la calcine se disuelven en ácido sulfúrico diluido, en dos etapas de lixiviación: lixiviación neutra y lixiviación ácida. En la etapa de lixiviación neutra se disuelve la mayor parte de la calcine, excepto las ferritas de zinc (óxido de hierro y zinc) en ella contenidas. Mediante la utilización de espesadores se separan los sólidos no disueltos de la disolución de sulfato de zinc. La disolución clarificada se envía a la etapa de purificación, mientras que los sólidos no disueltos se someten a la etapa de lixiviación ácida.

La lixiviación ácida se realiza a una temperatura próxima a la de ebullición. De esta forma, se disuelven todos los metales excepto los que forman compuestos insolubles en medio sulfúrico, como el plomo, calcio y sílice. La disolución así obtenida se somete a un proceso de hidrólisis, tras el que se forma un sulfato básico de hierro insoluble llamado jarosita, que en unión de los metales no disueltos en esta segunda etapa constituyen el residuo final del proceso. Este residuo, después de una decantación en espesadores y posterior filtración, es enviado por bombeo a la balsa de residuos.

☼ Purificación

La disolución de sulfato de zinc procedentes de la etapa de lixiviación neutra se trata mediante un proceso continuo realizado en dos etapas, para eliminar otros metales disueltos, como el cobre, el cadmio o el cobalto, que se recuperan como subproductos. Una vez realizada la filtración, la disolución de sulfato de zinc se enfría mediante torres de refrigeración y se bombea al tanque de almacenamiento de electrolito.

☼ Electrólisis

En esta fase del proceso, se produce el paso de una corriente eléctrica a través de la disolución purificada de sulfato de zinc, originándose el zinc metálico puro, que se deposita sobre láminas de zinc resultantes se arrancan automáticamente y son transportadas para su fusión y colado.

☼ Fusión y colada

Las láminas de zinc producidas por electrólisis son fundidas en hornos de inducción eléctrica. Una vez fundido el zinc, se envía a las máquinas de colada con el objeto de producir las diversas formas comerciales de lingote que requiere el mercado.

En el mismo departamento existen varios hornos en los que el zinc se combina con otros metales para producir aleaciones para fundición a presión, colada por gravedad, galvanización, laminación y otros. Los distintos lingotes que se producen, tanto de zinc como de las distintas aleaciones, se apilan, pesan y empaquetan de forma automática.

Todos los hornos se encuentran conectados a un sistema de depuración de gases para eliminar el polvo que éstos contienen antes de emitirse a la atmósfera. Su actividad consiste en la tostación de concentrados de zinc (sulfuro de zinc), obteniendo como productos finales óxido de zinc (calcine) y anhídrido sulfuroso líquido.

🌀 Proceso productivo

El concentrado de zinc proveniente de las mina, previamente a su tostación, sufre un secado y molienda . La tostación de la blenda se realiza en un horno Flash a temperaturas de unos 1.000C, pudiendo tratar al día entre 190 y 200 Tm., con un volumen entre 26.000 y 28.000 m³/h. El residuo sólido del proceso es el óxido de zinc (calcine), que se envía a la planta de zinc electrolítico.

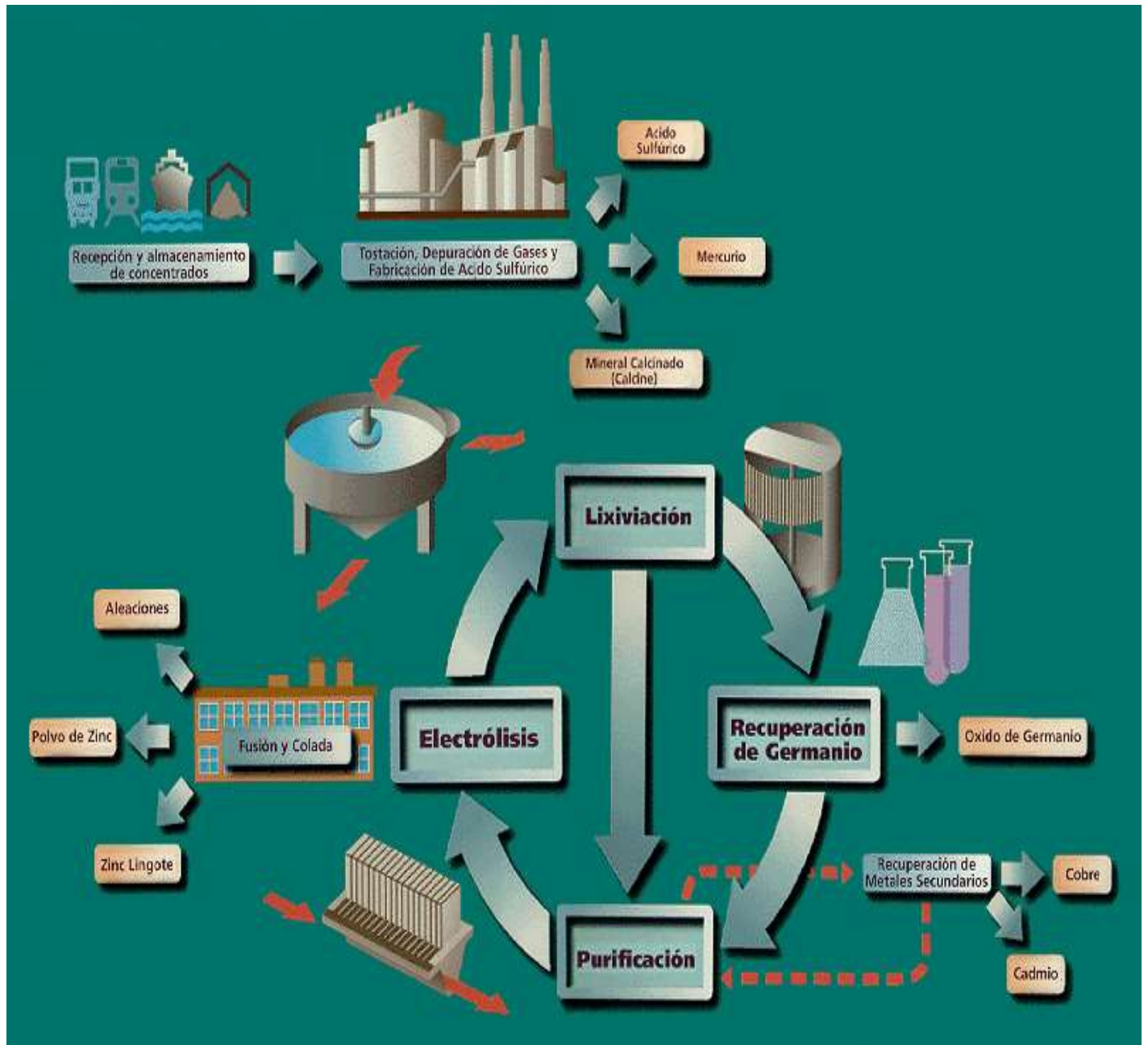


Fig. 24. Diagrama del Proceso de obtención del Zinc

COBRE

Hidrometalurgia del cobre

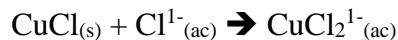
La hidrometalurgia consiste en procesos en solución acuosa mediante los cuales se extrae el metal de una mena. El proceso hidrometalúrgico más importante es la lixiviación, en el cual el mineral que contiene el metal que se desea extraer se disuelve de un modo selectivo. Si el compuesto es soluble en agua, entonces el agua resulta ser un buen agente para la lixiviación, pero en general, para la lixiviación se ocupa una solución acuosa de un ácido, una base, o una sal.

Cabe destacar que en los minerales de cobre oxidados se aplica la lixiviación y en los minerales de cobre sulfurados la flotación para la obtención de cobre metálico.

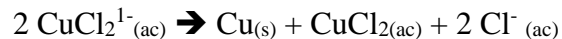
En la obtención de cobre de la calcopirita (CuFeS_2), (mineral de cobre sulfurado) este mineral se trata con una solución acuosa de cloruro cúprico (CuCl_2). En la reacción todo el cobre precipita como cloruro cuproso (CuCl), el cual se separa fácilmente del azufre y del hierro que queda como cloruro ferroso, tal como lo señala la reacción:



Al cloruro cuproso (CuCl) se le agrega una solución acuosa de cloruro de sodio, lo que provoca la disolución del precipitado y la formación del complejo ión dicloro cobre (I), CuCl_2^{1-} , que queda en solución acuosa.



Los compuestos de cobre(I) son inestables. El Cu^{1+} dismuta a cobre metálico y a Cu^{2+} en forma de CuCl_2 , sustancia que se ocupa nuevamente para el tratamiento del mineral.



Electrorefinación del cobre

El cobre se purifica por electrólisis, proceso que consiste en lo siguiente:

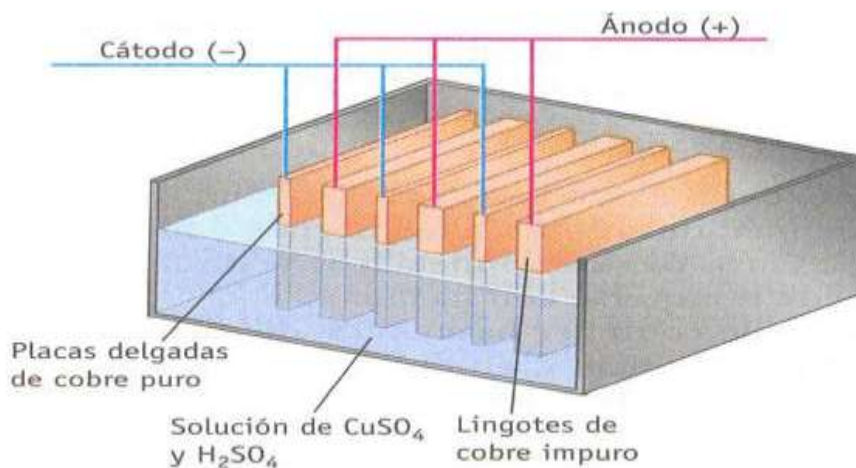


Fig. 25. Proceso de electrólisis de obtención del Cobre

Grandes planchas de cobre sirven de ánodos de la celda, mientras los cátodos son láminas delgadas de cobre. Ambos electrodos se encuentran en una solución acuosa de sulfato cúprico. Al aplicar una diferencia de potencial apropiada, provoca la oxidación del cobre metálico a Cu^{2+} en el ánodo y la reducción del Cu^{2+} a Cu metálico en el cátodo. El proceso ocurre gracias a que es más fácil que ocurra la reducción del Cu^{2+} que la del agua.

Hidrometalurgia del Cobre medio Acido se entiende como los procesos de lixiviación selectiva de los componentes valiosos del as menas y su posterior recuperación de la solución por diferentes métodos. El nombre hidrometalurgia se refiere al empleo generalizado de soluciones acuosas como agente de disolución. Los agentes lixiviantes ácidos pueden ser: Ácido sulfúrico, Ácido clorhídrico y Ácido nítrico

⊕ Electrorefinación del cobre

El cobre se purifica por electrólisis, proceso que consiste en lo siguiente:

Grandes planchas de cobre sirven de ánodos (polo positivo) de la celda, mientras los cátodos (polo negativo) son láminas delgadas de cobre. Ambos electrodos se encuentran en una solución acuosa que contiene sulfato de cobre. Al aplicar una diferencia de potencial apropiada, causa la oxidación del cobre metálico a Cu^{+2} en el ánodo y la reducción del Cu^{+2} a Cu^{+} metálico en el cátodo. El proceso ocurre gracias a que es más fácil que ocurra la reducción del Cu^{+2} que la del agua.

Principales etapas de la producción de cobre, a partir de mineral sulfurado.

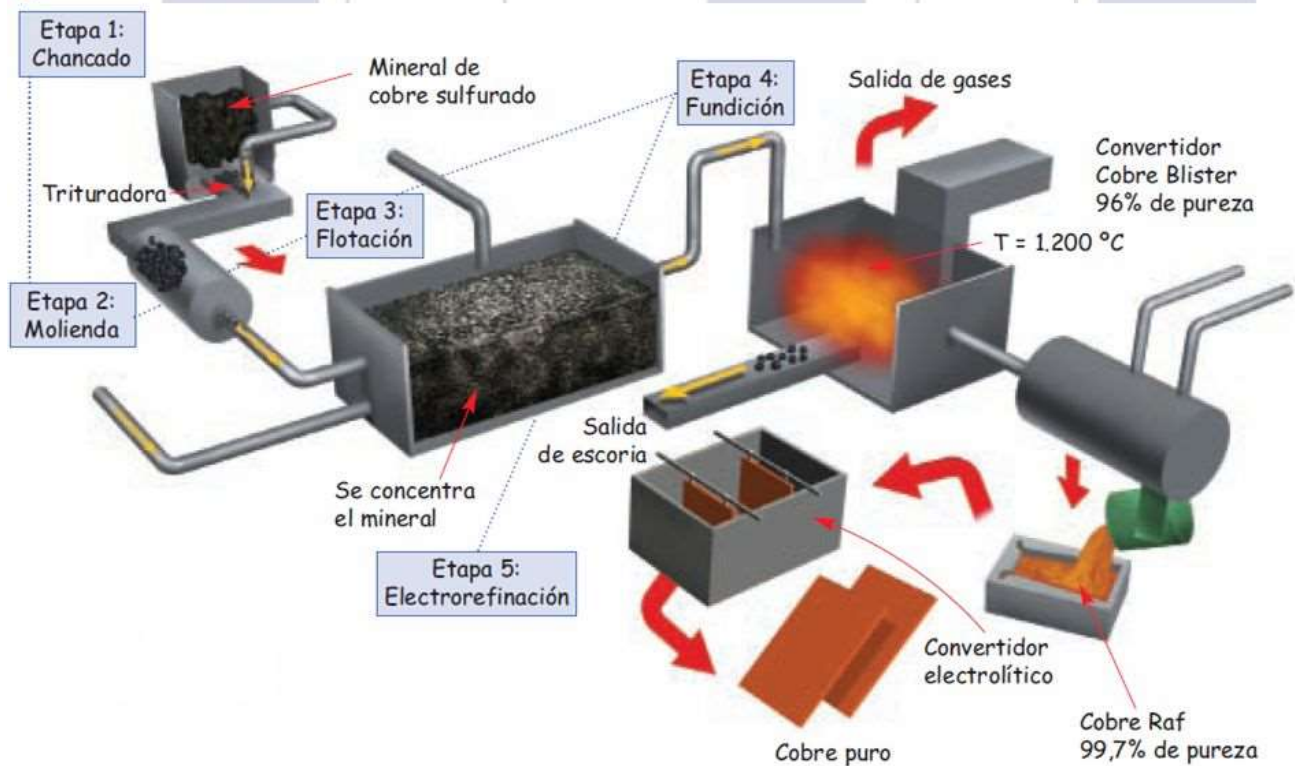
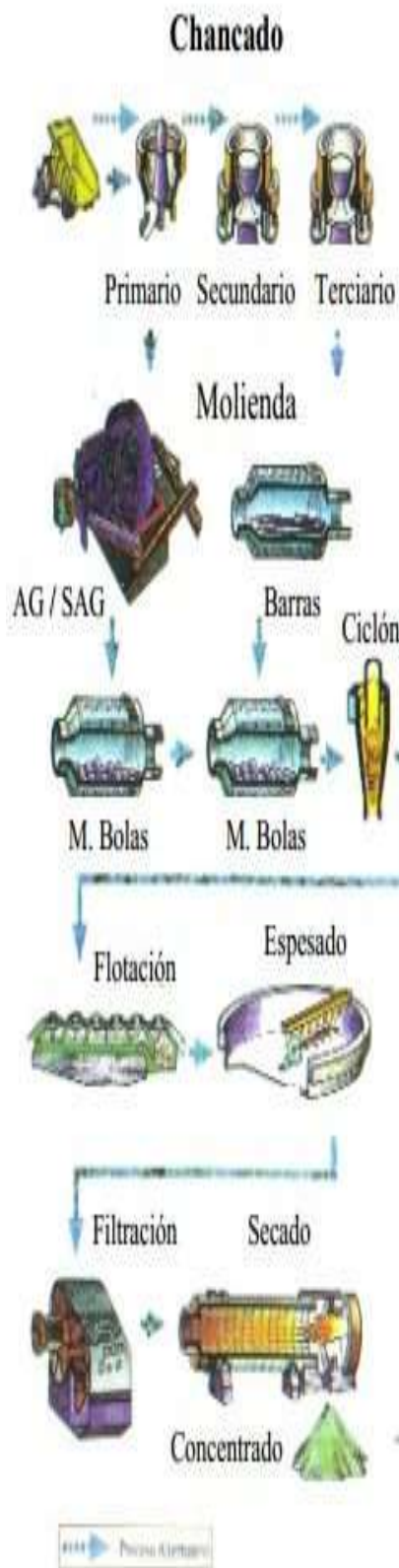
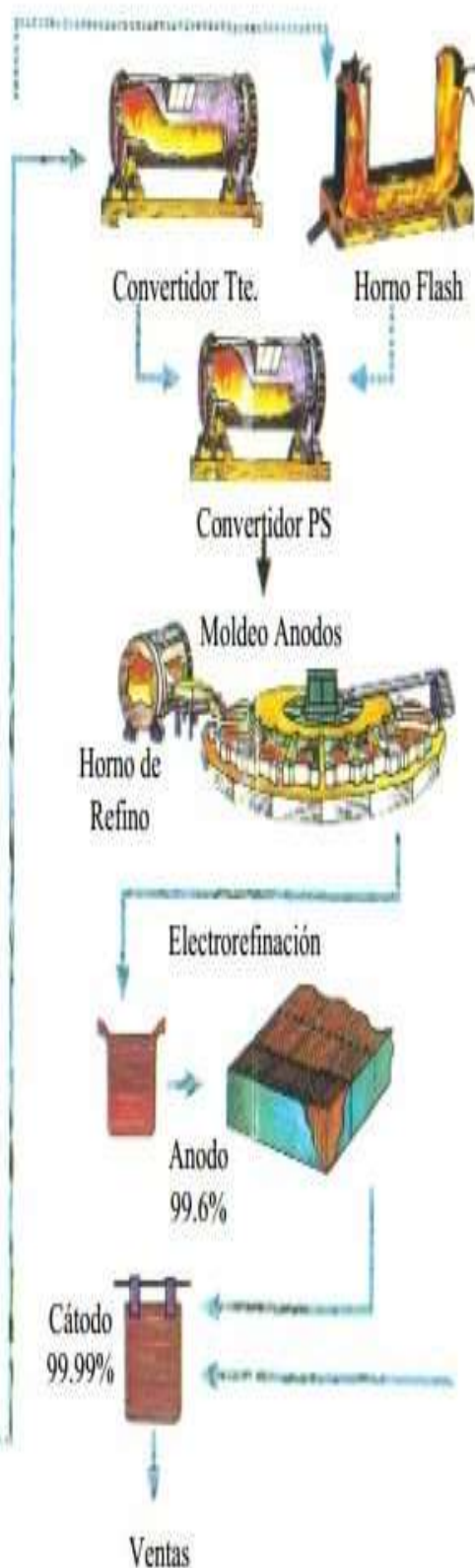


Fig. 26. Etapas de la producción del Cobre (Mineral Sulfurado)

Minerales Sulfurados



Fundición



Minerales Oxidados

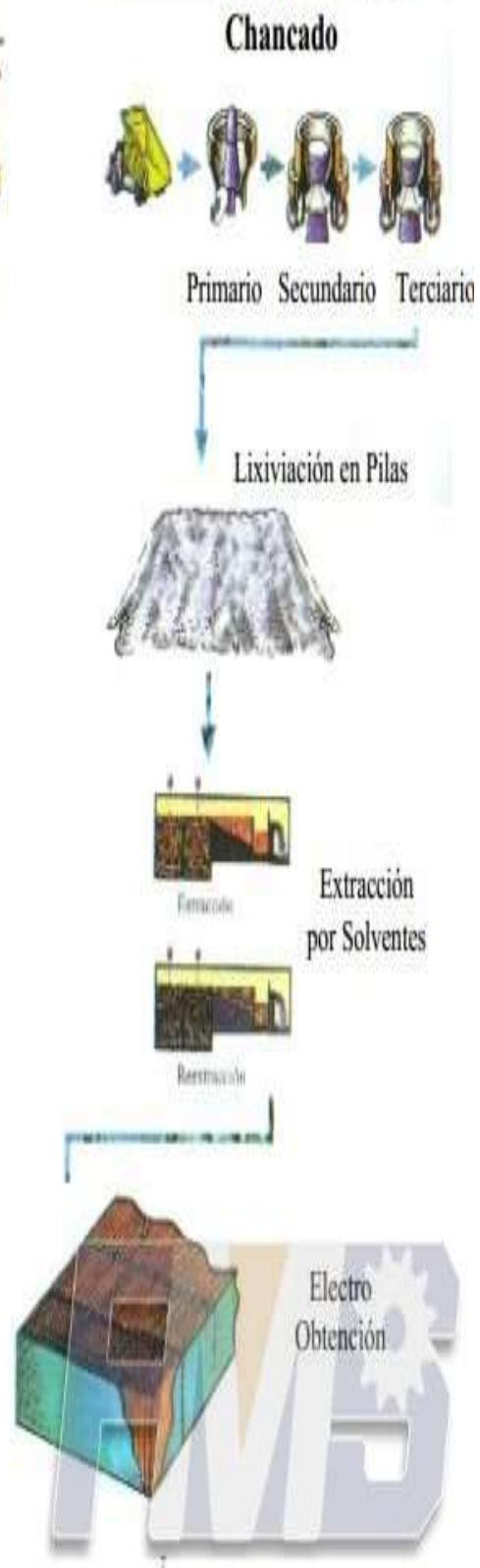


Fig. 27. Etapas de la producción del Cobre (Mineral Sulfurado y Oxidado)

ORO

Los minerales extraídos de las vetas o filones que tienen una buena concentración de oro, especialmente de partículas libres y granuladas, se mezclan con agua y se muelen en unas piedras llamadas quimbaletes, las que tienen una concavidad que permite usarlas como un mortero.

A continuación se agrega mercurio para formar una amalgama con el oro, la que es separada del resto colándola a través de una tela fina. Luego se refoga o quema la amalgama para evaporar el mercurio, quedando el oro en forma de bolas, cuyo tamaño depende de la cantidad de metal existente en el mineral.

Este procedimiento no solamente es nocivo para el minero que lo practica, quien aspira parte de los vapores del mercurio eliminado durante el calentamiento, sino también para las zonas aledañas, pues el mercurio evaporado se condensa contaminando tierras y aguas.

La extracción de oro con cianuro se puede utilizar en zonas donde se encuentran finas rocas que contienen oro. La solución de cianuro de sodio se mezcla con rocas finas, ya que ha sido comprobado que pueden contener oro y/o plata, para lograr que se separen de las rocas en forma de solución de cianuración del oro y/o cianuración de plata.

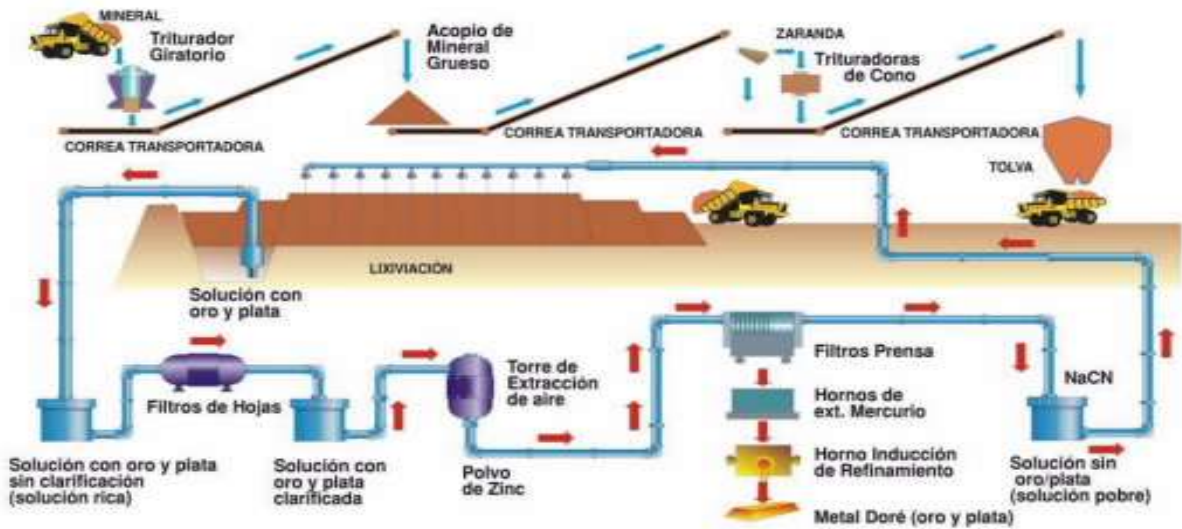
Se le añade zinc a la solución, lo que precipita los residuos de zinc y también metales deseados como el oro y la plata. Se elimina el zinc con ácido nítrico o ácido sulfúrico, dejando la plata y / o barros de oro, que generalmente se funden en un lingote que luego son enviados a una refinería de metales para su transformación final con agua regia a metales puros en 99,9999%. Medgold fue una de las primeras empresas en utilizar este método.

El oro puede ser separado del carbono mediante el uso de una solución fuerte de alcohol soda cáustica y cianuro. A esto se le conoce como la elución o desorción. El oro está entonces chapado a lana de acero por medio de electro-obtención. Unas resinas de oro específicas también pueden ser utilizadas en lugar de carbón activo, o donde se requiere la separación selectiva de oro, de cobre y de otros metales disueltos.

La técnica con cianuro es muy simple y sencilla de aplicar y también es un método muy popular para el procesamiento de oro y plata de bajo grado. Como en la mayoría de los procesos químicos industriales, existen riesgos ambientales que se presentan con este método de extracción, además de la alta toxicidad del cianuro en sí.

Para reducir costos, en vez de neutralizar el cianuro se reciclaba el agua cianurada, que fue la causa de la alta concentración de cianuro al romperse la presa. Si bien el método de extracción de oro con cianuro es el más utilizado, las autoridades deberían ejercer un riguroso control sobre las medidas de seguridad para minimizar los riesgos, pues aunque el cianuro se degrada en la naturaleza, es letal en muy bajas concentraciones (ya este método fue prohibido en algunos lugares del mundo). Para realizar el proceso de cianuración de una manera controlada y optimizada, se requiere de una buena planta gravimétrica.

Colas gravimétricas. Las menas auríferas trituradas se componen de partículas de oro, de concentrados de oro y de finos con algunos contenidos de oro. En las mesas de concentración gravimétrica se separan los anteriores componentes. Las partículas de oro se funden a botones o lingotes de oro. Los concentrados de oro se someten a lixiviación por percolación con solución de cianuro. Y los finos de las menas, separados con agua, constituyen las llamadas colas gravimétricas, que se someten a cianuración por agitación en tanques agitadores.



Esquema representativo del proceso de producción de oro



Fig. 28. Diagramas de Flujo de la Obtención del Oro

✚ PLATA

Inicialmente el proceso de obtención de plata era a base de molinos de mano. Este fue sustituido al poco por molinos de fuerza hidráulica. Para refinar los minerales (separa la plata de las impurezas) se empleaban fundamentalmente dos sistemas:

- a) Fundición
- b) Amalgamación (que se realizó en distintas modalidades)

✚ FUNDICIÓN

Este método, que fue el utilizado en el siglo XVI por los principales reales mineros argentíferos de la América española. Para separar la plata de la ganga, los indígenas del altiplano fundían el mineral triturado agregándole óxido de plomo. Para el calentamiento se empleaban hornos de fundición, de barro o piedra, a los que se colocaba en la cima de una montaña, al aire libre y estaban provistos de agujeros por los que el cortante viento nocturno penetraba, atizando el fuego.

Por este método se separaba la plata pura de la escoria (flotación). El metal obtenido en estos hornos de tiro pasaba a otras fundiciones hasta obtener plata pura. El proceso duraba unas 24 horas, por lo que se obtenía el metal con gran rapidez.

Ξ Ventajas del Método de Fundición:

- Requería una infraestructura muy reducida.
- Requería de un capital inicial casi nulo.
- Permitía eludir con facilidad las obligaciones fiscales (tributo del Quinto Real).

Ξ Inconvenientes del Método de Fundición:

- Costoso el consumo de combustible vegetal para calentar los rudimentarios hornos era alto.
- Un real minero que utilizara este procedimiento deforestaba rápidamente el entorno, y tenía que traer la leña para los hornos a veces desde grandes distancias.
- Como alternativa se empleaban excrementos de animales por contener un alta proporción de paja.
- Ineficiente: el rendimiento de plata era reducido.

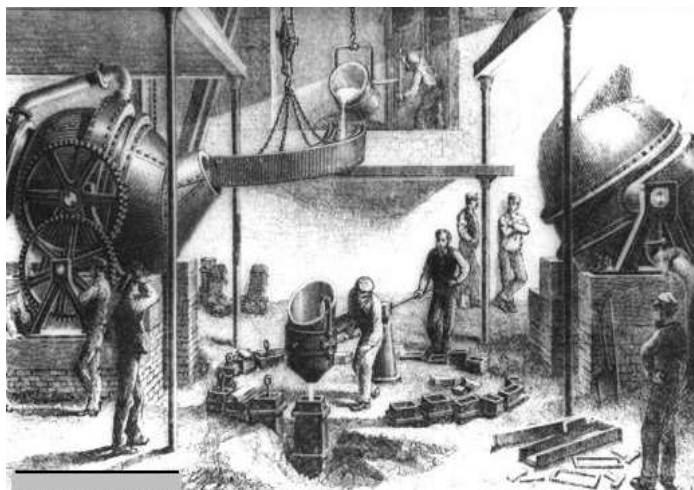


Fig. 29. Obtención del Plata en el siglo XVI

✚ AMALGAMACIÓN

Se ha de destacar que si bien los yacimientos americanos eran muy ricos, tenían una baja calidad, es decir que de cada metro cúbico de tierra extraída había una escasa cantidad de plata pura. Con la técnica de producción del rudimentario proceso de fundición jamás se habría extraído la plata que se llegó a obtener de los yacimientos americanos. Pero a mediados del s XVI apareció un novedoso sistema que revolucionaría la minería de la plata a nivel mundial, y por ende, en América: la amalgamación

El proceso se basaba en la capacidad del mercurio (azogue) de amalgamarse (fusionarse) con la plata y fue una verdadera revolución en la minería de la plata hispanoamericana. La base de este procedimiento estaba en la utilización del mercurio, que era mezclado con la plata molida y depositado por unos dos meses en grandes patios. Esta mezcla o amalgama luego era lavada y fundida, obteniéndose plata más pura y recuperándose parte del mercurio, que volvía a ser reutilizado.

El método de amalgamación para la obtención de la plata se desarrollaba según las siguientes fases:

- **Molido.** Mediante el empleo de molinos hidráulicos, se pulverizaba el mineral de plata extraído de la mina.
- **Incorporo.** Se llevaba la mena mineral molida (harina) a un gran espacio abierto pavimentado (patio o incorporadero) donde se le añadía agua, sal común y azogue, hasta conseguir una pasta uniforme (torta), hecho que se aceleraba andando encima de ella al mismo tiempo que se removía con palas (repasso). Cuando el especialista (azoguero) consideraba que el mercurio había incorporado la mayor cantidad de plata (el proceso denominado del incorporo se alargaba hasta tres meses según las condiciones del mineral y el clima), se procedía al lavado de la torta
- **Lavado.** El lavado de la torta se realizaba en grandes recipientes con palas giratorias para separar la lama (tierra e impurezas) de la pella (masa de azogue y plata), es decir separar los elementos no metálicos de la amalgama.
- **Filtración.** La pella (producto semilíquido) era entonces introducida en bolsas de lona para que por el líquido fluyera la mayor cantidad de mercurio. Lo que quedaba era una masa sólida (piña).
- **Calentamiento.** La masa sólida (piña) se calentaba debajo de una campana (capellina) para que el mercurio se vaporizara y se recuperara por enfriamiento.
- **Fundición.** La plata pura que quedaba se fundía para convertirla en barras de igual tamaño

≡ Ventajas del Método de Amalgamación

- Ahorro de combustible
- Proceso eficaz.

≡ Inconvenientes del Método de Amalgamación

- Proceso complejo y caro: implicaba un conocimiento técnico preciso, así como la presencia de múltiples especialistas y la reunión de una variedad de productos y un capital inicial importante para la época y las condiciones crediticias existentes.
- Proceso largo: duraba de dos semanas a dos meses, según las condiciones ambientales.
- Precisaba del suministro de azogue (que era un monopolio real): a través del consumo de azogue, el Gobierno deducía indirectamente la cantidad de plata obtenida y por tanto era más difícil eludir el pago del impuesto Quinto Real.

El Beneficio de Patio se aplicó durante más de 300 años y de una manera similar a la establecida por Bartolomé de Medina, introduciéndole reformas a lo largo del tiempo pero que no fueron significativas.

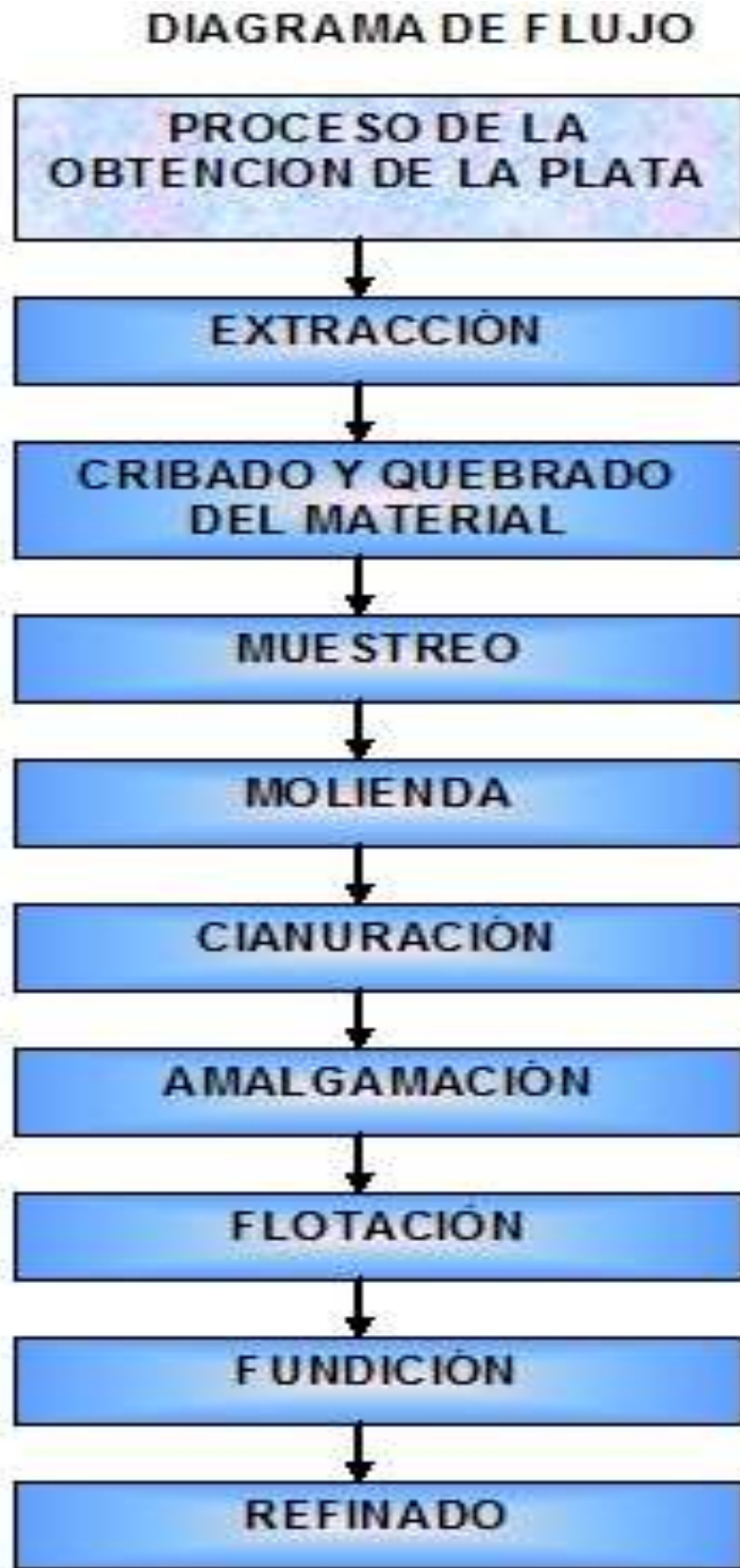


Fig. 30. Diagrama de Flujo de la Obtención de la Plata

ALUMINIO

Obtención del aluminio

El *método Bayer* es el proceso de obtención de aluminio más empleado por resultar el más económico, por lo que la bauxita se transporta desde la mina al lugar de transformación (cerca de puertos, ya que la mayoría se importa). Se tritura y muele hasta que queda pulverizada. Se almacena en silos hasta que se vaya a consumir. En un mezclador se introduce bauxita en polvo, sosa cáustica, cal y agua caliente.

Todo ello hace que la bauxita se disuelva en la sosa. En el decantador se separan los residuos (óxidos que se hallan en estado sólido y no fueron atacados por la sosa). En el intercambiador de calor se enfría la disolución y se le añade agua. En la cuba de precipitación, la alúmina se precipita en el fondo de la cuba. Un filtro permite separar la alúmina de la sosa. La alúmina se calienta a unos 1200 °C en un horno, para eliminar por completo la humedad. En el refrigerador se enfría la alúmina hasta la temperatura ambiente.

Para obtener aluminio a través de la alúmina, ésta se disuelve en criolita fundida (que protege al baño de la oxidación), a una temperatura de unos 1000 °C, y se la somete a un proceso de electrólisis que descompone el material en aluminio y oxígeno.

El mineral del que se extrae el aluminio es la bauxita. El método de extracción tiene dos fases: Se emplea un método llamada Bayer y después se combina con la electrólisis:

1. Se tritura y muele el mineral hasta reducirlo a polvo
2. Se mezcla el polvo con sosa caustica, cal y agua caliente.
3. La sosa disuelve la bauxita, separándose los residuos en el decantador.
4. El material útil se llama alúmina, al cual debe eliminarse todo el agua que posea y refrigerarse.
5. Para obtener el aluminio, se disuelve la alúmina en una sustancia llamada criolita a una temperatura de 1000 °C y se somete a un proceso de electrólisis que descompone el material en aluminio.

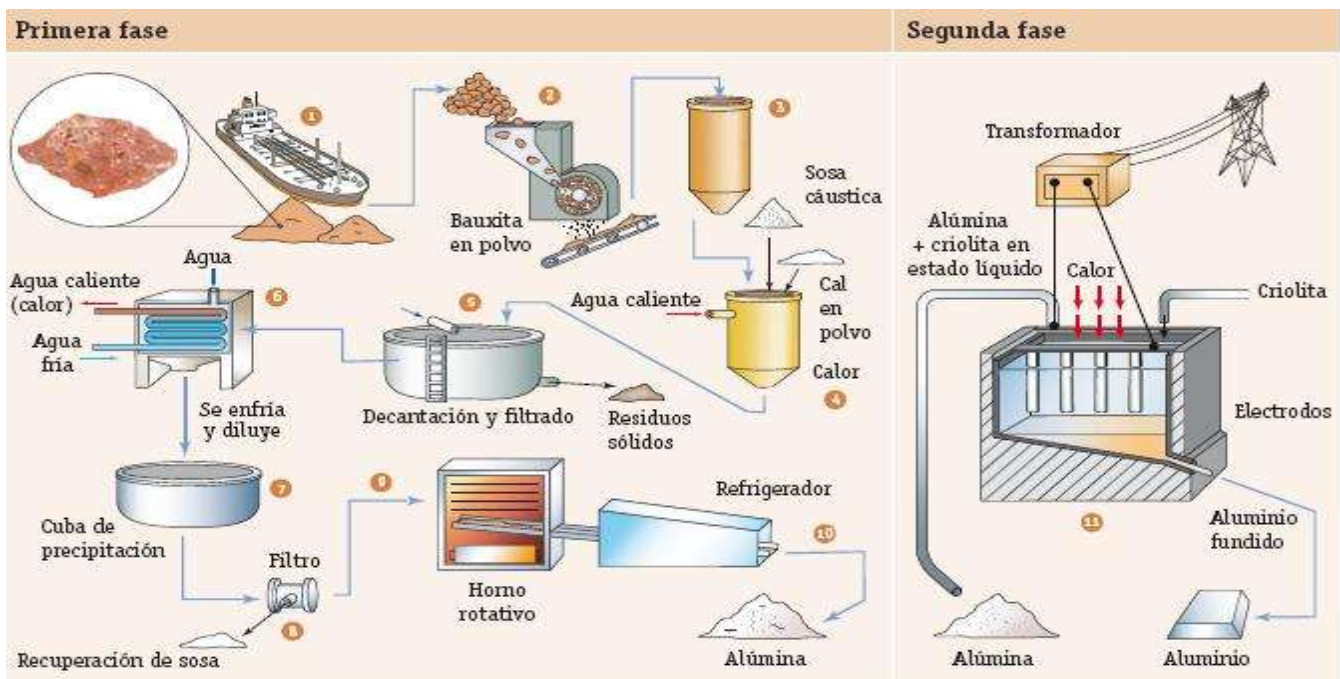


Fig. 31. Diagrama de Flujo de la obtención de Aluminio.

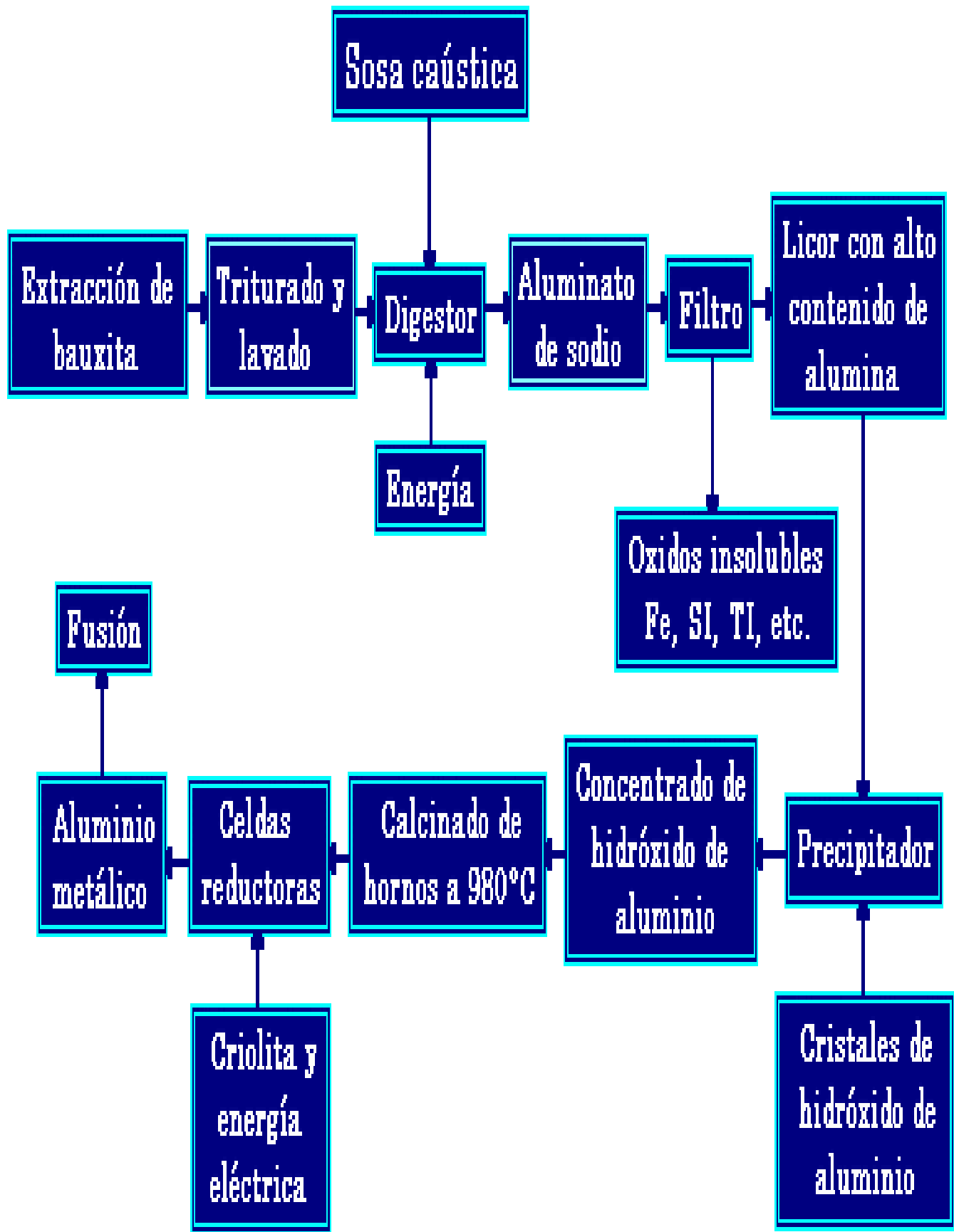


Fig. 32. Procesamiento de la Bauxita para obtención de Aluminio.

PLOMO

La fundición de los minerales de plomo puede llevarse a cabo por el método de precipitación (ya no se aplica), de reacción tostadora (para minerales puros y ricos) y de reducción tostadora (método que se utiliza actualmente) como también el horno de cilindro rotatorio.

☛ **Método de reducción tostadora:** consiste en la tostación de minerales con una fusión reductora posterior:

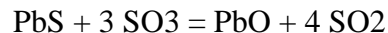
☛ **Tostación:** tiene como objeto la transformación de PbS en PbO. Consiste en la eliminación del azufre con una volatilización de As y Sb (impurezas) que se podría obtener. En presencia de Cu y S, puede formarse en el horno de cuba mata de Cu-Pb, de otro modo pasa el Cu al Pb de obra y es eliminado por lodación. El ZnO se escorifica con facilidad.

La condición previa para una buena tostación es la trituración, para que la reacción de PbS con O₂ sea lo más fácil posible:



Luego se hace tostación con insuflación o absorción de aire a temperaturas mayores de 800 °C, para evitar la formación de PbSO₄. La tostación se hace en dos etapas: tostación previa y tostación definitiva.

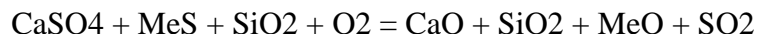
- Tostación previa: se utilizan hornos de pisos, redondos con hogar giratorio y hornos de traspaleo fijos.
- La tostación insufladora consiste en comprimir el aire a través de la capa de mineral que se ha encendido por la parte de entrada del aire. El mineral se junta por aglomeración y forma un aglomerado sólido y poroso. Los sulfatos presentes son descompuestos, acelerando el SO₂ que se desprende.



El mineral debe estar en forma granulada, luego se agregan piedra caliza, residuos de pirita, residuos de la mufla, para hacerlo menos compacto. Este contenido de mezcla no debe fundir el PbS o el Pb, pues quedaría obturada la parrilla. Se obtiene Pb al 45 %, esto es lo máximo cuando se completa la tostación. La piedra caliza se añade para:



El Sulfato de Calcio formado es descompuesto por dióxido de silicio, a una temperatura de 1000°C, actuando el Trióxido de azufre gaseoso sobre los sulfuros metálicos como oxidantes.



Dónde: Me: metal cualquiera de valencia 2.

Para la tostación definitiva se utilizan calderas de aglomerar fijas o móviles. Estas tienen las desventajas de trabajo discontinuo, mucho trabajo manual, perjudicial para la salud.

- ✚ Fusión: por la fusión reductora del mineral tostado, se pasa el contenido de Pb o de otros minerales a Pb de obra, mientras que la ganga sale como escoria. Como reductor se usa coque, pudiéndose considerar como agente sólo el carbón sólido, en la zona de fusión o de formación de escorias y por el contrario en las zonas superiores, sólo el CO. La temperatura aumenta de 100°C en tragante hasta 1600°C en las toberas.

Hay evaporación de Pb que se deposita en la columna de carga y a causa de la concentración reciente, pasa al crisol a través de la zona de fusión. Los procedimientos en el horno de cuba tienen gran parecido a los de la fusión reductora de la mata de cobre, con la diferencia de que aquí se trabaja obteniendo metal y se reduce a un mínimo la formación de mata. Productos plomo de obra, mata de plomo y azufre peis.

- ✚ Horno de cuba: se parecen a los empleados en la fusión de la mata de cobre, pero se distinguen de éstos por la carga del horno de crisol y el pozo de plomo, así como el empleo de cargas de agua sólo hasta el comienzo de la columna de carga, que está construida con ladrillos refractarios.

☒ La obtención del plomo consta de cuatro fases:

1. **Enriquecimiento:** La galena se tritura y muele. Luego se separa la ganga de la mena mediante flotación.
2. **Oxidación de los sulfuros:** Hay que tostar (a unos 700 °C) todos los sulfuros de Pb para transformarlos en óxidos. Al añadir sílice y cal, se obtiene monóxido de plomo (PbO).
3. **Reducción del monóxido de Pb:** Se realiza en un horno de mufla (especie de horno alto en pequeño). Se usa carbón de coque y cal. El plomo obtenido contiene muchas impurezas. Se llama plomo de obra.
4. **Afinado del plomo:** Hay dos fases: 1ª Separación de otros metales (cobre, cinc, plata, etc.) y la 2ª Afinado electrolítico.

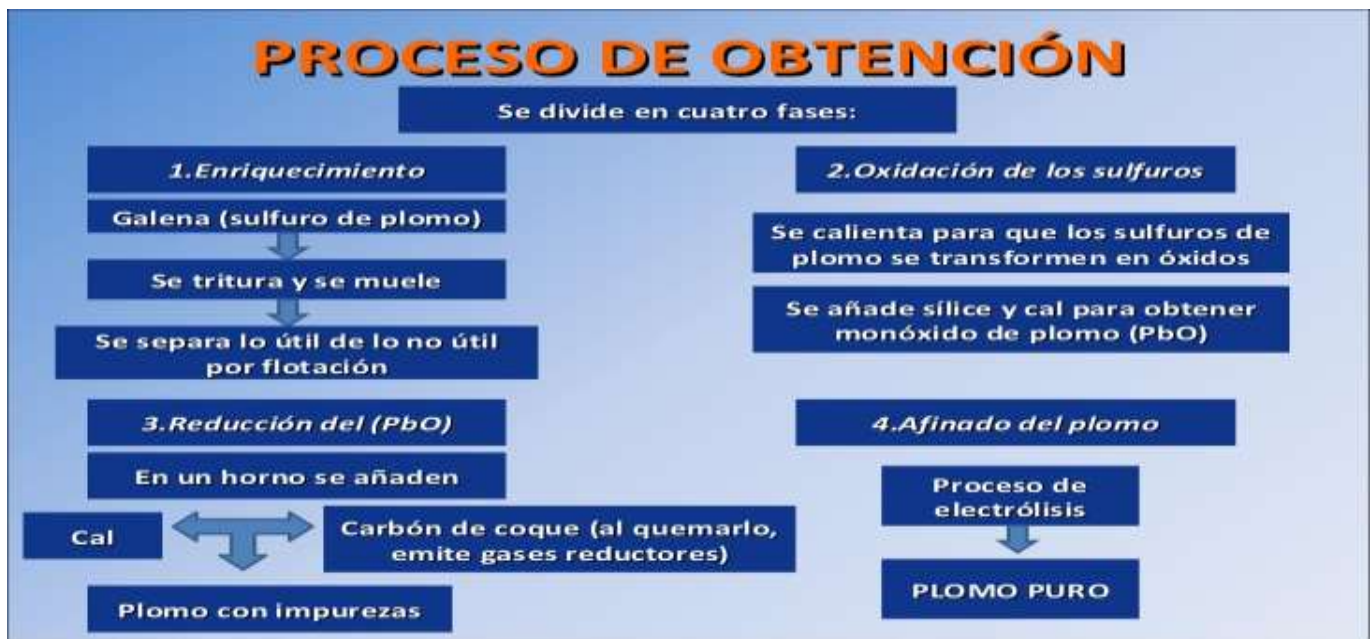


Fig. 33. Diagrama de Flujo de la obtención de Plomo.

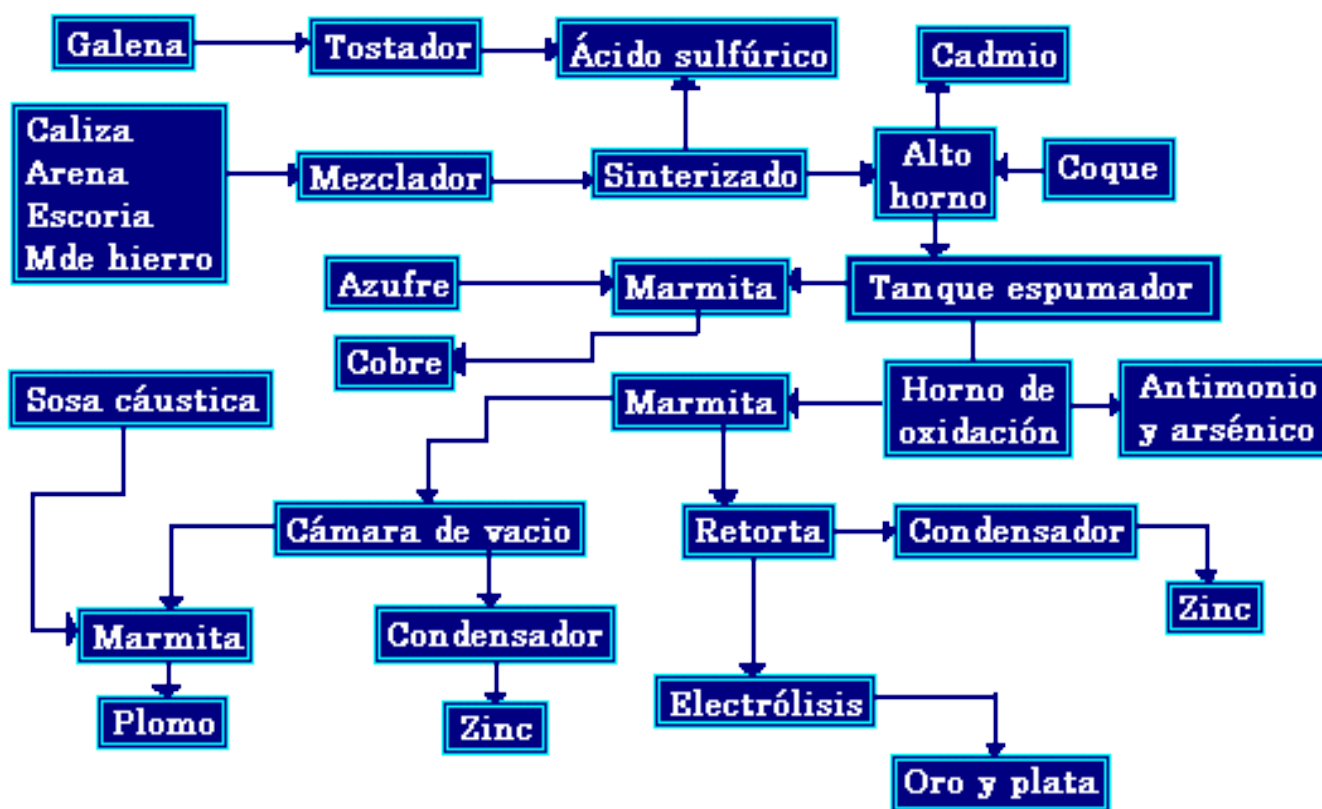


Fig. 34. Procesamiento de la Galena para obtención de Plomo

⊕ Proceso Electrolítico del Plomo

El proceso electrolítico Betts es un proceso industrial para la purificación de plomo a partir de lingotes. El plomo obtenido a partir de sus menas es bastante impuro porque el plomo es un buen disolvente para muchos metales. A menudo, estas impurezas son toleradas, pero el proceso electrolítico Betts se utiliza cuando se requiere plomo de alta pureza, especialmente libre de bismuto.

≡ Descripción del proceso

El electrolito para este proceso es una mezcla de fluorosilicato de plomo (PbSiF_6) y ácido hexafluorosilícico (H_2SiF_6) que opera a 45°C . Los cátodos son hojas delgadas de plomo puro y los ánodos son emitidos desde el plomo impuro a purificar.

Se aplica un potencial de 0,5 voltios. En el ánodo, el plomo se disuelve en la disolución, al igual que las impurezas de metales que son menos nobles que el plomo. Las impurezas que son más nobles que el plomo, tales como plata, oro y bismuto, forman copos desde el ánodo a medida que se disuelve y se depositan en el fondo de la vasija como "lodo anódico."

El plomo se deposita en las placas de plomo metálico en el cátodo, los metales menos nobles permanecen en la solución. Debido al alto coste de la electrólisis, este proceso se utiliza sólo cuando se necesita plomo de alta pureza. De lo contrario se prefieren los métodos pirometalúrgicos, tales como el proceso Parkes seguido por el proceso Betterton-Kroll.2 3

2.4. Control de residuos mediante técnicas de neutralización, recuperación de subproductos, confinamiento, etc.

La evaluación y valoración del impacto ambiental producido por la extracción, transformación, fabricación y reciclado de productos no ferrosos constituye una técnica generalizada en todos los países industrializados y especialmente en la Unión Europea.

- a) Durante la extracción de los minerales. Si esta extracción se realiza a cielo abierto, el impacto todavía puede ser mayor, ya que puede afectar a determinados hábitats.
- b) Durante la obtención de los distintos metales. Tenemos diversos tipos de impactos

1. Emisiones

- ❖ De metales pesados (óxidos metálicos y vapores metálicos volátiles), que son cancerígenos.
- ❖ Gases, polvo e hidrógeno gaseoso, que es muy corrosivo (peligroso para la salud y el medio ambiente).
- ❖ Evitar que salgan de la fábrica, seleccionar emplazamiento y usar mascarillas.

2. Aguas Residuales.

- ❖ Aguas de lavado y decapado de metales (soluciones alcalinas y ácidas) y fangos.
- ❖ Neutralizar mediante productos químicos y vertederos controlados (evitar que haya escapes y puedan contaminar aguas subterráneas).

3. Contaminación Acústica.

- ❖ Causada por instalaciones y aparatos.
- ❖ Aislamiento exterior. Si el nivel es superior a 80 decibelios, usar protectores auditivos.

- c) Durante el proceso de reciclado. El impacto ambiental es mucho menor, pero también importante.

Impactos ambientales potenciales

Los impactos ambientales principales de la producción de aluminio, comenzando con el procesamiento del mineral extraído, incluyen la eliminación del lodo rojo (una mezcla de arcillas y soda cáustica, altamente corrosiva), emisiones de la quema de combustibles, emisiones del proceso de electrólisis del aluminio, y corrientes de desechos líquidos y lechadas. El lodo rojo puede degradar las aguas superficiales o freáticas que lo reciben. Las emisiones emanadas de la planta de electrólisis contienen hidrógeno fluoruro, un gas extremadamente corrosivo y peligroso, y Monóxido de Carbono. El magnesio y los gases que provienen de los procesos de desgasificación, contienen cloro y deberán ser lavados. Luego, será necesario neutralizar el licor producido por esta operación.

La producción de ferroaleados genera grandes cantidades de polvo y coque fino (cisco). Los hornos eléctricos emanan grandes volúmenes de gases tóxicos, incluyendo monóxido de carbono y algunos compuestos de arsénico. Si no se presta para otros usos, la escoria deberá ser eliminada. Se puede limpiar el polvo de los gases con ciclones y filtros, y luego emplear un lavado para purificarlos más. Se puede reciclar el polvo recuperado a través de una planta de producción de pelotillas. El efluente del proceso de lavado no puede ser descargado sin tratamiento.

Los impactos ambientales de la producción de níquel dependen del proceso. La producción electrometalúrgica directa de ferro níquel producirá muchas partículas y monóxido de carbono, y pequeñas emisiones de gases azufrados. Los procesos piro metalúrgicos producen metal y emiten gases con una alta concentración de partículas y vapores tóxicos, los mismos que emanan de los calcinadores, fundiciones y convertidores, así como equipos de generación de electricidad, que, a menudo, son parte de las instalaciones de producción.

Los gases pueden contener dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y sulfuro de hidrógeno. Los efluentes provienen del lavado de gases, y del enfriamiento con agua del metal y escoria del convertidor, de los hornos, de reducción, etc. Los desechos sólidos son escoria, sólidos de los pozos de enfriamiento, y lodos producidos durante el tratamiento de los desechos. Si se utiliza el proceso de carbonilo, se forma, como producto intermedio, níquel carbonilo, que es un gas muy venenoso.

Los gases de la fundición y refinación de cobre contienen dióxido de azufre y partículas. Se debe recuperar el dióxido de azufre y utilizarlo para producir ácido sulfhídrico. Los efluentes provienen de la purgación de la planta de ácido, enfriamiento por contacto y granulación de la escoria. Los efluentes de la planta de refinación contienen residuos del electrolito y de lavado de cátodo, escoria fina y lodo de ánodo.

La producción secundaria de cobre genera efluentes que provienen de la molienda de la escoria, del control de la contaminación atmosférica producida por la fundición, del electrolito y de la granulación de la escoria. Los desechos sólidos provienen, principalmente, de los lavadores de aire, ciclones, precipitadores, escoria de los hornos, y en la producción secundaria de cobre, de la chatarra o desechos producidos durante el pretratamiento.

Los contaminantes atmosféricos que emite el procesamiento de plomo son: partículas, dióxido de azufre, arsénico, antimonio, y cadmio procedentes de la planta de calcinación. Hay que recuperar, en la planta de ácido sulfhídrico, la corriente muy concentrada de dióxido de azufre que sale del horno alto. Las partículas que tengan una elevada concentración de plomo deben ser removidas en los filtros o lavadores.

Los efluentes, que pueden contener metales tóxicos, provienen de los lavadores de la planta de calcinación, purgación de la planta de ácido, y otros lavadores que existen en la planta. Otra fuente de efluentes es la granulación de la escoria. Estos contienen plomo, cinc, cobre y cadmio. Los desechos sólidos vienen de los ciclones, filtros, etc., y, en general, pueden ser reutilizados en la planta.

Las plantas secundarias de plomo producen efluentes que contienen ácido proveniente de los lavadores de baterías rotas, y los baños del sistema de control de la contaminación atmosférica. El ácido de batería contiene los siguientes contaminantes: plomo, antimonio, cadmio, arsénico y cinc; no debe ser mezclado con los otros desechos, ni descargado.

Las emisiones del proceso pirometalúrgico de zinc contienen dióxido de azufre, arsénico, plomo y cadmio. Se recupera el dióxido de azufre mediante la producción de ácido sulfúrico. Un componente importante de los gases del horno de reducción es monóxido de carbono. Los vapores de zinc no condensados se lavan y se devuelven al proceso de refinación. El proceso electrometalúrgico de cinc produce las mismas emisiones atmosféricas, con la adición ocasional de mercurio (que se elimina con un lavador). Los efluentes de los lavadores, purgación de la planta de ácido, y unidades de lixiviación, pueden contener los mismos elementos que las emisiones atmosféricas.

Los desechos sólidos contienen cantidades importantes de otros metales, y, normalmente, se venden a otros procesadores. El cadmio, sin embargo, es una excepción; se efectúa su recuperación casi siempre en el sitio donde se producen los materiales usados en el cine.

Emisiones atmosféricas

La producción de aluminio de alúmina, mediante electrólisis, causa emisiones atmosféricas de flúor; éstas contienen gases que pueden ser muy perjudiciales para el medio ambiente y la salud humana. Estas emisiones requieren monitoreo cuidadoso. Normalmente, se lavan en seco con polvo de alúmina, y esto elimina la mayor parte del flúor. El resto tiene que ser removido con un lavado húmedo y alcalino.

Pueden haber substanciales emisiones de partículas durante la producción de ferro cromo y ferro manganeso. Sin embargo, pueden ser reducidas al mínimo, durante la fase de diseño, dependiendo de la selección del horno (abierto, semiabierto, o cerrado) y mediante la instalación de un equipo de formación de pelotillas, que devuelve el polvo al proceso.

En la mayoría de las plantas se recupera el gas de dióxido de azufre producido durante la calcinación de los minerales azufrados; éste se limpia y se utiliza como materia prima para la producción de ácido sulfúrico. El proceso empleado para limpiarlo produce efluentes con arsénico, selenio y sales metálicas tóxicas, que no pueden ser vertidos a los ríos, sino que requieren tratamiento para eliminar estos elementos.

Efluentes

En general, los efluentes no deben causar problemas especiales si se manejan y se monitorean adecuadamente. Hay que permitir que las partículas se asienten y luego eliminarlas, y, tanto como sea posible, se debe recircular el agua por el proceso, luego de tratarla, si es necesario. No se debe permitir que se descargue agua cuya concentración de iones metálicos (sales) de los procesos de cobre, cromo, manganeso, níquel, cinc y plomo, sea mayor que lo indicado, por ejemplo en el Environmental Guidelines del Banco Mundial, u otras normativas equivalentes.

El ácido gastado que se haya utilizado para lixiviación u otro tratamiento no ha de ser vertido a ninguna extensión de agua natural, sino que debe ser neutralizado o reprocesado. Si se lo neutraliza, puede ser descargado únicamente si la concentración de metales y otros componentes nocivos es inferior a los límites oficiales permitidos.

Desechos sólidos

En la producción de aluminio se produce una gran cantidad de lodo rojo que tiene que ser eliminado. Este material no puede ser descargado en los ríos, sino que tienen que ser almacenado en tierra de tal manera que el escurrimiento o el lixiviado no puedan contaminar los ríos o agua freática.

En general, el método más recomendado y el que se emplea con más frecuencia en los proyectos, consiste en represar el material dentro de una área forrada y con diques. El agua de las piscinas de asentamiento y las áreas represadas puede ser devuelta al proceso luego de tratamiento. Eventualmente, es deseable implementar estabilización y reforestación alrededor de estos depósitos.

Los desechos sólidos provenientes de la producción de la mayoría de los otros metales no ferrosos contienen materiales reutilizables, y se debe considerar reciclaje, al diseñar las medidas que se emplearán para eliminarlos.

Si no se venden para reprocesamiento, los lodos deberán almacenarse bajo condiciones controladas, para impedir que se filtren los líquidos lixiviados hacia las aguas freáticas, o que se produzca escurrimiento hacia los recursos hídricos superficiales. Constituye un problema serio el lodo de las plantas de plomo, porque puede contener fuertes concentraciones de metales tóxicos.

Reducción de los desechos

Los proyectos deben implementar el reciclaje del agua de proceso. Frecuentemente, se pueden vender los desechos sólidos a otros procesadores para que se recuperen los materiales útiles, o si son inofensivos, pueden ser utilizados para otros propósitos, bajo condiciones estrictamente controladas (como el uso del lodo rojo para rellenos en la orilla del mar).

Sin embargo, si los desechos sólidos van de ser vendidos o transferidos a contratistas, sea para mayor procesamiento, o para rellenos, el proyecto debe especificar condiciones estrictamente controladas.

Seguridad al manejar los metales calientes

En todas las operaciones con metales fundidos, existe el peligro de explosión a causa del contacto con el agua. No se entiende muy bien el mecanismo de esta explosión. Se puede inundar el metal con agua, por ejemplo, al granular el metal, sin peligro; sin embargo, una pequeña cantidad de agua que cae encima del metal fundido puede ser mortal.



2.5. Obtención de metales por electrolisis.

Numerosos procedimientos en la metalurgia son llevados a cabo a través de la utilización de energía eléctrica. Entre todas ellos podemos hacer mención especial a los procedimientos de tipo electrolíticos que se encuentran indicados para la obtención de diferentes metales reductores, como pueden ser el potasio, el aluminio o el magnesio entre otros.

Estos se encuentran colocados en la parte alta de la serie de potenciales estándar de reducción, por lo que no es tarea fácil conseguirlos a través del uso de reductores químicos. A través de electrólisis de sus menas se consigue en cada caso el metal en el cátodo de la cuba de electrólisis. A continuación veremos detenidamente el ejemplo del aluminio.

☛ **La electrólisis** es el proceso que separa los elementos de un compuesto por medio de la electricidad. En ella ocurre la captura de electrones por los cationes en el cátodo (una reducción) y la liberación de electrones por los aniones en el ánodo (una oxidación). Fue descubierta accidentalmente en 1800 por William Nicholson mientras estudiaba el funcionamiento de las baterías. Entre los años 1833 y 1836 el físico y químico inglés Michael Faraday desarrolló las leyes de la electrólisis que llevan su nombre y acuñó los términos.

☒ Proceso

Se aplica una corriente eléctrica continua mediante un par de electrodos conectados a una fuente de alimentación eléctrica y sumergidos en la disolución. El electrodo conectado al polo positivo se conoce como ánodo, y el conectado al negativo como cátodo.

Cada electrodo atrae a los iones de carga opuesta. Así, los iones negativos, o aniones, son atraídos y se desplazan hacia el ánodo (electrodo positivo), mientras que los iones positivos, o cationes, son atraídos y se desplazan hacia el cátodo (electrodo negativo).

La energía necesaria para separar a los iones e incrementar su concentración en los electrodos es aportada por la fuente de alimentación eléctrica. En los electrodos se produce una transferencia de electrones entre estos y los iones, produciéndose nuevas sustancias. Los iones negativos o aniones ceden electrones al ánodo (+) y los iones positivos o cationes toman electrones del cátodo (-). En definitiva lo que ocurre es una reacción de oxidación-reducción, donde la fuente de alimentación eléctrica se encarga de aportar la energía necesaria.

Aplicaciones de la electrólisis.

Se utiliza industrialmente para obtener metales a partir de sales de dichos metales utilizando la electricidad como fuente de energía.

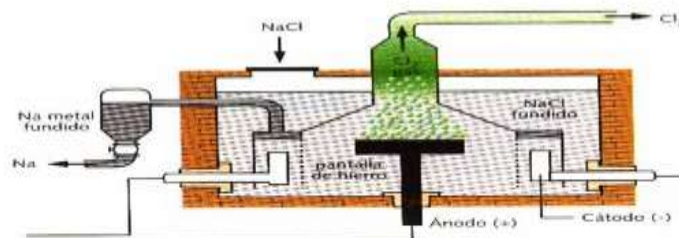


Fig. 35. Proceso de Electrólisis

☒ Electrólisis del agua

Si el agua no es destilada, la electrólisis no sólo separa el oxígeno y el hidrógeno, sino los demás componentes que estén presentes como sales, metales y algunos otros minerales (lo que hace que el agua conduzca la electricidad no es el H₂O, sino que son los minerales. Si el agua estuviera destilada y fuera 100 % pura, no tendría conductividad).

✓ Es importante hacer varias consideraciones:

- Nunca deben unirse los electrodos, ya que la corriente eléctrica no va a conseguir el proceso y la batería se sobrecalentará y quemará.
- Debe utilizarse siempre corriente continua (energía de baterías o de adaptadores de corriente), nunca corriente alterna (energía del enchufe de la red).
- La electrólisis debe hacerse de tal manera que los dos gases desprendidos no entren en contacto, de lo contrario producirían una mezcla peligrosamente explosiva (ya que el oxígeno y el hidrógeno resultantes se encuentran en proporción estequiométrica).
- Una manera de producir agua otra vez, es mediante la exposición a un catalizador. El más común es el calor; otro es el platino en forma de lana fina o polvo. El segundo caso debe hacerse con mucho cuidado, incorporando cantidades pequeñas de hidrógeno en presencia de oxígeno y el catalizador, de manera que el hidrógeno se queme suavemente, produciendo una llama tenue. Lo contrario nunca debe hacerse sin debida investigación y ayuda profesional.

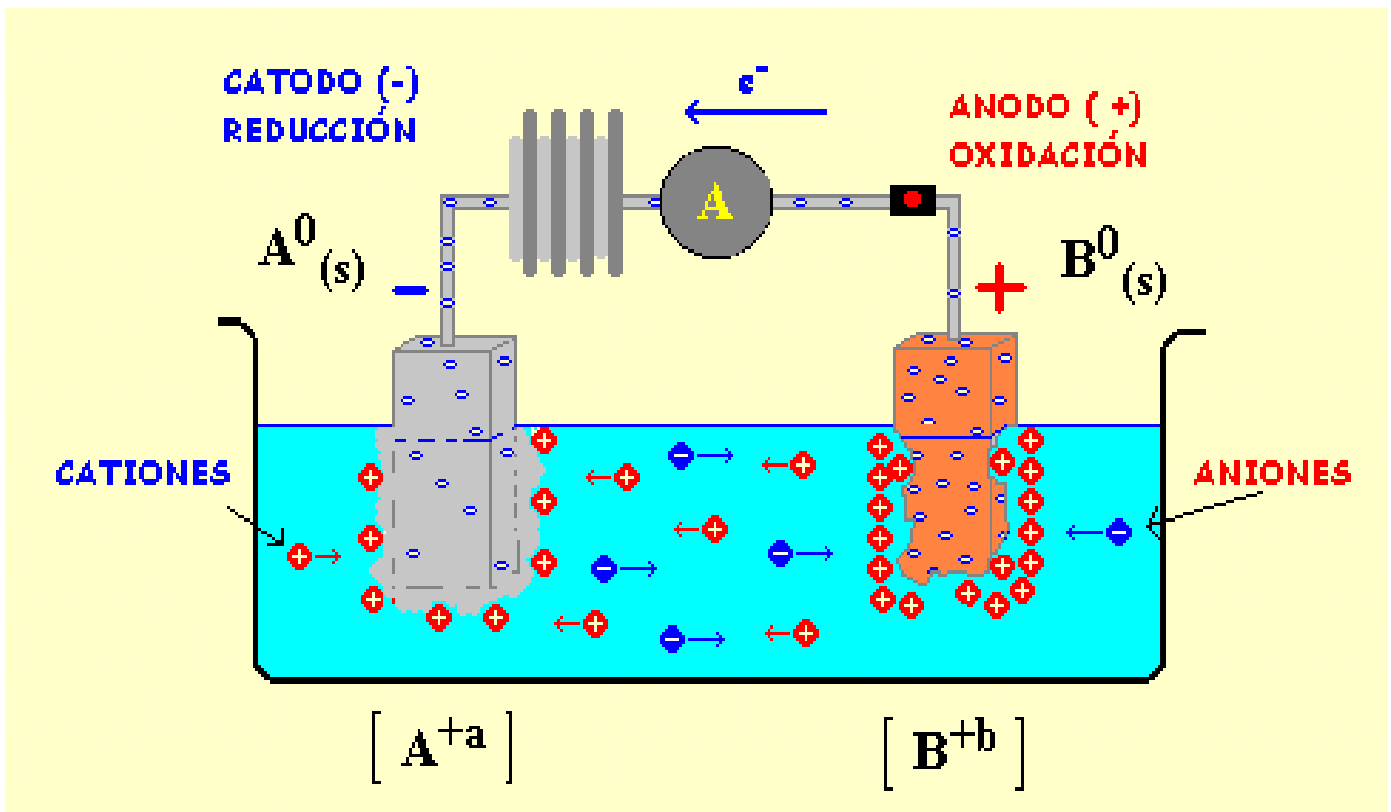


Fig. 36. Diagrama simplificado del proceso de electrólisis.

≡ Aplicaciones de la electrólisis

- ♣ Producción de hidróxido de sodio, ácido clorhídrico, clorato de sodio y clorato de potasio.
- ♣ Producción de hidrógeno con múltiples usos en la industria: como combustible, en soldaduras, etc.
- ♣ La electrólisis de una solución salina permite producir hipoclorito (cloro): este método se emplea para conseguir una cloración ecológica del agua de las piscinas.
- ♣ La electrometalurgia es un proceso para separar el metal puro de compuestos usando la electrólisis. Por ejemplo, el hidróxido de sodio es separado en sodio puro, oxígeno puro e hidrógeno puro.
- ♣ La anodización es usada para proteger los metales de la corrosión.
- ♣ La galvanoplastia, también usada para evitar la corrosión de metales, crea una película delgada de un metal menos corrosible sobre otro metal.



Fig. 37. Diagrama simplificado del proceso de electrólisis.

Ejemplo:

Para obtener aluminio se usa un recipiente (cuba electrolítica), siguiendo el procedimiento conocido como de Hall- Héroult, el cual fue descubierto en el año 1886. Para realizar el procedimiento, se parte del compuesto Bauxita, un mineral que normalmente se presenta en forma impura ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$), mezclado con sílice y distintos óxidos de titanio y hierro.

Para realizar la electrólisis, se necesita una mena altamente pura, por lo cual la bauxita se purifica previamente hasta alcanzar la alúmina pura (Al_2O_3). Para bajar el punto de fusión (como fundente) del Al_2O_3 , que es unos 2045°C , y también como medio ionizante, se usa el compuesto de criolita (Na_3AlF_6), el cual se obtiene de manera sintética.

El recipiente donde se coloca hace también las veces de horno, debido al calor que se genera en la electrólisis, se trabaja a unos 950°C , con la finalidad de mantener fundida la carga. Además el recipiente, o cuba electrolítica se encuentra revestida en su parte interna por grafito, el cual hace el papel de cátodo, siendo los ánodos las barras de grafito.

La alúmina, se adiciona a la criolita, la cual ha sido previamente fundida, pasando a metal libre los iones de aluminio en las paredes del recipiente, donde se descargan, mientras se va desprendiendo oxígeno en los ánodos, lo que lleva a una combustión de ellos, lo que hace que deban ser reemplazados a menudo.

Cátodo: $4 [\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al} (\text{l})]$

Ánodo: $3 [2 \text{O}^{2-} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 (\text{g})]$

Reacción global: $2\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 4 \text{Al}^{3+} + 6 \text{O}^{2-} \rightarrow 4 \text{Al} (\text{l}) + 3 \text{O}_2$

El aluminio que se encuentra fundido, debido a la densidad que presenta, la cual es mayor respecto a otros materiales, tiende a depositarse en el fondo del recipiente, de donde periódicamente se va extrayendo y solidificando en forma de lingotes.

Conseguir aluminio electrolíticamente es bastante costoso económicamente, pues consume altas cantidades de energía eléctrica. Se cree que se consumen unos 20 KWh para poder obtener un kilo de aluminio por electrólisis. La cantidad de energía consumida es cinco veces más alta que la que se necesita para conseguir un kilo de acero; es por ello que su reciclado partiendo de objetos de aluminio ya usados, es bastante rentable.

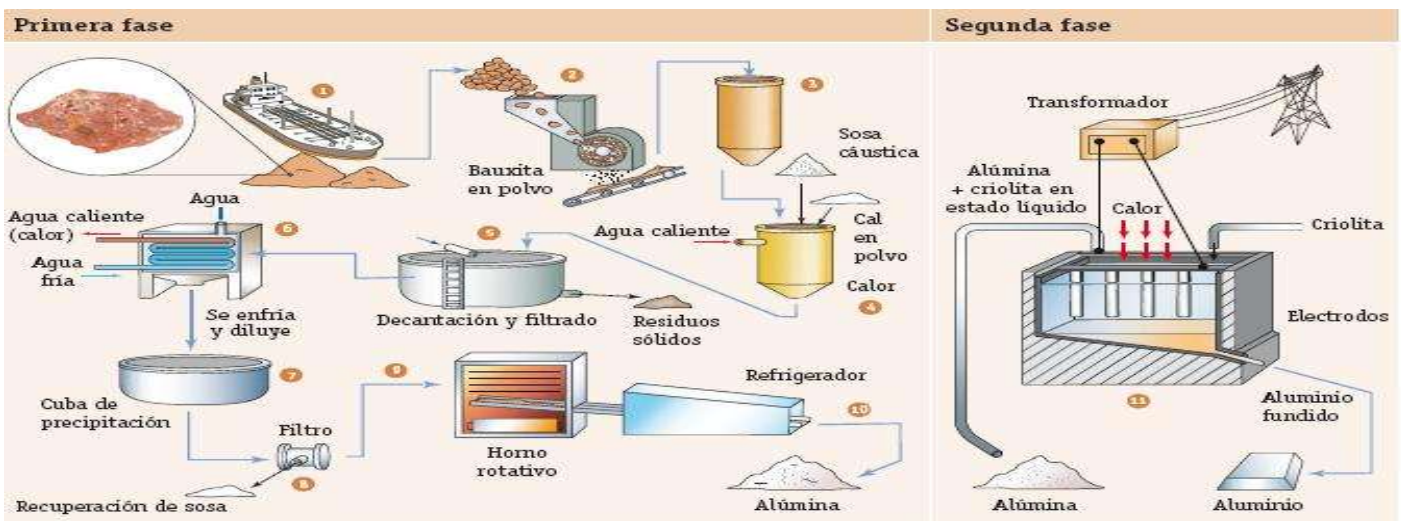


Fig. 38. Diagrama de flujo del proceso de electrólisis del Aluminio.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS Y CIBERGRAFICAS

1. Wikipedia. (2015). Hidrometalúrgia. Octubre de 2015. Sitio Web: <https://es.wikipedia.org/wiki/Hidrometalurgia>
2. Codelco Educa, (2015). Evaluación del aprendizaje. Técnicos - Universitarios / Electro obtención. Octubre de 2015. Sitio Web: https://www.codelcoeduca.cl/procesos_productivos/tecnicos_electroobtencion_proceso.asp
3. Alonso Arenas, " Electroobtención de Cobre ", Curso, Universidad Católica del Norte, Antofagasta, 1995. Octubre de 2015. Sitio Web: www.metalurgia.uda.cl/.../cursohidrometalurgia/Hidrometalurgia.pdf
4. Germán Cáceres & Hugo Carcamo, " Electrometalurgia ", Curso de capacitación, Universidad de Atacama, Copiapó, 1988. Octubre de 2015. Sitio Web: www.metalurgia.uda.cl/apuntes/caceres/.../Hidrometalurgia.pdf
5. G. Cáceres, " Hidrometalurgia y Electrometalurgia ", Curso de capacitación, Universidad de Atacama, Copiapó, 1992.
6. Martin Col & al (RAHCO), " Manejo de Materiales en Proyectos de Lixiviación ", Minería Chilena N°191, pp 109-123, Mayo 1997.
7. Marcos Gonzalez, " Curado-Aglomeración-Lixiviación ", Curso de capacitación, Universidad de Atacama, Copiapó, 1994.
8. Juan Astudillo, " Extracción por Solventes ", Curso de Capacitación, Universidad de Atacama, Copiapó, 1994.
9. Germán Cáceres A., " Extracción por Solventes y Electro-obtención ", curso de capacitación para operadores, Universidad de Atacama, Copiapó, 1996.
10. Ek, " Metallurgie des Metaux autres que le Fer ", Université de Liege, 1975. Denis Goffaux, " Procesamiento de Minerales - segunda parte : Metalurgia ", Universidad de Atacama, Copiapó, 1993.
11. G. Cáceres, " Hidrometalurgia y Electrometalurgia ", Curso de capacitación, Universidad de Atacama, Copiapó, 1992. Octubre de 2015. Sitio Web: 5. G. Cáceres, " Hidrometalurgia y Electrometalurgia
12. Germán Cáceres, " Electroobtención ", Curso de capacitación, Universidad de Atacama, Copiapó, 1994. Octubre de 2015. Sitio Web: www.metalurgia.uda.cl/Academicos/caceres.htm
13. Jaime Izquierdo L., " Electroobtención de Cobre (EW) ", Mining edición Español, pp 27-29, abril 1997. Octubre de 2015. Sitio Web: <http://cip.org.pe/imagenes/temp/tesis/44885031.pdf>
14. Terkel Rosenquist, " Fundamentos de Metalurgia Extractiva ", ed. Limusa, México, 1987. Octubre de 2015. Sitio Web: http://www.researchgate.net/publication/44361486_Fundamentos_de_metalurgia_extractiva__Terkel_Rosenqvist
15. Zbigniew Szczygiel Jordens, " Metalurgia No Ferrosa ", ed. Limusa, México, 1984. Octubre de 2015. Sitio Web: <http://mx.casadellibro.com/libro-metalurgia-no-ferrosa/9789681816391/356319>