



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

**DIVISION DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
METALURGIA**

**GENERACIÓN DE ION FERROSO A PARTIR DE LA
LIXIVIACIÓN DE LAS COLAS DE FLOTACIÓN DE
MINERALES DE COBRE**

TESIS

Que Para obtener el Título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta:

ANA KARINA GARCÍA VALENZUELA

Hermosillo, Sonora

Junio de 2017

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

DEDICATORIA

Con todo mi amor y cariño para las personas que me han apoyado en todo momento a lo largo de mi vida y que han hecho todo lo posible para que pueda lograr mis sueños y cumplir mis metas. Por aconsejarme y motivarme, pero sobre todo por su amor incondicional, para ustedes siempre mi agradecimiento y todo mi amor.

¡Muchas Gracias! Mamá, papá y hermana.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios, por permitirme ser quien soy, por guiarme y acompañarme en todo momento, por poner a esas maravillosas personas en mi camino y así llegar hasta esta etapa de mi vida. Por hacerme creer y confiar en mí, para permitirme concluir de manera satisfactoria una de mis metas.

A mí familia, por haberme apoyado siempre en todo momento y en todas mis decisiones, por sus consejos, por la motivación constante para ser mejor cada día y por la confianza que me han dado. También gracias a mi cuñado por soportar mi genio y al Robby por llenarme de alegría y amor todos los días.

A mi director de tesis, Dr. Víctor Manuel Sánchez, por darme la oportunidad de trabajar con él, por todo su apoyo, tiempo y conocimiento, pero sobre todo por toda la paciencia que me tuvo durante todo este proceso, porque gracias a él pude aprender muchas cosas y lograr esta meta.

A mis asesores de tesis: Dr. Juan Antonio Noriega, Dr. Manuel Pérez Tello, Dr. Abraham Martín y Dra. Esther Carrillo por todo su apoyo, consejos, recomendaciones y paciencia durante este proyecto de tesis, así como también durante mi formación en la carrera.

A mis compañeros del laboratorio de biotecnología, Christian y Miguel por la compañía, por aguantarme todo este tiempo, darme su apoyo y ayudarme a cargar los garrafones del agua.

A Erika Nevárez, por apoyarme en la etapa preliminar de mi trabajo de tesis, por su tiempo y dedicación, pero sobre todos por los consejos, por la compañía, la gran amistad y por estar conmigo hasta el final.

A mi amiga María José, por vivir conmigo tantas experiencias y compartir grandes momentos, por su apoyo incondicional durante toda la carrera, por el cariño, la amistad, por ser una hermana para mí y por formar parte de mí vida. Gracias a sus padres también por hacerme parte de su familia.

A Angélica, por su compañía, su apoyo incondicional durante este proyecto de tesis, porque sin ti y María José no hubiera sido fácil, gracias por los consejos y por el cariño Angie.

Al profesor Manuel Balcázar, por motivarme, por las enseñanzas, el apoyo y por levantarme el ánimo siempre. También por ser un gran ejemplo como persona y como maestro.

A la maestra María Elena Ochoa, por ser un apoyo importante durante este proyecto de tesis y también a lo largo de mi formación como ingeniera química, por los consejos, por la confianza, por su disposición a ayudarme siempre, por el cariño y sobre todo gracias por ser un ejemplo de enseñanza para mí y para todos los alumnos.

A los laboratorios de servicios analíticos, laboratorio de metrología y al Departamento de Geología de la Universidad de Sonora, por permitirme realizar algunos de los análisis requeridos para mi proyecto de tesis.

A mis amigas de toda la vida, gracias por la paciencia, creer en mí, por estar conmigo y apoyarme siempre.

A mis amigos de la Universidad, por vivir conmigo tantas experiencias, por la amistad y por ser parte de una etapa de mi vida que nunca olvidaré.

A mis amigas del americano, gracias por el apoyo incondicional y por motivarme todos los días.

A Luis, por ser un gran apoyo en mi vida, por motivarme y hacer que creyera en mí.

Y a todas las personas que de una u otra manera me apoyaron durante todo este trabajo.

¡GRACIAS!

ÍNDICE DE CONTENIDO

DEDICATORIA.....	I
AGRADECIMIENTOS	II
ÍNDICE DE TABLAS	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	2
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. Objetivo general	4
2.1.1. Objetivos específicos.....	4
3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.....	5
3.1. Minería en México	5
3.2. Metalurgia extractiva	5
3.2.1. Hidrometalurgia	5
3.2.1.1. Lixiviación	8
3.3. Concentración de minerales.....	11
3.3.1. Flotación de minerales.....	12
3.3.2. Colas de flotación	13
3.4. Recuperación de Cobre y Hierro a partir de las colas de flotación.....	13
3.5. Oxidación de pirita con ion férrico y oxígeno disuelto	14
3.6. Mecanismo de oxidación química de la pirita	15
4. MATERIALES Y MÉTODOS	16
4.1. Caracterización fisicoquímica de las colas de flotación.....	17
4.1.1. Tamaño de partículas en las colas de flotación	18
5.1.1.1. Difracción de rayos X en polvos para la determinación de minerales presentes en las colas de flotación.....	19
4.1.2. Determinación de Hierro y Cobre por Absorción Atómica	20
4.2. Estandarización de la técnica para la determinación de ion férrico y ferroso 22	
4.2.1. Ion férrico.....	22
4.2.2. Ion ferroso	24
4.3. Diseño experimental.....	25
4.4. Análisis de muestras	26
4.5. Procedimiento para el análisis de ion férrico.....	27
4.5.1. Procedimiento para el análisis del ion ferroso	28
5. RESULTADOS.....	29
5.1. Caracterización fisicoquímica de las colas de flotación.....	29
5.1.1. Separación de fracciones en equipo Ro-Tap.....	29

5.1.2.	Análisis de tamaño de partícula en Coulter	30
5.1.3.	Análisis por difracción de rayos X.....	33
5.1.4.	Determinación de Cobre y Hierro.	34
5.2.	Estandarización de la técnica para la determinación de ion férrico y ferroso. 35	
5.2.1.	Estandarización para la técnica del ion férrico.	35
5.2.2.	Estandarización para la técnica de ion ferroso	37
5.3.	Generación de ion ferroso a partir de la lixiviación de las colas de flotación de minerales de Cobre.	38
5.3.1.	Efecto de la concentración de H ₂ SO ₄	38
5.3.2.	Efecto de la Temperatura	41
5.3.3.	Relación de enriquecimiento	45
5.3.4.	Modelo cinético.....	47
6.	CONCLUSIONES	53
7.	Referencias	55
8.	Anexos	57
8.1.	Efecto en la concentración de ion Férrico en las colas de flotación de minerales de cobre durante el efecto de la concentración de H ₂ SO ₄ y la temperatura.....	57
8.2.	Diluciones para la estandarización en la determinación de ion Férrico....	60

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Métodos de concentración de minerales	11
Tabla II. Condiciones de las corridas experimentales	26
Tabla III. Peso de cada fracción en las colas de flotación.....	29
Tabla IV. Datos estadísticos en distribución de tamaño de partícula de colas de flotación.....	32
Tabla V. Distribución de tamaño de partícula (μm) de colas de flotación para cada fracción.....	33
Tabla VI. Concentración de Hierro y Cobre en caldo agotado y colas de flotación	34
Tabla VII. Concentración final de ion ferroso a diferentes concentraciones molares de H_2SO_4 en caldo agotado y solución sintética a 30°C	40
Tabla VIII. Fracción reaccionada final en función de la concentración de H_2SO_4 . Temperatura= 30°C	41
Tabla IX. Concentración final de ion ferroso a diferentes temperaturas en caldo agotado, solución sintética y solución ácida 1.0M.....	44
Tabla X. Fracción reaccionada final en función de la temperatura. [H_2SO_4]=1.0M	45
Tabla XI. Relación de enriquecimiento final en función de la concentración de ácido sulfúrico. Temperatura= 30°C	46
Tabla XII. Relación de enriquecimiento final en función de la temperatura. [H_2SO_4]=1M	46
Tabla XIII. Modelos cinéticos para reacciones de lixiviación.....	48
Tabla XIV. Parámetros cinéticos de la generación de Fe^{2+}	50
Tabla XV. Energía de activación para la generación de Fe^{2+}	52
Tabla XVI. Diluciones de férrico para determinación de absorbancia óptima.	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema general de los procesos hidrometalúrgicos	6
Figura 2. Esquema de la operación de flotación.	12
Figura 3. Esquema general de actividades.	16
Figura 4. Recolección de materiales para la experimentación.	17
Figura 5. a) Secador de convección, b) Pulverizador de anillos y c) Ro-tap (cribado)	18
Figura 6. Determinación de tamaño de partícula, a) Sonicator y b) Coulter.	19
Figura 7. a) Colas de flotación (+100-140) b) Difractómetro de Rayos X para polvos.	20
Figura 8. Digestión de muestras sólidas y análisis de contenido de Hierro y Cobre	21
Figura 9. Diagrama de flujo para la estandarización de técnicas de análisis.	22
Figura 10. Diseño experimental.....	25
Figura 11. Diagrama para la determinación de ion férrico.....	27
Figura 12. Análisis para la determinación de ion ferroso.....	28
Figura 13. Gráfica de distribución de tamaño de partícula para la fracción +100..	30
Figura 14. Gráfica de distribución de tamaño de partícula para la fracción -100+140.	
Figura 15. Gráfica de distribución de tamaño de partícula para la fracción malla - 140+170.	31
Figura 16. Gráfica de distribución de tamaño de partícula para la fracción -170+200.	32
Figura 17. Representación gráfica de DRX de los minerales presentes en las colas de flotación.....	33
Figura 18. Curva espectral del férrico con una concentración de 9 g/L.....	35
Figura 19. Curva patrón para el ion férrico.....	36
Figura 20. Curva patrón para ion ferroso.	37
Figura 21. Variación de $[Fe^{2+}]$ a diferentes concentraciones de H_2SO_4 . Caldo agotado y 30°C.....	39
Figura 22. Variación de $[Fe^{2+}]$ a diferentes concentraciones de H_2SO_4 . Solución sintética y 30°C.	39

Figura 23. Variación de $[\text{Fe}^{2+}]$ a diferentes temperaturas. Caldo agotado y $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1\text{M}$	42
Figura 24. Variación de $[\text{Fe}^{2+}]$ a diferentes temperaturas. Solución sintética y $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1\text{M}$	43
Figura 25. Variación de $[\text{Fe}^{2+}]$ a diferentes temperaturas. Solución ácida y $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1\text{M}$	44
Figura 26. Cinética de la generación de Fe^{2+} utilizando caldo agotado.	49
Figura 27. Cinética de la generación de Fe^{2+} utilizando solución sintética.....	50
Figura 28. Gráfica de Arrhenius para generación de Fe^{2+} en caldo agotado	51
Figura 29. Gráfica de Arrhenius para generación de Fe^{2+} en solución sintética....	52
Figura 30. Variación de $[\text{Fe}^{3+}]$ a diferentes concentraciones de H_2SO_4 . Caldo agotado y 30°C	57
Figura 31. Variación de $[\text{Fe}^{3+}]$ a diferentes concentraciones de H_2SO_4 . Solución sintética y 30°C	58
Figura 32. Variación de $[\text{Fe}^{3+}]$ a diferentes temperaturas. Caldo agotado y $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1\text{M}$	58
Figura 33. Variación de $[\text{Fe}^{3+}]$ a diferentes temperaturas. Solución sintética y $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1\text{M}$	59
Figura 34. Variación de $[\text{Fe}^{3+}]$ a diferentes temperaturas. Solución ácida y $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1\text{M}$	59

RESUMEN

En la industria metalúrgica del Cobre se generan gran cantidad de desechos, entre los cuales se encuentran las colas de flotación provenientes del proceso de concentración de minerales. Otro desecho importante es la solución agotada del medio de cultivo que se obtiene al final del ciclo de crecimiento de bacterias para biolixiviación. Estos materiales presentan un contenido de hierro que podría ser aprovechado por la misma industria. El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de la concentración de ácido sulfúrico y de la temperatura en la generación de ion ferroso (Fe^{2+}) a partir de la lixiviación de las colas de flotación de minerales de Cobre. Las colas de flotación y el caldo agotado de un biorreactor se obtuvieron de la mina "La Caridad" ubicada en el municipio de Nacoziari de García, Sonora. La experimentación de la lixiviación se realizó en un reactor de tipo batch de 500 mL con un control de temperatura y una agitación mecánica, utilizando una proporción de 25% sólido (colas de flotación) y 75% líquido (solución lixivante). Como solución lixivante se utilizaron: a) el caldo agotado del biorreactor, b) una solución sintética de sulfato férrico y c) una solución de H_2SO_4 1.0M. Primeramente se varió la concentración de ácido sulfúrico a 0.1, 0.5, 1.0 y 2.0M a una temperatura de 30°C. Se observó que en la concentración mayor de ácido sulfúrico (2.0M), se obtiene la mayor generación de Fe^{2+} . Utilizando una concentración de H_2SO_4 1.0M se analizó el efecto de la temperatura a 30, 40, 50 y 60°C. Los resultados mostraron que la generación de Fe^{2+} aumenta proporcionalmente con el aumento de la temperatura. Adicionalmente, la lixiviación de colas de flotación utilizando caldo agotado en medio ácido y temperatura entre 50 y 60°C permite generar soluciones con concentraciones de hasta 3.01 g/L de Fe^{2+} . Los datos experimentales relativos a la cinética de la generación de Fe^{2+} se ajustaron razonablemente con la ecuación de rapidez de reacción que considera como etapa controlante a la difusión a través de la fase sólida. Finalmente, se determinó que la energía de activación para la generación de Fe^{2+} tiene valores de: 28.2 kJ/mol con caldo agotado, 53.5 kJ/mol con solución sintética.

1. INTRODUCCIÓN

El cobre se encuentra en la corteza terrestre principalmente en forma de minerales de cobre, hierro y azufre. Algunos ejemplos de minerales sulfurados son la calcopirita, covelita, bornita, calcocita, entre otros. Las menas típicas de cobre de estos minerales contienen entre 0.5% y 2% de cobre (Davenport y Biswas; 1993).

Los minerales sulfurados de cobre son insolubles en medios ácidos, por lo que para obtener cobre a partir de ellos primeramente se concentran por flotación utilizando después procesos pirometalúrgicos (fundición, conversión y refinación) y finalmente se utiliza un proceso electroquímico (refinación electrolítica) para obtener el cobre catódico como producto metálico final (Schlesinger y col.; 2011).

El producto principal del proceso de flotación es un concentrado del mineral de interés, mientras que el resto de los minerales quedan como residuos en el material que se conoce como colas de flotación el cual presenta un contenido de aproximadamente 3% de Fe y entre 0.05 – 0.06% de Cu.

En la concentradora de la mina “La Caridad” ubicada en Sonora en el municipio de Nacozari de García, se procesan diariamente alrededor 94,500 ton de material de mena, donde se recuperan 1300 Ton de concentrado de Cu y 50 Ton de concentrado de Mo, reportando el resto a las colas de flotación.

En la naturaleza el cobre se encuentra también, aunque en menor escala, en forma de minerales oxidados tales como azurita, malaquita, brochantita, calcantita y cuprita. Tomando en cuenta que los minerales oxidados son fácilmente solubles en medios acuosos, para la obtención de cobre, las menas que contienen estos materiales se procesan utilizando operaciones hidrometalúrgicas como la lixiviación, extracción por solventes y deposición electrolítica.

La lixiviación, consiste en “tratar una sustancia compleja, como un material de mena, con un disolvente adecuado para separar sus partes solubles de las insolubles”, Actualmente la lixiviación es uno de los procesos más usado en la recuperación de minerales. Ésta puede llevarse a cabo mediante diferentes técnicas de operación que, dado el análisis de un proyecto, son seleccionadas tanto por factores técnicos como económicos (Schlesinger y col.; 2011).

Actualmente, una alternativa para el tratamiento de minerales sulfurados es la biolixiviación, el cual es un proceso natural de disolución, con presencia de bacterias que tienen como fin oxidar los minerales sulfurados (Norris y col.; 1988). Como en muchas otras minas, en “La Caridad” se utiliza también la biolixiviación. La eficiencia de este proceso depende fuertemente del tamaño de la población de bacterias por lo cual se requiere de la operación de biorreactores donde se promueva el crecimiento de la misma. En esta operación el ion ferroso es la principal fuente de energía para las bacterias, representando un fuerte impacto en la economía del proceso.

Con base en la información anterior, se plantea la posibilidad de generar ion ferroso a partir del hierro presente en las colas de flotación, con el fin de aprovechar este recurso pasivo para el proceso de biolixiviación amortiguando así el impacto ambiental que generan estos desechos.

En este trabajo se estudió el efecto de la concentración de H_2SO_4 y el efecto de la temperatura sobre la generación de ion ferroso a partir de la lixiviación de hierro presente en las colas de flotación.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Estudiar el efecto de la concentración de H_2SO_4 y la temperatura sobre la lixiviación de las colas de flotación de minerales de Cobre.

2.1.1. Objetivos específicos

1. Caracterización fisicoquímica de las colas de flotación de minerales de cobre.
2. Análisis del Caldo Agotado del Biorreactor.
3. Estandarización de técnicas para la determinación de ferroso, férrico y hierro total en el proceso de lixiviación.
4. Estudiar el efecto de la concentración de H_2SO_4 sobre la lixiviación de las colas de flotación de minerales de cobre utilizando caldo agotado y solución sintética de sulfato Fe^{3+} .
5. Estudiar el efecto de la Temperatura sobre la lixiviación de las colas de flotación de minerales de cobre utilizando caldo agotado, solución sintética de sulfato Fe^{3+} y solución ácida 1M de H_2SO_4 .

3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

3.1. Minería en México

La minería es una de las actividades más importantes para el mundo y para México, no solo en los últimos años, si no durante la última década. Los principales estados productores del sector minero en México son: Sonora (23%), Zacatecas (23%), Chihuahua (14%), Coahuila (11%), San Luis Potosí (6%) y Durango (6%). A nivel mundial México como productor de plata ocupa el segundo lugar, el tercero en producción de Bismuto, el quinto en Plomo, el noveno en producción de Oro y el onceavo en producción de Cobre, siendo Sonora el principal productor de este mineral a nivel nacional (Pro México; febrero 2016).

México ha logrado consolidarse como uno de los países más importantes del ramo de la minería a escala mundial, tanto en los aspectos de producción y valor, como en los montos de inversión de acuerdo con la Cámara Minera de México. Contribuye con el 4 por ciento del Producto Interno Bruto nacional. Durante el mes de julio de 2015, generó 352 mil 666 empleos directos y más de 1.6 millones de empleos indirectos, de acuerdo con el reporte del Instituto Mexicano del Seguro Social (Secretaría de Economía; noviembre 2016).

3.2. Metalurgia extractiva

La metalurgia extractiva es el arte y la ciencia de extraer metales a través de sus minerales por métodos químicos. Actualmente esta se divide en tres sectores: Hidrometalurgia, Pirometalurgia y Electrometalurgia. La hidrometalurgia es la tecnología de extracción de metales por métodos acuosos, la pirometalurgia por métodos térmicos, y la electrometalurgia por métodos electrolíticos (Fathi Habashi; 1999).

3.2.1. Hidrometalurgia

La hidrometalurgia es la rama de la Metalurgia Extractiva que estudia todos los procesos extractivos que ocurren en medios acuosos, que permiten la extracción y

obtención de metales y/o compuestos desde sus minerales o materiales de reciclaje. “Hidro” significa agua e “Hidrometalurgia” es por lo tanto, el arte y la ciencia de métodos acuosos de extracción de metales de sus minerales. Es un tema relativamente reciente cuando se compara con la Pirometalurgia el arte antiguo de la producción de metal. El hombre ha aprendido desde hace miles de años cómo construir hornos y utilizar el fuego para derretir rocas y producir metales, pero el uso de agua y soluciones acuosas para el procesamiento de mineral llegó mucho más tarde (Fathi Habashi; 1999). En general, la hidrometalurgia envuelve dos distinciones:

- Disolución selectiva de los valores metálicos de un mineral, proceso mejor conocido como lixiviación.
- Recuperación selectiva de los valores de metales de la solución, esta operación implica un método de precipitación.

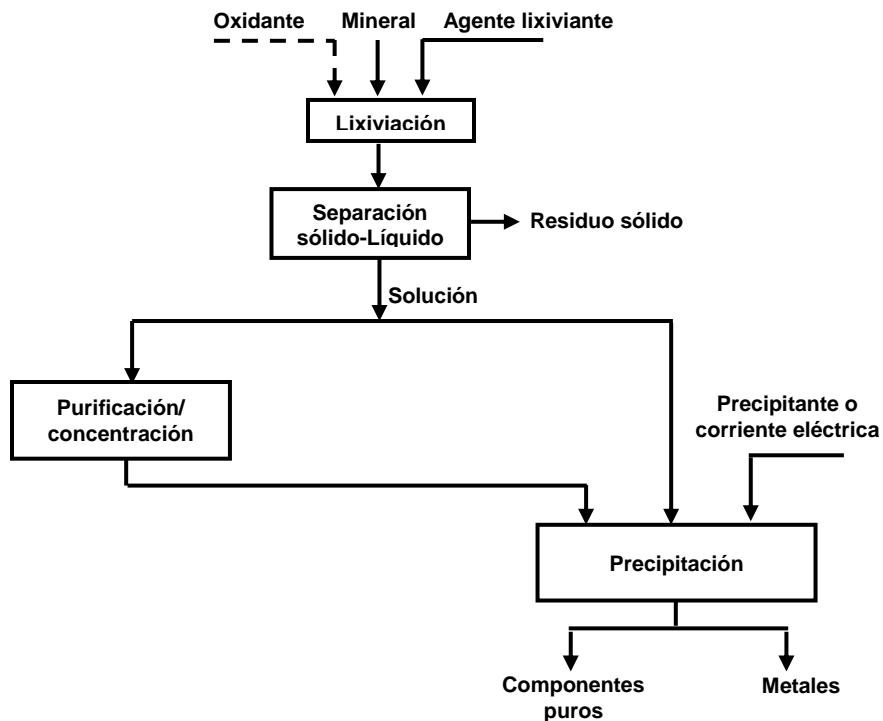


Figura 1. Esquema general de los procesos hidrometalúrgicos

Algunas veces la operación de purificación/concentración se lleva a cabo antes de la precipitación. Estos procedimientos están dirigidos para obtener una solución pura y concentrada a partir de la cual los valores de metal pueden precipitarse eficazmente. Los métodos utilizados son: adsorción sobre carbón activado, adsorción sobre resinas de intercambio iónico y extracción por solventes orgánicos. Estos métodos son comunes en un aspecto, es decir, el mismo esquema de carga, lavado y elución se utiliza en las tres operaciones, en el ciclo. Mientras que los dos primeros materiales (carbón activado y las resinas de intercambio iónico) son sólidos, el tercer material es una fase líquida. Es por eso que a veces se conoce como intercambio iónico en fase líquida (Fathi Habashi; 1999).

El procesamiento hidrometalúrgico puede ser utilizado para los siguientes propósitos:

- Recuperación de sales de sus depósitos.
- Producción de soluciones puras a partir de las cuales se pueden obtener metales de alta pureza por electrolisis.
- Producción de compuestos puros que pueden utilizarse posteriormente para producir metales puros por otros métodos.
- Como método de beneficio químico. En este caso, los componentes indeseables de la materia prima son lixiviados y los sólidos restantes son el producto valioso que tiene que ser procesado adicionalmente.

Las principales ventajas que se atribuyen a los procesos hidrometalúrgicos son:

- Sus procesos tienen un menor impacto ambiental en comparación a otros procesos extractivos.
- Bajos costos de inversión para un tamaño de planta dado, en comparación a otros procesos extractivos.
- Posibilidad de expansión desde una operación pequeña a otra de tamaño mediano, conservando siempre la economía de una operación en gran escala.

- Algunos procesos hidrometalúrgicos permiten un ahorro considerable de combustible, como es el caso de tratar los minerales directamente en sus yacimientos o los que evitan el proceso de molienda. Estos ahorros de energía representan una fracción apreciable del consumo total de un proceso convencional.

3.2.1.1. Lixiviación

La lixiviación es la primera etapa de cualquier proceso hidrometalúrgico. Éste es el término aplicado a la recuperación o disolución química de un metal a partir de un mineral utilizando un disolvente adecuado. En general, la lixiviación se aplica a los minerales que no pueden ser tratados con un beneficio económico equivalente con métodos convencionales más desarrollados a escala comercial como la concentración por flotación o la fusión. La lixiviación es de un tipo o de otro en función de la reacción química que la provoca. Según esto, el ataque químico de un mineral sólo se puede realizar mediante cualquiera de las siguientes acciones: ácido-base, redox y complejante (Ballester y col.; 2014)

La hidrometalurgia ha tenido que desarrollar distintos procedimientos de trabajo que se acoplasen al tipo de mena disponible y a las implicaciones económicas correspondientes. En este sentido, se distinguen dos filosofías generales de trabajo: *lixiviación estática* o por *percolación* y *la lixiviación dinámica* o por *agitación*. Existe también una alternativa para el tratamiento de minerales que es la biolixiviación, el cual es un proceso natural de disolución. A su vez, en cada uno de los casos existen distintas modalidades que se distinguen a continuación (Ballester y col.; 2014):

a) Lixiviación estática o por percolación.

Se caracteriza por no existir un movimiento relativo entre el sólido y la disolución de lixiviación. El sólido permanece estático y la disolución lo atraviesa, es decir percola a su través. Este hecho condiciona toda la práctica de la lixiviación estática. En estos métodos la materia prima inicial suele ser un mineral de baja ley. La lixiviación estática se desarrolla a nivel comercial según tres modalidades distintas: *Lixiviación*

in situ, *lixiviación en montones* o *terrerros* y *lixiviación en estanques*. Que se describen a continuación (Ballester y col.; 2014):

- **Lixiviación *in situ*:**

Mediante este método de lixiviación se solubilizan las especies mineralógicas valiosas existentes en un yacimiento sin necesidad de mover el mineral del lugar donde se encuentra. Para ello, se inyectan las disoluciones lixiviantes directamente sobre la zona mineralizada. Las disoluciones fértiles se recogen en pozos contruidos al efecto y desde aquí se envían a una planta de tratamiento de líquidos para recuperar el metal contenido (Ballester y col.; 2014).

- **Lixiviación en montones**

En esta modalidad de lixiviación, el mineral triturado hasta un tamaño adecuado, e incluso sin triturar, se apila en *montones*, también denominados como *terrerros* o *pilas*, formando un lecho estático a través del cual se hace percollar la disolución lixiviante que se añade al mineral de forma discontinua, alternándose los periodos de riego con los de sequedad. La adición de la disolución lixiviante puede hacerse utilizando aspersores o inundando su superficie (Ballester y col.; 2014).

- **Lixiviación en tanques o por inundación**

Este método se emplea para minerales de ley más elevada, en comparación con el de lixiviación en pilas, se emplea mineral con un tamaño relativamente grueso. Se emplean tanques de concreto, revestidos con plomo (o asfalto) para resistir los agentes ácidos, están equipados con fondos filtrantes para permitir el retiro de la solución rica y agua de lavado. En ocasiones se pretende lograr un flujo de solución en contracorriente, de tal forma que la primera lixiviación de mineral fresco se realiza con solución débil (con poco lixiviante), que gradualmente se ha cargado con minerales parcialmente lixiados, la solución cargada con los valores metálicos se prepara para su posterior precipitación (Ballester y col.; 2014).

b) Lixiviación dinámica o por agitación.

A diferencia de lo que ocurre con la lixiviación estática, en la lixiviación con agitación el mineral y la disolución de ataque están en movimiento relativo. Si se considera, por ejemplo, el tamaño de partícula, es obvio que éste debe ser pequeño para facilitar la suspensión de la pulpa en el tanque de agitación en condiciones razonables de trabajo. La lixiviación dinámica o por agitación, de manera general, puede realizarse de forma discontinua o en reactores con flujo continuo. Normalmente, la primera situación se prefiere para procesos que tratan materias primas de valor alto que se atacan en pequeños tonelajes, mientras la segunda es preferible para operaciones a gran escala que manejan importantes cantidades de materiales y en donde la automatización es fundamental (Ballester y col.; 2014).

c) Lixiviación bacteriana

La lixiviación bacteriana está provocada por la catálisis que ciertos microorganismos ejercen durante la disolución de determinadas menas minerales. Efectivamente, el microorganismo utiliza el mineral como combustible tomando electrones para sus propios propósitos de pervivencia. Por tanto, la biolixiviación, también denominada lixiviación bacteriana, se entenderá como el ataque y la solubilización de un mineral mediante de la acción directa o indirecta de distintos microorganismos.

La biolixiviación ha sido y es practicada a escala industrial e forma de lixiviación, *in situ* o en montones, sobre minerales sulfurados de cobre pobres (como mucho con un 0.5% de metal) u sobre minerales o estériles de uranio.

La biolixiviación de concentrados de minerales en un reactor agitado no ha sido practicada a escala industrial hasta hace muy pocos años. Ya se ha comentado que se ha aplicado a minerales refractarios de oro considerándose a esta nueva posibilidad de la biolixiviación como un proceso no clásico dentro de las utilidades de los microorganismos para oxidar minerales.

Sin embargo, la biolixiviación en reactores agitados ha sido ensayada a escala laboratorio o piloto en muchas ocasiones, siendo en algunos casos interesante desde el punto de vista económico. En el caso del concreto del cobre, la

biolixiviación de los concentrados todavía no ha podido ser competitiva con los procesos convencionales, debido sobre todo, a su lenta cinética.

3.3. Concentración de minerales

La concentración de minerales comprende un conjunto de procesos los cuales tienen por objetivo enriquecer las especies mineralógicas económicamente útiles de un mineral, mediante la eliminación de los componentes estériles, o ganga, y separarlas entre sí, si se presentan en asociación, utilizando para ello sus propiedades físicas o químicas características de los minerales. Las especies enriquecidas por dichos medios. Los medios físicos constituyen los concentrados, que son a su vez materia prima de los procesos químicos en que se producirán los elementos útiles (normalmente metales, pero también materiales no metálicos en forma pura (Pequeña Ruiz, D.J; 2015).

La Tabla I muestra los diferentes métodos de concentración que suelen utilizarse industrialmente y las propiedades que se emplean para separar el mineral que utiliza cada uno de ellos (Bustamante y colaboradores; 2008).

Tabla I. Métodos de concentración de minerales

Nombre del método	Propiedades que emplea para su separación
Concentración gravitacional	Diferencia en velocidad de sedimentación
Concentración magnética	Susceptibilidad magnética
Concentración eléctrica	Conductividad eléctrica
Flotación espumante	Hidrofobicidad y/o hidrofiliidad del mineral
Floculación selectiva	Adsorción específica de un polímero y formación de floculo
Coagulación selectiva	Adsorción específica de iones inorgánicos y formación de coagulo

3.3.1. Flotación de minerales

La flotación es un proceso fisicoquímico que consta de tres fases sólido-líquido-gaseoso, tiene por objetivo la separación de especies minerales la adhesión selectiva de partículas minerales a burbujas de aire. Los principios básicos en los que se fundamenta el proceso de flotación son la hidrofobicidad del mineral que permite la adherencia de las partículas sólidas a las burbujas de aire y la formación de una de una espuma estable sobre la superficie del agua que permite mantener las partículas sobre la superficie. Las partículas minerales hidrofóbicas tienen la capacidad de adherirse a la burbuja, en tanto que las hidrofílicas, como la ganga, no se adhieren. La superficie hidrofóbica presenta afinidad por la fase gaseosa y repele la fase líquida, mientras que la superficie hidrofílica tiene afinidad por la fase líquida (Bustamante y colaboradores; 2008).

Para llevar a cabo el proceso de flotación se deben considerar diversos parámetros, el primero de ellos es que, en su mayoría, los minerales no poseen la capacidad de flotar de forma natural por lo cual se debe inducir la hidrofobicidad por medio de reactivos “colectores”. También deben utilizarse reactivos como: espumantes, activadores, depresores, reguladores de pH y coagulantes (Bustamante y colaboradores; 2008).

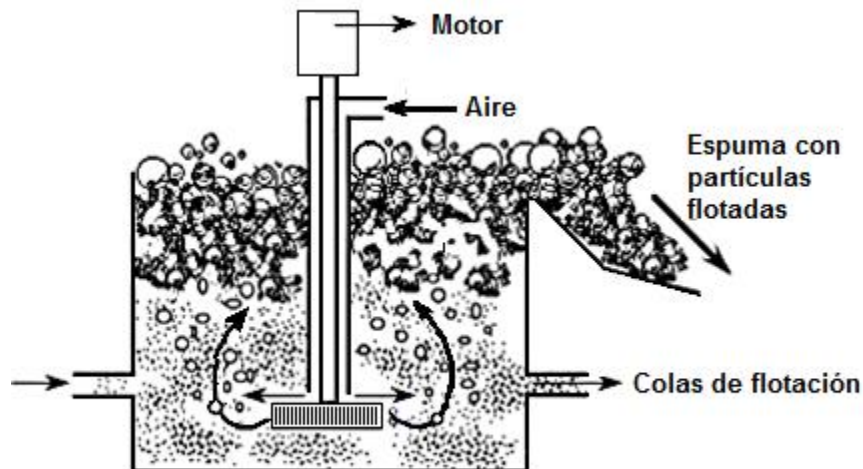


Figura 2. Esquema de la operación de flotación.

3.3.2. Colas de flotación

Las colas de flotación constituyen una importante fuente de metales, potencialmente extraíbles. En el caso del cobre este material tiene características granulométricas muy finas y con una conductividad hidráulica natural muy baja, lo que dificulta la circulación del ácido y de las soluciones lixiviadas. Entre sus principales propiedades físicas están:

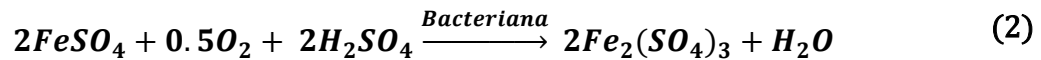
- Densidad entre 1,500 y 2,000 kg/m³
- Densidad de partículas entre 2,600 y 2,900 kg/m³
- Porosidad entre 43 y 53% v/v
- Permeabilidad entre 0.1 y 0.3 x10⁻¹³ m²
- Humedad entre 15 y 25% p/p

Estos materiales tienen leyes de cobre que varían entre 0.05 y 0.3% p/p, del cual se logra extraer, mediante lixiviación ácida, entre un 30 y 80%, con un consumo de ácido de entre 15 y 50 kg/Ton de material (Herrera, C.A. y col; 2003).

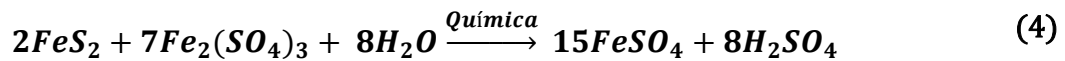
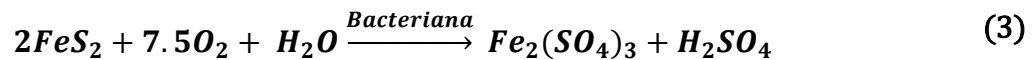
3.4. Recuperación de Cobre y Hierro a partir de las colas de flotación

Una de las investigaciones realizadas sobre la posibilidad de recuperar Cobre y Hierro por medio de lixiviación a partir de los desechos de flotación, fue desarrollada en la mina de Cobre Bor. En ese trabajo se estudió la lixiviación de desechos de flotación con ácido sulfúrico en ausencia y en presencia de oxidantes. Los resultados obtenidos sobre la recuperación de cobre y hierro fueron 60% a 70% y 2% a 3%, respectivamente. La intención era determinar la cinética de disolución del cobre y el hierro de colas de flotación, para promover la utilización de éstas. Esto es necesario porque con el tiempo, la oxidación de la pirita y los sulfuros acompañantes crean grandes problemas ecológicos ya que la lixiviación espontánea de la pirita puede durar decenas, hasta cientos de años (Antonijevic y col.; 2008).

La oxidación de la pirita de colas de flotación como un resultado de la erosión puede ser representada por las siguientes reacciones:



Suma de las reacciones (1) y (2):



En las reacciones anteriores se describen cómo se genera y se mantiene la acidez en vertederos de residuos como resultado de la oxidación de pirita a través de un proceso bacterioquímico (Antonijevic y col.; 2008).

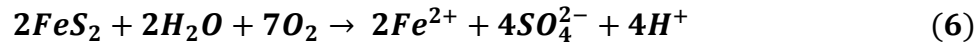
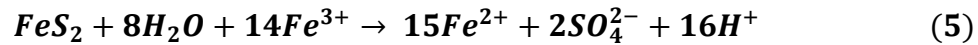
La ecuación (3) muestra los resultados de la oxidación de pirita en la formación de ácido sulfúrico, de hierro (III) y el calor, ya que la reacción es exotérmica. Además, el hierro (III) puede oxidar otros minerales de sulfuro que liberan metales pesados que se mantienen en la solución por el medio ácido (Antonijevic y col.; 2008).

3.5. Oxidación de pirita con ion férrico y oxígeno disuelto

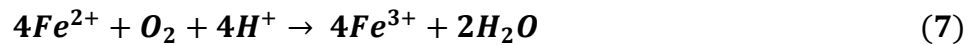
La pirita (FeS_2) es el mineral de sulfuro más común. Se encuentra en las rocas magmáticas, ígneas, sedimentarias y depósitos hidrotermales. Sin embargo, en la mayoría de los casos se trata de un mineral de ganga en los procesos metalúrgicos. La pirita es un componente de las colas de flotación de minerales de cobre. La oxidación de la pirita es causante del drenaje ácido de las minas por lo que este es un problema ambiental de gran preocupación (Crundwell y Holmes; 1999).

El mecanismo de formación de drenaje ácido de las minas es la combinación de dos reacciones: La oxidación de la pirita por ion férrico y oxígeno y la oxidación de iones ferrosos por oxígeno (Crundwell y Holmes; 1999).

La pirita se disuelve por las siguientes reacciones:



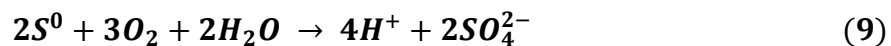
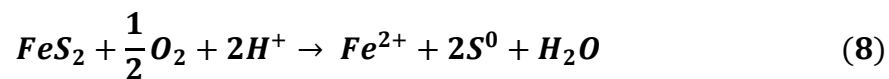
El producto de estas reacciones, los iones ferrosos, es oxidado por el oxígeno en la siguiente reacción (Singer y Stumm; 1970):



Por lo tanto, los iones ferroso y férrico se ciclan entre la reacción de oxidación de pirita (5) y la reacción de oxidación de iones ferrosos (7). La reacción global genera ácido, que resulta en el daño ambiental (Crundwell y Holmes; 1999).

3.6. Mecanismo de oxidación química de la pirita.

Las reacciones (1) y (6) de las secciones anteriores, representan la reacción global de oxidación química de pirita con oxígeno, la cual puede considerarse en términos de las siguientes reacciones parciales:



Las cuales pueden ser catalizadas por microorganismos acidofílicos capaces de oxidar a los compuestos de azufre (Santos Sobral y col.; 2011).

4. MATERIALES Y MÉTODOS

En la Figura 3 se presenta un esquema donde se explica de forma general de las actividades realizadas durante este trabajo.

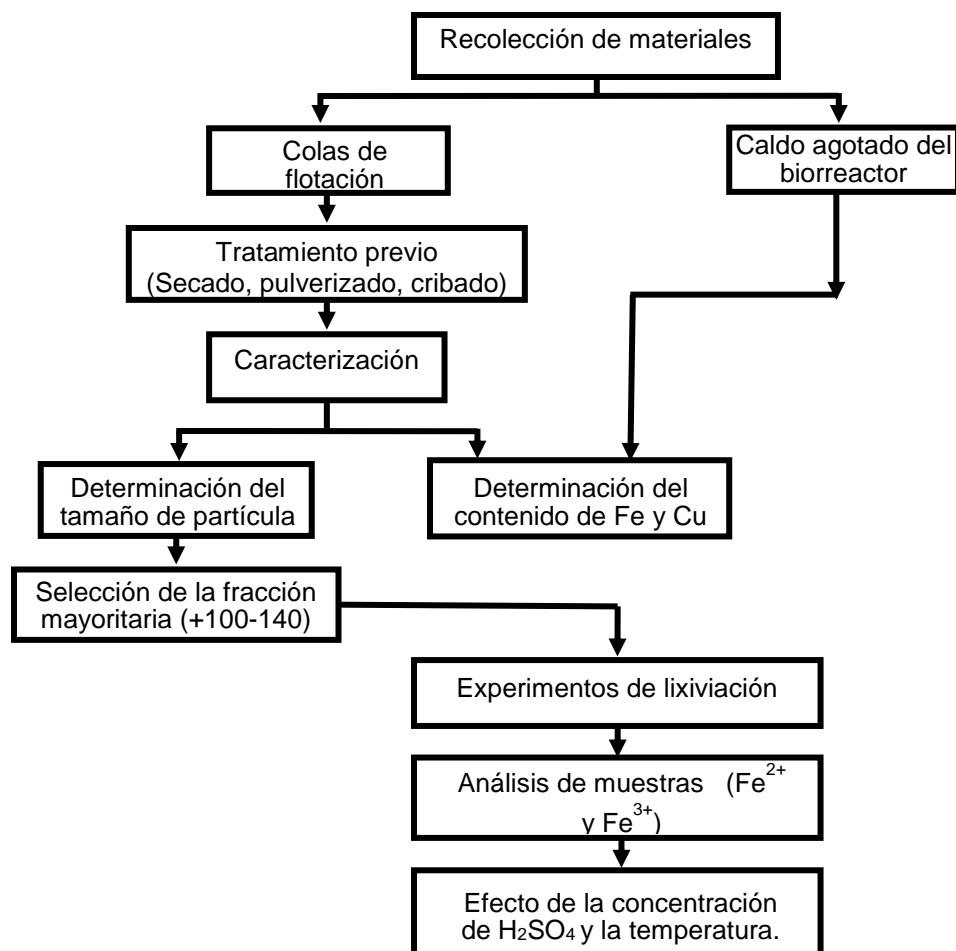


Figura 3. Esquema general de actividades.

Los materiales que se utilizaron en este proyecto de tesis se obtuvieron de la mina “La Caridad”, ubicada en Nacoziari de García, Sonora. Se utilizaron dos tipos de materiales: colas de flotación que fueron extraídas del proceso de flotación ubicado en la planta Concentradora y el caldo agotado que fue extraído del biorreactor de 300 m³ de planta de extracción por solventes y deposición electrolítica (ESDE). Éste último fue utilizado tal cual venía de la planta para llevar a cabo las corridas experimentales.

Las muestras, tanto de colas de flotación como de caldo agotado de biorreactor, fueron transportadas en cubetas con una capacidad de 20 litros selladas herméticamente, desde Nacozari a Hermosillo (Figura 4); se almacenaron en el laboratorio de biotecnología a temperatura ambiente.

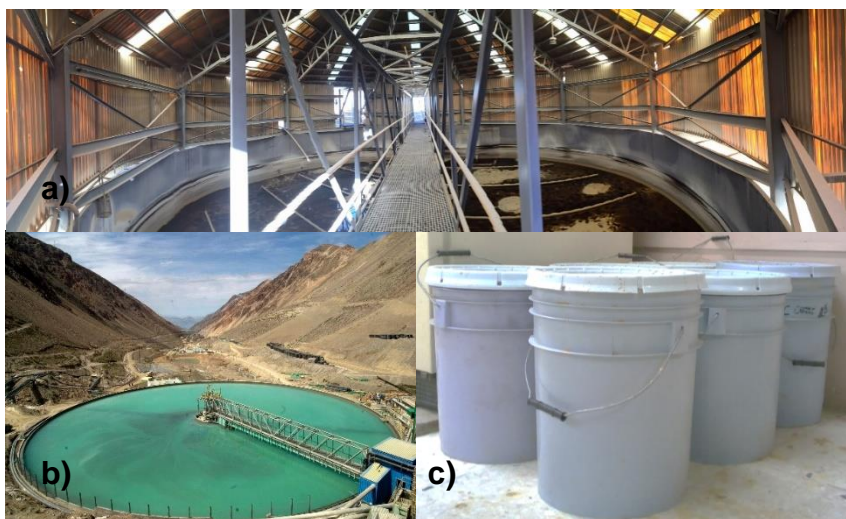


Figura 4. Recolección de materiales para la experimentación.

- a) biorreactor de 300 m³ de planta ESDE; b) sedimentadores de planta concentradora;
c) cubetas para traslado y almacenamiento de muestras

Antes de utilizar dichas muestras, se les tuvieron que realizar tratamientos previos y análisis fisicoquímicos. Con el fin de estudiar el comportamiento del ion ferroso y férrico de las colas de flotación.

4.1. Caracterización fisicoquímica de las colas de flotación

El material de colas de flotación provenientes de la mina contenía alto porcentaje de humedad. Por lo que, para poder utilizarlas fue necesario secarlas en lotes de 7 kilogramos a una temperatura de 90°C durante 24 horas, hasta eliminar la humedad. Posteriormente, el mineral seco se llevó a un pulverizador de anillos. Después se clasificó el tamaño de partículas en el equipo “Ro-tap” con mallas de +100, 140, 170, 200, 270, 400 y un último contenedor para mallas mayor a 400 micras, el proceso de cribado se llevó a cabo durante 5 minutos. Se determinó el peso de

material en cada fracción para conocer la distribución de tamaño del mineral de colas de flotación secas.



Figura 5. a) Secador de convección, b) Pulverizador de anillos y c) Ro-tap (cribado)

4.1.1. Tamaño de partículas en las colas de flotación

Para la caracterización del tamaño de partícula se utilizó el equipo Coulter el cual es utilizado para conocer el tamaño correspondiente en micras del mineral contenido en cada malla (Figura 6), donde se analizaron las fracciones obtenidas de las mallas +100, 140, 170 y 200, ya que son las que encontraban en mayor cantidad. El análisis consistió inicialmente, en homogenizar las muestras de cada malla por el método de tapeo, después para disgregar las partículas se tomó una pequeña fracción del material, que se agregó en un vaso de precipitado con 30 mL de agua para someterlo a un baño ultrasónico durante 5 minutos, posteriormente se colocó aproximadamente 1 mL de esta muestra en el equipo Coulter, el cual proporcionó el tamaño promedio de partícula (micras) de cada una de las mallas.

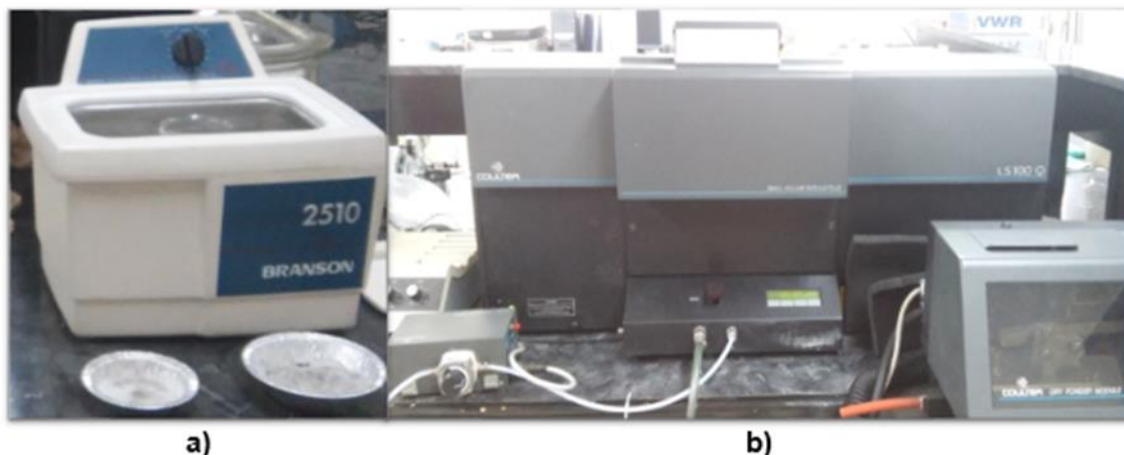


Figura 6. Determinación de tamaño de partícula, a) Sonicador y b) Coulter.

5.1.1.1. Difracción de rayos X en polvos para la determinación de minerales presentes en las colas de flotación.

La Difracción de Rayos-X (DRX) de muestras en polvo se trata de una técnica de caracterización básica de todo tipo de material con estructura cristalina (no amorfo): metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas, semiconductores e incluso fluidos. Esta técnica no es destructiva, lo que permite la recuperación del material estudiado sin ningún tipo de deterioro.

Para este estudio se utilizó un difractómetro de rayos X, marca Bruker, modelo D8advance ubicado en el Laboratorio de Geoquímica del Departamento de Geología de la Universidad de Sonora. El DRX cuenta con tubo de descarga para rayos X de cobre (radiación de $K\alpha_{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito. Se tomó una muestra de la fracción mayoritaria (+100-140) la cual fue analizada bajo condiciones experimentales de una velocidad de barrido 2° por minuto en 2θ .



Figura 7. a) Colas de flotación (+100-140) b) Difractómetro de Rayos X para polvos.

4.1.2. Determinación de Hierro y Cobre por Absorción Atómica

Para la determinación de Cu y Fe Total, se utilizó la técnica de análisis por absorción atómica, ya que el empleo de la espectrofotometría de absorción atómica (EAA) es un método analítico de elección para el análisis de trazas de metales pesados. Para llevar a cabo esta técnica se hicieron tratamientos previos: en el caso de los líquidos se filtraron y realizaron diluciones para que éstas ajustaran a la curva estándar en la matriz correspondiente (aproximadamente en 20 ppm) y para los sólidos se realizó una digestión (Figura 8).

Al tener especificado el tamaño de partícula utilizado durante las corridas experimentales (+100-140), se realizaron dichas pruebas para determinar el porcentaje de Cobre y Hierro presentes en las colas de flotación y en el caldo agotado. El proceso de digestión consistió en secar previamente las muestras durante 24 h a una temperatura de $75 \pm 2^\circ\text{C}$, en seguida se pulverizó en un mortero. Teniendo el material seco y pulverizado se pesaron 0.5 g del material y se colocaron en un vaso de precipitado de 250 mL, al cual se añadieron 30 mL de una solución

compuesta de HCl y HNO₃ en una relación 1:3 v/v (agua regia). El vaso se colocó sobre una parrilla de calentamiento, permitiendo la digestión y evaporación hasta obtener un volumen aproximado de 1 mL. El vaso se retiró de la parrilla para que alcanzara la temperatura ambiente y después se agregaron 20 mL de HCl, se calentó nuevamente hasta disminuir su volumen en un 50%. Posteriormente se añadieron 50 mL de agua deionizada y se esperó a que se redujera su temperatura; por último, la muestra fue aforada a 100 mL.



Figura 8. Digestión de muestras sólidas y análisis de contenido de Hierro y Cobre

Las muestras digeridas fueron analizadas en un equipo de espectrofotometría de absorción atómica (AAnalyst 400), en el Laboratorio de Metrología del Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, para cuantificar el contenido de Hierro y Cobre se utilizó una curva de calibración de estándares para cada uno de ellos.

4.2. Estandarización de la técnica para la determinación de ion férrico y ferroso

La Figura 9 muestra el diagrama de actividades para la estandarización de técnicas de determinación de ion Férrico y ion Ferroso (Tesis María José y Angélica; 2017)

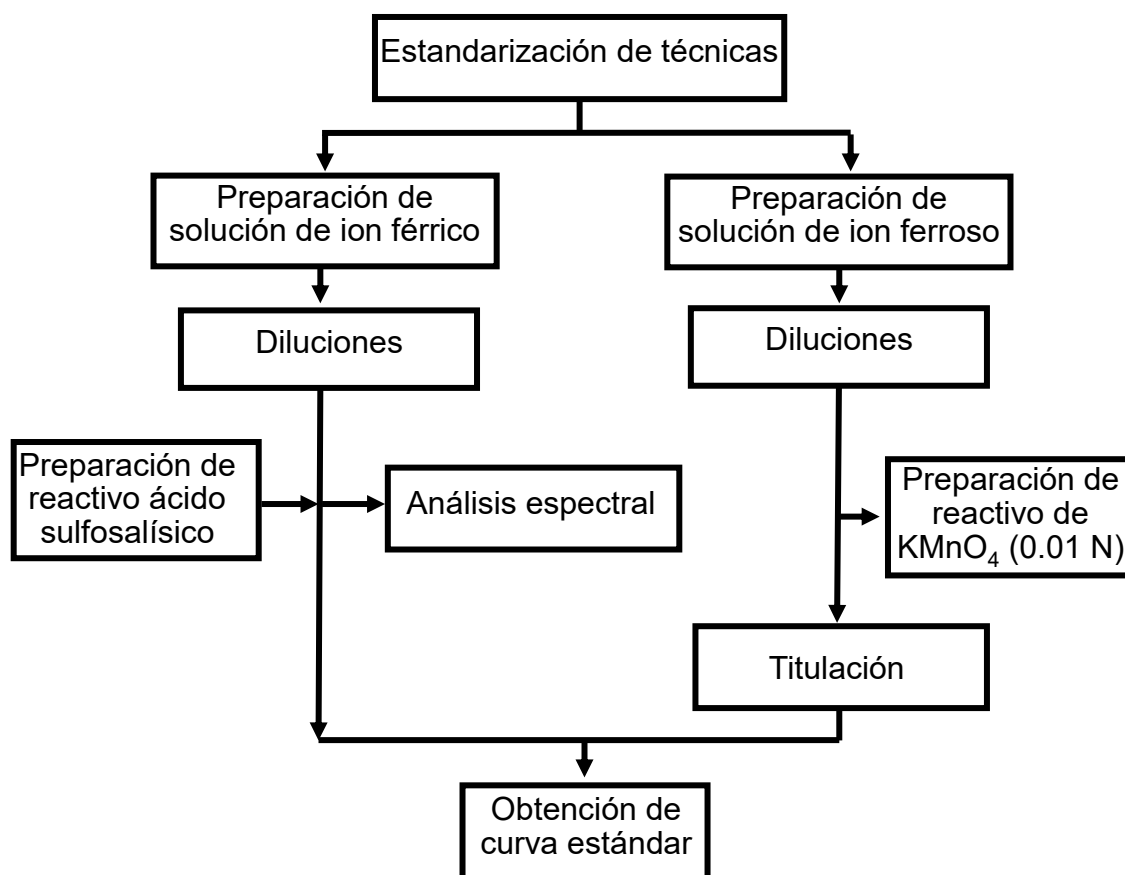


Figura 9. Diagrama de flujo para la estandarización de técnicas de análisis.

4.2.1. Ion férrico

Para estandarizar esta técnica se basó en trabajos previamente publicados Karamanev, y col., 2002.

El método se basa en la medición colorimétrica utilizando 5-sulfosalicílico como indicador; ya que éste forma un complejo de color rojo con cloruro férrico en agua

adoptada de trabajos previos donde también se analizó el ion férrico (Villanueva López y Medina Castro; 2017).

El primer paso fue encontrar la longitud de onda de absorbancia óptica máxima, realizando un barrido espectral. La máxima absorción del complejo colorido fue a la longitud de 520 nm. Posteriormente, se prepararon varias muestras a diferentes diluciones, estas fueron elaboradas a partir de un stock con una concentración de 9 g/L de ion férrico, se preparó una curva estándar en un rango de concentraciones correspondiente para cada disolución, que va desde la concentración mínima 0.1 g/L hasta la máxima concentración 9 g/L, aforando cada una a 10 mL. Se determinó la absorbancia a cada una de ellas, y con dichos resultados se construyó una gráfica de concentración contra absorbancia para obtener una curva patrón de ion férrico.

El procedimiento estandarizado de la técnica fue la siguiente:

A cada dilución con diferente concentración, se le extrajo 1 mL de muestra, que se colocó en su correspondiente tubo de ensaye, después se añadieron 2 mL de agua respectivamente, llevando las muestras a una dilución 1:3 v/v. Cada tubo fue agitado en el vórtex para homogeneizar la muestra, por consiguiente, se tomó 0.1 mL de cada tubo con una micropipeta (100 micro litros), y se colocaron en una nueva serie de tubos donde se agregaron 3 mL de solución de ácido sulfosalicílico (ASS) al 10% y se agitó nuevamente. La intensidad de la coloración rojiza varió de acuerdo a la concentración del ion férrico, se midió la absorbancia a 520 nm, cada solución se colocó en una celda para su análisis en el espectrofotómetro, previamente calibrado con un blanco con reactivo. El blanco utilizado se preparó de manera similar, la diferencia fue que se utilizó agua destilada en lugar de una solución con férrico; debido a que el agua destilada no contiene férrico no mostró coloración en la solución.

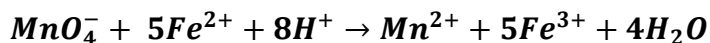
Todo el material utilizado en este procedimiento fue desmineralizado; es decir, que se sometió a un baño con ácido clorhídrico (1:3) alrededor de 24 horas para su purificación total, ya que el ASS es altamente susceptible a la presencia de férrico, por más mínima que sea la cantidad de este ion.

4.2.2. Ion ferroso

Esta técnica fue adoptada de trabajos realizados anteriormente, donde analizaron el ion ferroso con microorganismos lixiviantes (Zepeda Núñez, 2016).

La determinación del sustrato ferroso durante el crecimiento de un microorganismo es una forma indirecta de medir su crecimiento, ya que al disminuir la concentración del sustrato nos indica que el microorganismo lo está metabolizando, a su vez podemos medir la aparición de productos.

En el caso de este trabajo, la muestra no presenta propiedades ácido-base, pero sí de oxidación, de manera que, es posible determinar su concentración mediante una valoración con un oxidante fuerte. El permanganato de potasio es un reactivo muy utilizado para este fin, ya que tiene la ventaja de que las soluciones poseen una coloración muy intensa, mientras la forma que adopta al reducirse en medio ácido, el Mn^{2+} , es prácticamente incoloro, esta propiedad permite detectar el punto final de la reacción sin necesidad de agregar un indicador visual.



Para la estandarización de esta técnica, se consideraron diferentes concentraciones del ion ferroso (desde 0.2 a 8 g/L), se tomó 1 mL de cada una de éstas y se depositó en un matraz de 250 mL, agregándose también 10 mL de una solución de $H_2SO_4:H_2O$ (1:1 v/v) y se aforó a 100 mL con agua deionizada. Posteriormente las soluciones fueron valoradas con $KMnO_4$ (0.01 N) hasta obtener una ligera coloración rosada. Con los resultados obtenidos, tanto experimental como teóricamente, se obtuvo una correlación de los datos por medio del ajuste de una recta.

4.3. Diseño experimental

La experimentación de lixiviación de las colas de flotación, se realizó en un reactor con capacidad de 500 ml (Figura 9), con chaqueta para control de temperatura y agitación mecánica a 600 rpm. La proporción sólido-líquido que se estableció para todas las corridas experimentales fue 25% colas de flotación y 75% de solución lixivante. Se utilizaron dos agitadores, uno de aspa marina y otro tipo turbina Rushton, además se empleó una mampara para favorecer el correcto mezclado.



Figura 10. Diseño experimental

Para llevar a cabo el análisis en las muestras de lixiviación de colas de flotación de minerales de Cobre, se monitoreó el cambio de Fe^{2+} , Fe^{3+} , pH y Temperatura en el reactor durante un período determinado de tiempo (5 horas).

Inicialmente se toma una muestra antes de agregar las colas de flotación al medio líquido y otra al momento de poner en contacto ambas fases. El volumen de cada muestra extraída del reactor es de 3-5 ml aproximadamente, éstas se toman por un período de 5 horas cada 10 minutos, la primera media hora (4 muestras), y posteriormente cada 30 minutos (10 muestras). El análisis experimental duró 5

horas, porque se encontró que después de este tiempo se detectó la intervención de los microorganismos en el proceso de lixiviación (Villanueva y Medina; 2017).

La experimentación comprendió de dieciséis tratamientos utilizando en todos ellos las colas de flotación bajo diferentes condiciones como se muestra en la Tabla II.

Tabla II. Condiciones de las corridas experimentales

Corridas experimentales	Líquido	Concentración de H₂SO₄ (molar)	Temperatura (°C)
1- 4	caldo agotado	0.1, 0.5, 1, 2	30
5-7	caldo agotado	1	30, 40, 50, 60
8-11	solución sintética de fe ³⁺	0.1, 0.5, 1, 2	30
12-13	solución sintética de fe ³⁺	1	30, 50, 60
14-16	agua destilada	1	30, 50, 60

4.4. Análisis de muestras

Las muestras extraídas en base al diseño experimental fueron analizadas para conocer principalmente los cambios en la concentración de ion férrico e ion ferroso en cada experimentación. Las muestras se dejaron reposar durante 1 minuto para lograr separar las fases sólido-líquido. Posteriormente se tomaron 2 mL en un tubo Eppendorf de la muestra en fase líquida el cual se colocó en una microcentrifuga Eppendorf modelo 5418 R, se centrifugó a 14 000 rpm durante 10 min a 25 °C, para después ser analizadas por las técnicas ya mencionadas.

4.5. Procedimiento para el análisis de ion férrico

El método se basa en la medición colorimétrica del complejo férrico-sulfosalicilato. A 1 mL del sobrenadante de la muestra centrifugada se le agregaron 2 mL de agua para ser diluida, posteriormente se agitó con el vórtex para su homogeneización (en el caso de las corridas experimentales con caldo agotado se agregaron 9 mL de agua ya que este presentaba una concentración muy alta de ion férrico por lo que no se ajustaba la curva estándar ya establecida). De esta dilución se extrajeron 0.1 mL (100 microlitros), depositándolos en un tubo de ensaye limpio desmineralizado, al cual se le agregaron 3 mL de solución de ácido sulfosalicílico al 10% (ASS). La solución se tornó rojo intenso inmediatamente. Esta solución se colocó en la celda del espectrofotómetro previamente calibrado con un blanco con reactivo y se leyó la absorbancia a una longitud de onda de 520 nm (Figura 11). La concentración de Fe^{3+} (g/L) se calcula con la curva patrón que se obtuvo en la estandarización del método.



Figura 11. Diagrama para la determinación de ion férrico.

4.5.1. Procedimiento para el análisis del ion ferroso

En un matraz de 250 mL, se coloca 1 mL de muestra y 5 mL de H₂SO₄ (1:1 v/v), posteriormente se le añadió agua hasta aforarlo a 100 mL. La mezcla se tituló con KMnO₄, 0.01 N y se registró el volumen gastado en la titulación (Figura 12). El gasto del volumen nos ayudó a determinar la concentración de ion ferroso en g/L con la siguiente fórmula:

$$[\text{Fe}^{2+}]_{(\text{g/L})} = \frac{(\text{mL de KMnO}_4 \text{ de la muestra} - \text{mL de KMnO}_4 \text{ del blanco})(\text{RE Fe})(V_T)(N \text{ KMnO}_4)}{V \text{ muestra}}$$

Dónde:

ml de KMnO₄ de Blanco= 0.01 ml

RE Fe = 0.0558 gr

V_T= 100 ml

N KMnO₄= 0.00967 N

V_{muestra}= 1 ml



Figura 12. Análisis para la determinación de ion ferroso.

5. RESULTADOS

En esta sección se presentarán los resultados relativos a: 1) la caracterización fisicoquímica de las colas de flotación utilizada en este trabajo, 2) estandarización de la técnica para análisis de ion ferroso y ion férrico, 3) generación de ion ferroso a partir de la lixiviación de colas de flotación.

5.1. Caracterización fisicoquímica de las colas de flotación

La caracterización fisicoquímica de las colas de flotación se llevó a cabo mediante: a) separación en equipo Ro-Tap, de las fracciones correspondientes a diferentes tamaños de partícula, b) análisis de tamaño de partícula en equipo Coulter, c) análisis de difracción de rayos X y d) análisis químico elemental de Cu y Fe. Este último análisis se aplicó también al caldo agotado que se utilizó en la lixiviación de las colas de flotación.

5.1.1. Separación de fracciones en equipo Ro-Tap

Para la separación de fracciones en el equipo Ro-Tap se utilizaron las muestras de las colas de flotación, previamente secas. Éstas fueron cribadas durante 5 minutos por el equipo, el cual las clasificó en fracciones de 100, 140, 170, 200, 270, 400 y mayor a 400 micras, el proceso de cribado se llevó a cabo durante 5 minutos. Se determinó el peso de material en cada fracción para conocer la distribución de tamaño del mineral de colas de flotación, los cuales se describen en la Tabla III.

Tabla III. Peso de cada fracción en las colas de flotación.

Fracción	Micras	Peso (kg)
+100	149	4.803
-100+140	106	8.983
-140+170	88	4.995
-170+200	74	1.683
-200+270	53	0.237
-270+400	36	0.171

5.1.2. Análisis de tamaño de partícula en Coulter

Para la realización de este análisis se basó en la separación de cada fracción por el equipo Ro-Tap, donde se obtuvieron en mayor proporción de peso las fracciones de +100, -100+140, -140+170, -170+200, éstas fueron posteriormente analizadas por el equipo Coulter. Éste ayudó a verificar el tamaño de partícula presente en cada fracción analizada. En las Figuras 13-16 se muestran las gráficas, donde las curvas de color azul, son modelos análogos a la curva de distribución normal o Gaussiana y las curvas de color naranja representan el porcentaje acumulativo en volumen.

En el análisis de las muestras arrojadas por el equipo, se observaron variaciones en el tamaño de partícula, donde se encontró que el rango de las partículas se encuentra a partir de 0.385 a 948 μm .

En la Tabla IV se presenta un resumen de los datos estadísticos correspondientes a las diferentes fracciones de tamaño de las colas de flotación. Se pueden observar valores mayores a 100 en el coeficiente de variación. Estos valores elevados se pueden atribuir a la presencia de partículas pequeñas, las cuales se adhieren a la superficie de las partículas de mayor tamaño presentando cierto grado de aglomeración que incide en los resultados del análisis.

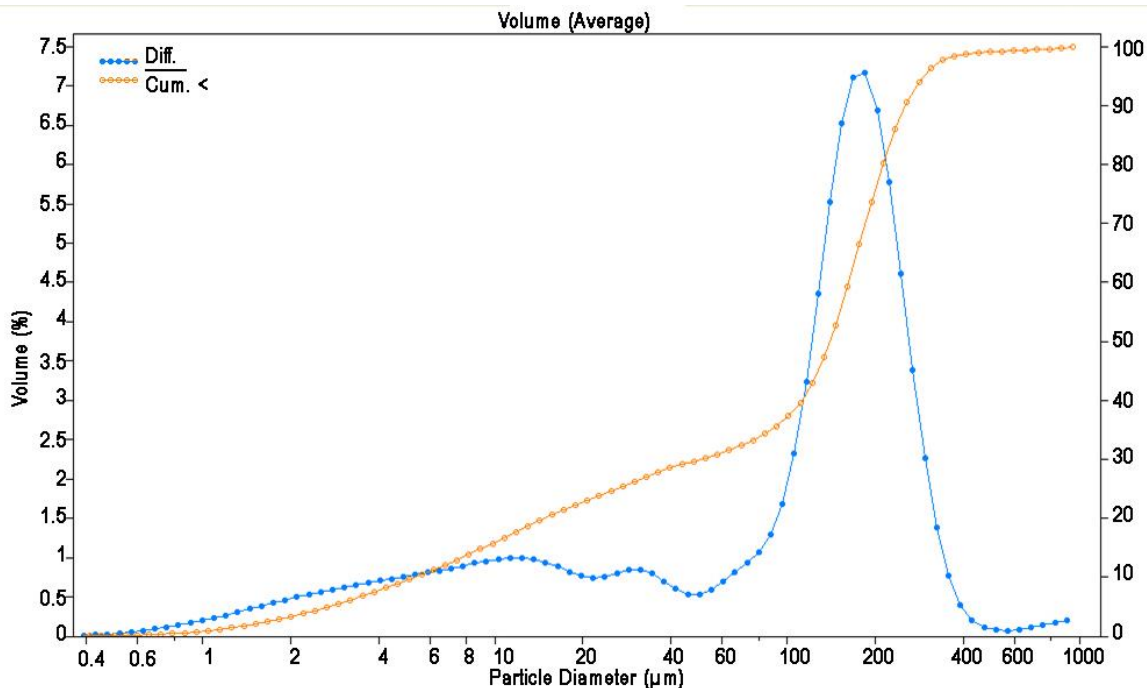


Figura 13. Gráfica de distribución de tamaño de partícula para la fracción +100.

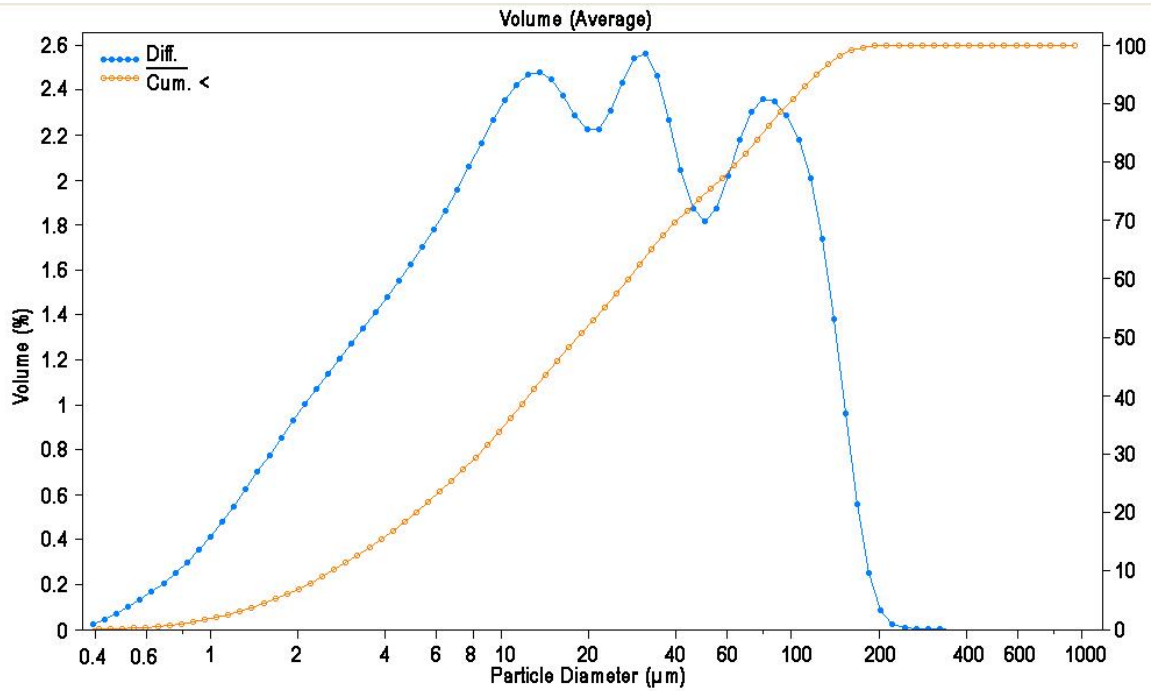
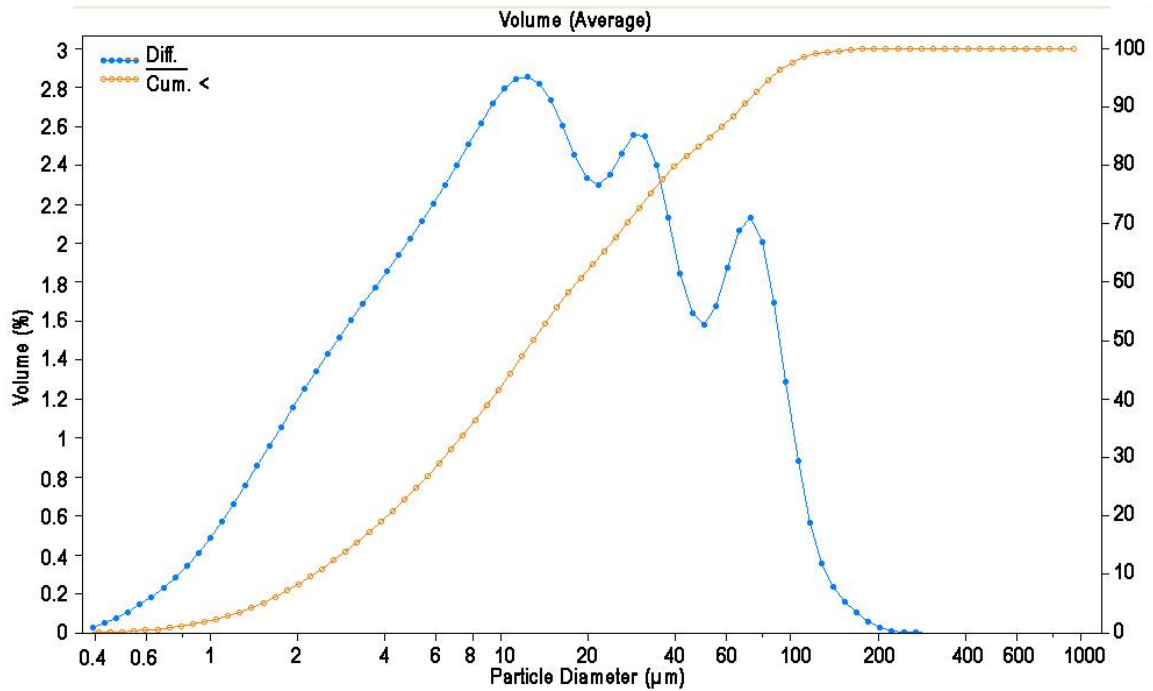


Figura 14. Gráfica de distribución de tamaño de partícula para la fracción -100+140. Figura



15. Gráfica de distribución de tamaño de partícula para la fracción malla -140+170.

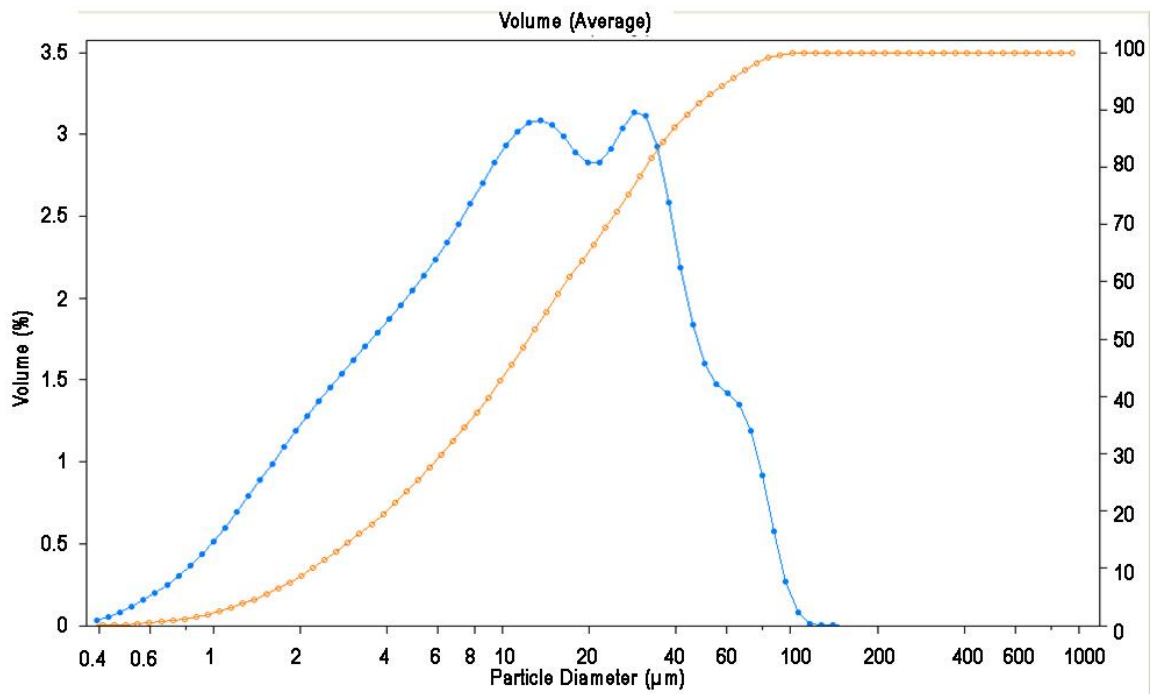


Figura 16. Gráfica de distribución de tamaño de partícula para la fracción -170+200.

Tabla IV. Datos estadísticos en distribución de tamaño de partícula de colas de flotación.

Malla	Media (µm)	Mediana (µm)	Moda (µm)	D.E. (µm)	C.V. (%)
+100	134.7	140.2	185.3	111.1	82.5
-100 +140	35.33	18.36	31.50	39.53	112
-140 + 170	24.49	12.94	12.40	28.23	115
-170 + 200	19.0	12.35	28.69	18.96	99.8

*D.E. Desviación estándar; C.V. coeficiente de variación.

En la Tabla V se presenta un resumen de los datos de distribución de tamaño de las diferentes fracciones. Se puede observar que en la fracción que se obtuvo en mayor proporción (-100+140), el 90% de las partículas se encuentran en un tamaño igual o menor a 97.93 µm. Estas determinaciones experimentales de tamaño de partícula de la fracción mayoritaria son los que más se aproximan con el

correspondiente tamaño nominal de dicha fracción. Por estas razones esta es la fracción que se utilizó en la experimentación relativa a la lixiviación de colas de flotación.

Tabla V. Distribución de tamaño de partícula (μm) de colas de flotación para cada fracción.
Fracción de Tamaño

	+100	-100+140	-140+170	-170+200
P_{90} (μm)	253.7	97.93	68.17	45.36

P_{90} : El 90% de las partículas tienen un tamaño igual o menor al reportado.

5.1.3. Análisis por difracción de rayos X.

En la Figura 17 se presenta el difractograma correspondiente a las colas de flotación utilizadas en el presente estudio. Estos resultados indican la presencia de cuarzo como componente principal y la presencia de cantidades menores de pirita como mineral portador de hierro en este este material.

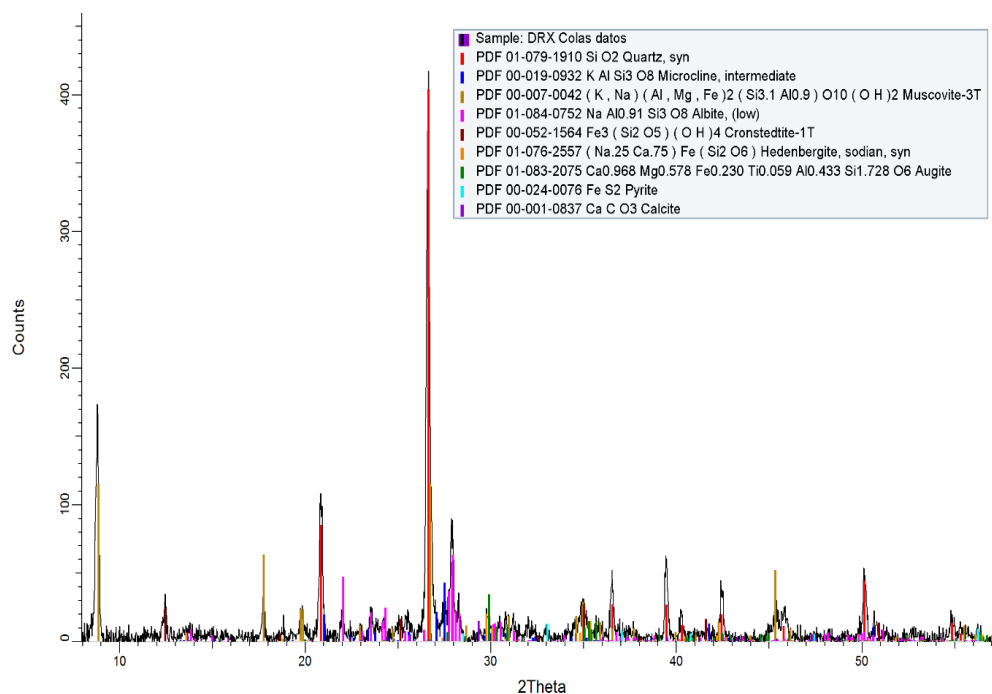


Figura 17. Representación gráfica de DRX de los minerales presentes en las colas de flotación

5.1.4. Determinación de Cobre y Hierro.

En la Tabla VI se presentan los datos obtenidos en el equipo de absorción atómica para determinar las concentraciones totales de Hierro y Cobre, en el caldo agotado y en las colas de flotación.

Tabla VI. Concentración de Hierro y Cobre en caldo agotado y colas de flotación

Muestra	Concentración de Fe		Concentración de Cu	
	Líquido (g/L)	Sólido (g/Kg)	Líquido (g/L)	Sólido (g/Kg)
CAB	21.29	NA	0.788	NA
CF	NA	30.46	NA	0.6564

CAB: Caldo Agotado de Biorreactor; CF: Colas de Flotación; NA: No aplica.

Se muestra que inicialmente se tiene una concentración total en el caldo agotado del biorreactor de 21.29 g/L de Hierro y 0.788 g/L de Cobre. Por otra parte, en las colas de flotación se obtuvieron valores de 30.46 g/Kg de Hierro y 0.6564 g/Kg de Cobre. Estos resultados coinciden razonablemente con los valores de Fe y Cu reportados para este material por la mina “La Caridad”.

5.2. Estandarización de la técnica para la determinación de ion férrico y ferroso.

Con el fin de determinar las concentraciones de ion férrico y de ion ferroso en las diversas soluciones que se manejaron en este trabajo, se procedió a la estandarización de las técnicas utilizadas en dichas determinaciones. Las cuales se describen a continuación para su verificación.

5.2.1. Estandarización para la técnica del ion férrico.

Para la estandarización de la técnica de concentración de ion férrico se realizó un barrido espectral para conocer su longitud de onda a una concentración de 9 g/L (Figura 18), donde se obtuvo como resultado una longitud de onda máxima para el ion férrico de 520 nm.

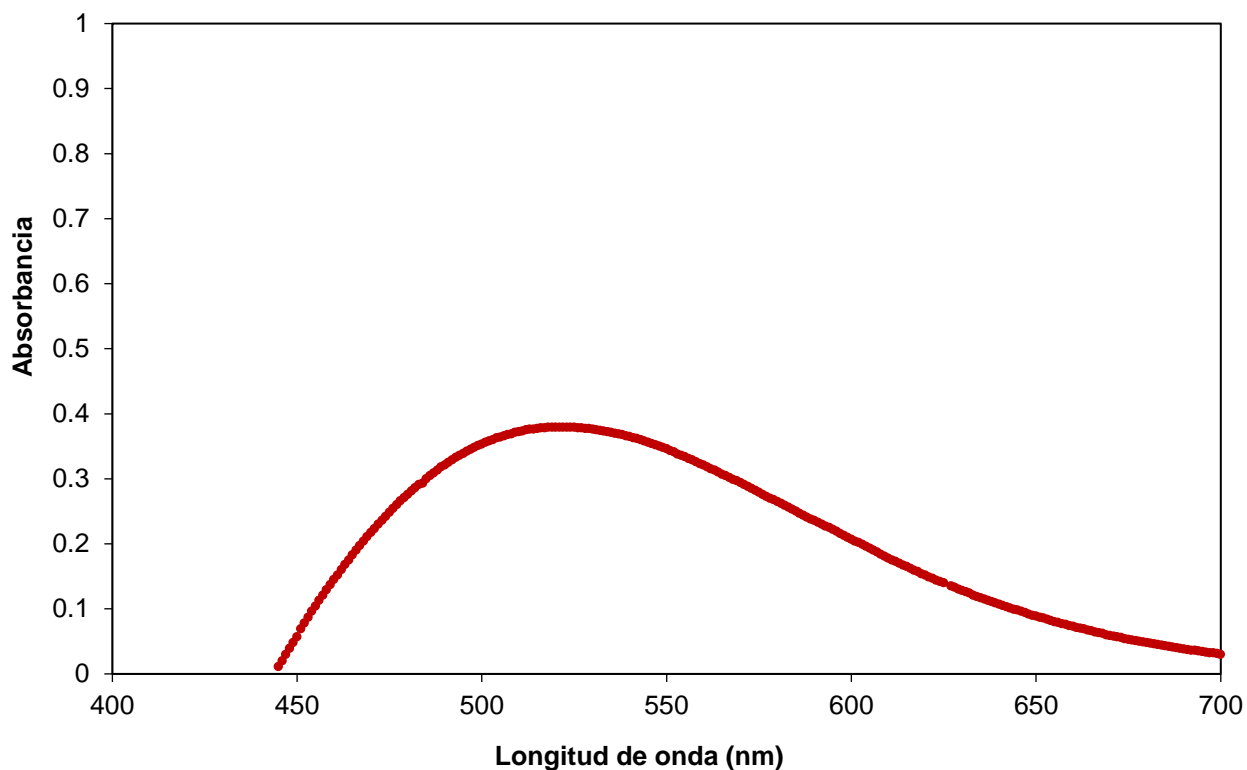


Figura 18. Curva espectral del férrico con una concentración de 9 g/L.

Conociendo este resultado se construyó una curva estándar para ion férrico; (Figura 19), donde se graficó absorbancia a 520nm contra la concentración de ion férrico, en base a esta gráfica, se obtuvo una ecuación que ayuda a calcular la concentración de ion férrico de en las corridas experimentales. Dicha grafica presenta una correlación con un coeficiente de determinación de 0.997, por lo que indica estadísticamente correspondencia entre los datos calculados y los experimentales, dando así confianza al método para determinar la concentración de ion férrico, e indicando que el experimento es reproducible y que la técnica para determinación de férrico es confiable, fácil de realizar y práctica para obtener resultados.

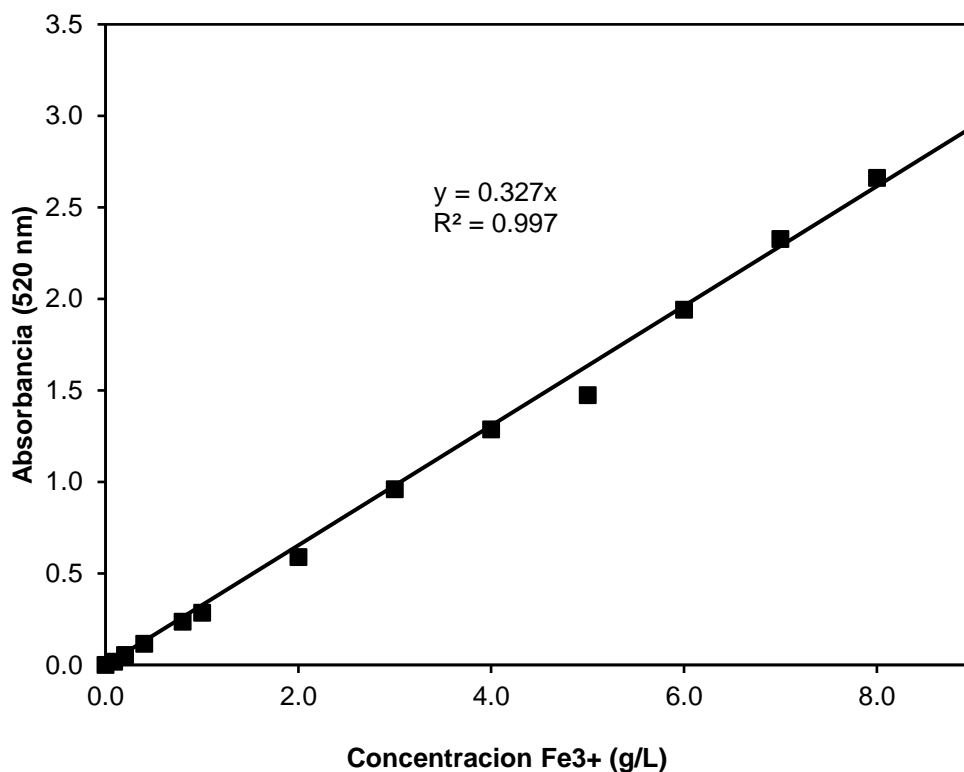


Figura 19. Curva patrón para el ion férrico.

5.2.2. Estandarización para la técnica de ion ferroso

Para la estandarización del método se realizó una correlación entre los datos calculados teóricamente de las diferentes concentraciones del ion ferroso que estuvieron en un rango de 0 a 8 g/L, contra los datos obtenidos de forma experimental (Figura 20). La correlación entre los datos muestra un coeficiente de determinación de 0.9997, lo que indica estadísticamente, correspondencia entre los datos calculados y los experimentales, dando confianza al método para determinar la concentración del ion ferroso (Tesis Miguel Zepeda; 2016).

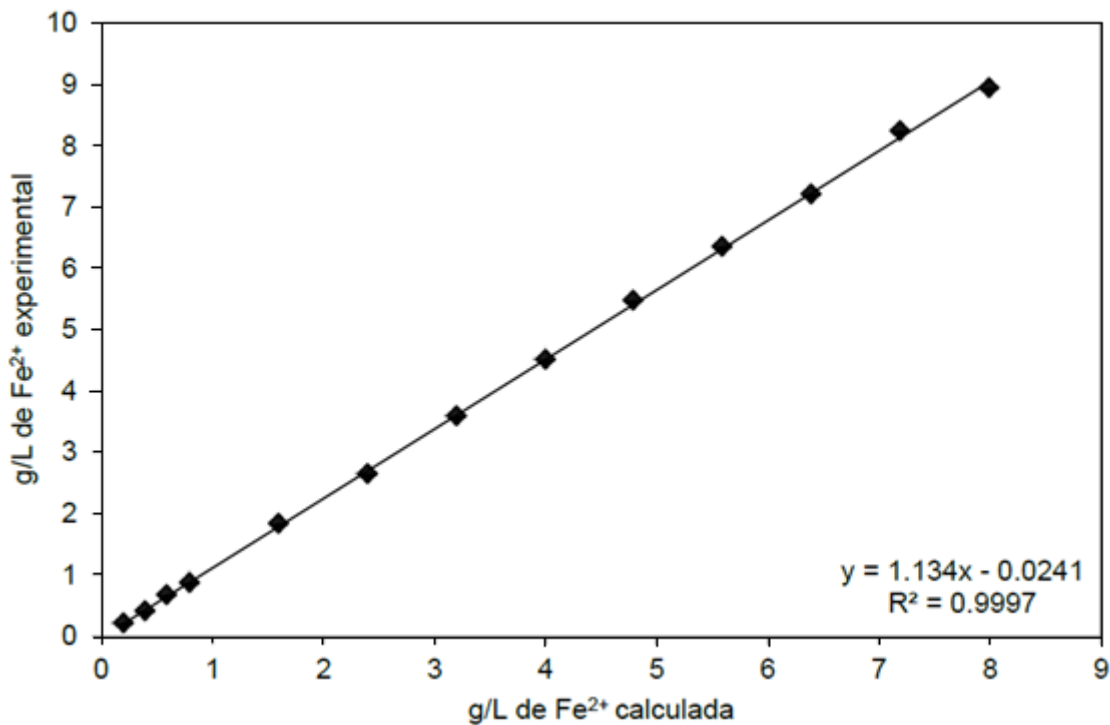


Figura 20. Curva patrón para ion ferroso.

5.3. Generación de ion ferroso a partir de la lixiviación de las colas de flotación de minerales de Cobre.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al estudiar el efecto de la concentración de H_2SO_4 y de la temperatura, sobre la generación de ion ferroso a partir de la lixiviación de colas de flotación. Se presenta también el análisis de estos resultados en función de una relación de enriquecimiento y de los parámetros cinéticos de la reacción de lixiviación.

5.3.1. Efecto de la concentración de H_2SO_4

Las corridas experimentales se llevaron a cabo a diferentes condiciones de acuerdo a la información que se presenta en la Tabla III. Basándose en la literatura revisada se utilizaron concentraciones de ácido sulfúrico 0.1, 0.5, 1.0 y 2.0M.

En una primera serie de corridas experimentales se utilizó como lixivante el caldo agotado del biorreactor con una concentración inicial de ion férrico de 34 g/L y colas de flotación a una temperatura de 30°C utilizando las concentraciones de ácido sulfúrico mencionadas.

En una segunda serie se utilizó como lixivante una solución sintética de sulfato férrico con agua destilada a una concentración de 9 g/L de Fe^{3+} y colas de flotación a una temperatura de 30 °C utilizando las concentraciones de ácido sulfúrico de la serie anterior.

En ambos casos se analizó la variación de la concentración del ion ferroso y del ion férrico, éste último no presentó variaciones importantes, es decir prácticamente se mantuvo constante y la concentración de ion ferroso fue aumentando con respecto al tiempo.

En las Figuras 21-22 se describe la variación de la concentración de ion ferroso con respecto al tiempo para varios valores de la concentración de ácido sulfúrico. Estos resultados indican que al aumentar la concentración de ácido sulfúrico la generación de ion ferroso también aumenta al utilizar como lixivante al caldo agotado y a la solución sintética.

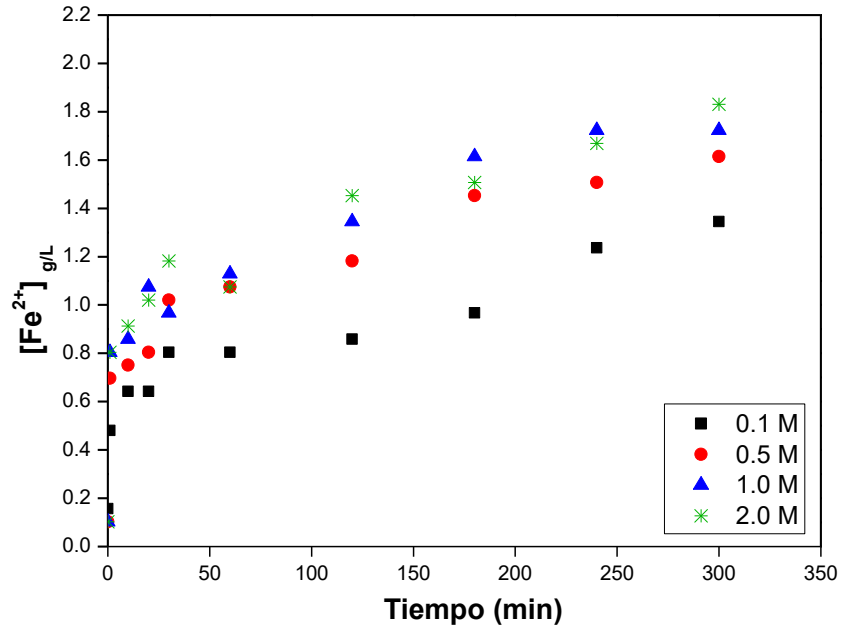


Figura 21. Variación de $[Fe^{2+}]$ a diferentes concentraciones de H_2SO_4 . Caldo agotado y $30^\circ C$.

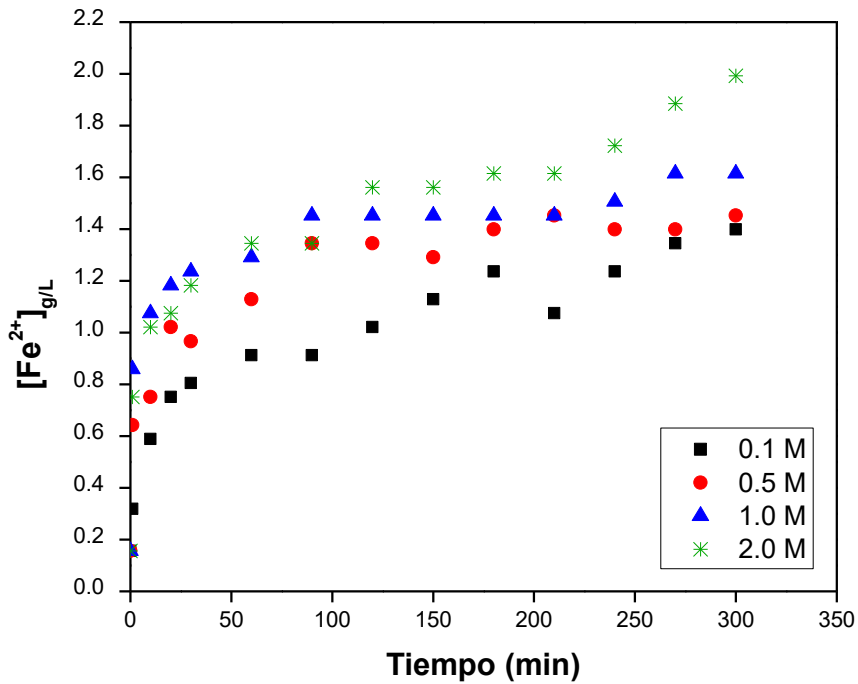


Figura 22. Variación de $[Fe^{2+}]$ a diferentes concentraciones de H_2SO_4 . Solución sintética y $30^\circ C$.

En la Tabla VII se presentan los valores de la concentración final de la generación de ion ferroso, en donde indica que en el caldo agotado con una concentración de ácido sulfúrico de 2M, se obtuvo una generación de ion ferroso de 1.83 g/L, y en la solución sintética de sulfato férrico con las mismas condiciones, se generaron 1.99 g/L de ion ferroso. Estas concentraciones representan el 19.22% y el 20.4% del ion ferroso requerido en el medio inicial para el crecimiento de bacterias.

Tabla VII. Concentración final de ion ferroso a diferentes concentraciones molares de H₂SO₄ en caldo agotado y solución sintética a 30°C.

Concentración Molar de H ₂ SO ₄	[Fe ⁺²] _{final} (g/L)	
	Caldo agotado	Solución sintética
0.1	1.34	1.39
0.5	1.61	1.45
1.0	1.72	1.61
2.0	1.83	1.99

A partir de los datos que se presentan en la Tabla anterior se determinó la fracción reaccionada final α correspondiente a cada corrida experimental. Los resultados se presentan en la Tabla VIII. Estos resultados indican que en las condiciones estudiadas, la generación de ion ferroso implica, como máximo, la conversión de aproximadamente 20 % del hierro contenido en las colas de flotación. Este resultado se obtuvo al trabajar con la solución sintética y concentración 2M de ácido sulfúrico.

Tabla VIII. Fracción reaccionada final en función de la concentración de H₂SO₄.
Temperatura=30°C

Concentración Molar de H ₂ SO ₄	α_{final}	
	Caldo agotado	Solución sintética
0.1	0.1357	0.1411
0.5	0.1629	0.1466
1.0	0.1738	0.1629
2.0	0.1847	0.2011

5.3.2. Efecto de la Temperatura

Para el análisis del efecto de la temperatura en la lixiviación de las colas de flotación, las corridas experimentales se llevaron a cabo utilizando concentración 1.0M de ácido sulfúrico.

En una primera serie de experimentos se utilizó caldo agotado del biorreactor como solución lixivante y con temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C y 60°C, todas a una concentración de 1.0M de ácido sulfúrico. Se analizó el comportamiento del ion ferroso y el ion férrico. Al igual que en el estudio del efecto la concentración de ácido sulfúrico, éste último no presentó variaciones importantes, es decir se mantuvo prácticamente constante y la concentración de ion ferroso fue aumentando con respecto el tiempo.

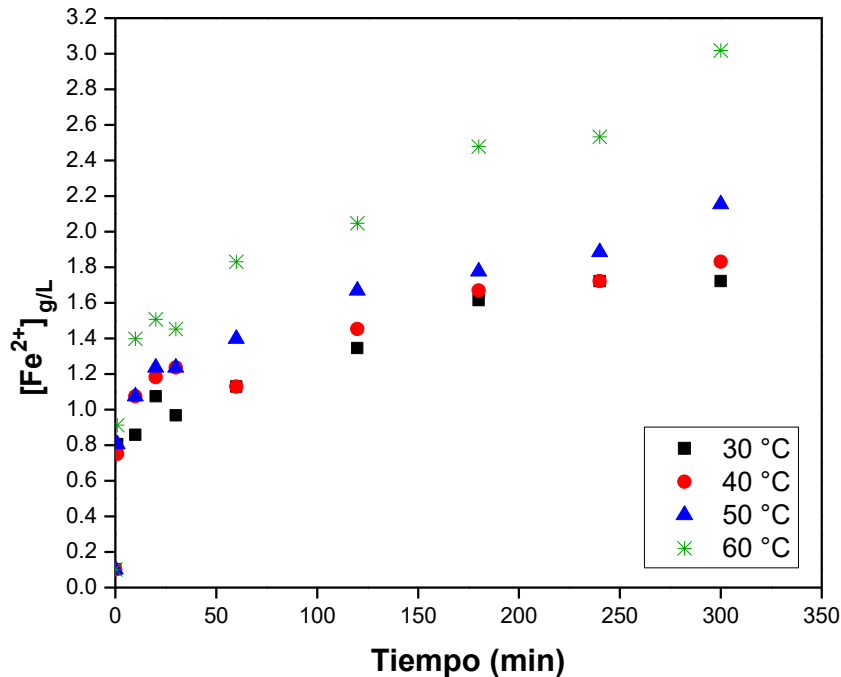


Figura 23. Variación de $[Fe^{2+}]$ a diferentes temperaturas. Caldo agotado y $[H_2SO_4]=1M$

En la Figura 23 se describe la variación de la concentración de ion ferroso con respecto al tiempo a diferentes temperaturas, observándose una variación directamente proporcional, es decir, que a mayor temperatura mayor es su concentración.

También se observa que al variar la temperatura de 30°C a 40°C no existe cambio significativo por lo que para los siguientes análisis se eliminó la temperatura de 40°C.

En una segunda serie de experimentos se utilizó como lixiviante una solución sintética de sulfato Fe^{3+} con una concentración inicial de férrico de 9 g/L y una concentración de ácido sulfúrico de 1.0M.

En la Figura 24 se describe la variación de la concentración de ion ferroso con respecto al tiempo a temperaturas de 30°C, 50°C y 60°C donde se observa el mismo comportamiento, es decir, que cuando se aumenta la temperatura se incrementa la generación de ion ferroso.

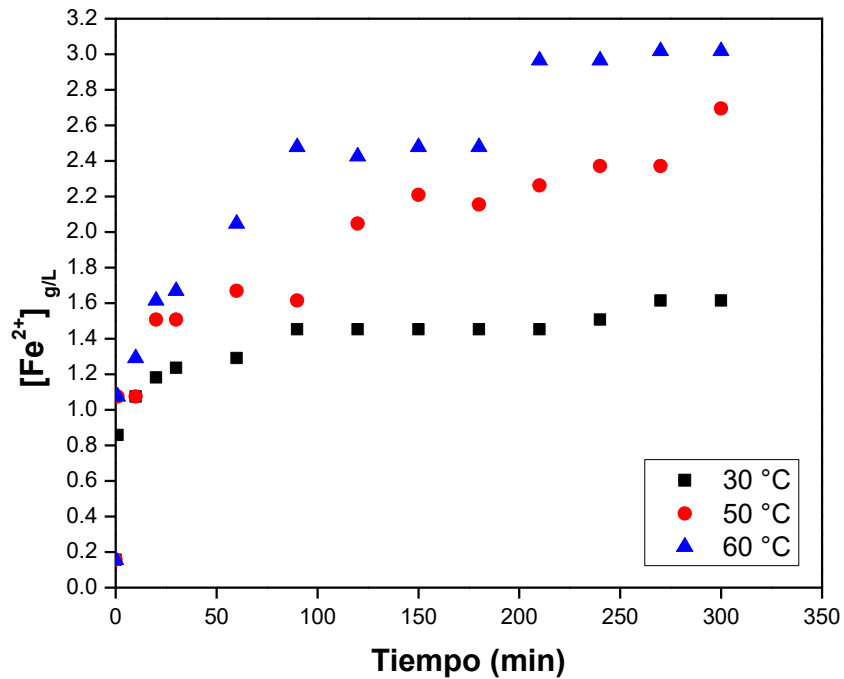


Figura 24. Variación de $[Fe^{2+}]$ a diferentes temperaturas. Solución sintética y $[H_2SO_4]=1M$

Se realizó una tercera serie de experimentos utilizando como lixiviante una solución ácida 1.0M libre de ion férrico y manejando las temperaturas mencionadas anteriormente (30°C, 50°C y 60°C).

En la Figura 25 se describe la variación de la concentración del ion ferroso con respecto al tiempo observando que a diferencia de lo que sucede en el caso de caldo agotado y solución sintética, el valor más alto de concentración de ion ferroso parece alcanzarse a la temperatura de 50°C.

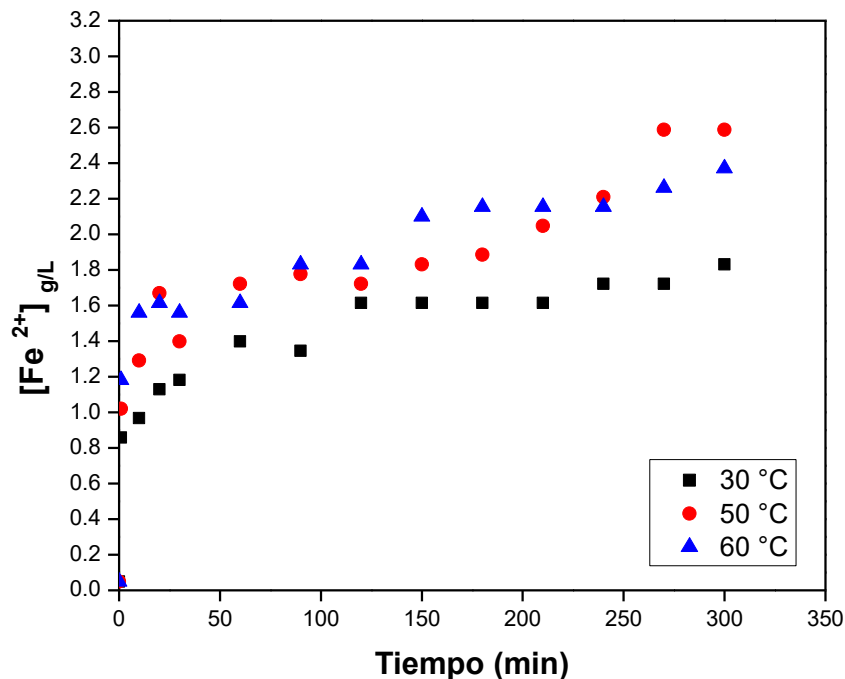


Figura 25. Variación de $[Fe^{2+}]$ a diferentes temperaturas. Solución ácida y $[H_2SO_4]=1M$

En la Tabla IX se presentan los valores finales de la concentración de ion ferroso obtenidos durante el estudio del efecto de la temperatura, donde se observa que en los caldos agotados con una concentración de ácido sulfúrico de 1M, se obtuvo una concentración de ion ferroso de 3.01 g/L. Un valor muy semejante se obtuvo al utilizar la solución sintética. En la solución ácida, se generaron 2.37 g/L de ion ferroso. Estos valores de la concentración final de ion ferroso representan 32.3% y 25.23% del ion ferroso requerido en el caldo inicial para crecimiento de los microorganismos.

Tabla IX. Concentración final de ion ferroso a diferentes temperaturas en caldo agotado, solución sintética y solución ácida 1.0M

Temperatura (°C)	$[Fe^{2+}]_{final}$ (g/L)		
	Caldo agotado	Solución sintética	Solución ácida
30	1.72	1.61	1.83
50	2.15	2.69	2.58
60	3.01	3.02	2.37

En la Tabla X se presentan los valores de la fracción reaccionada final en función de la temperatura para las corridas con caldo agotado, solución sintética y solución ácida y manteniendo una concentración 1M de ácido sulfúrico. Se puede observar que la fracción reaccionada aumenta con el aumento de la temperatura. Una conversión de aproximadamente 30.4% se obtuvo al trabajar a 60°C tanto con el caldo agotado como con la solución sintética.

Tabla X. Fracción reaccionada final en función de la temperatura. $[H_2SO_4]=1.0M$

Temperatura (°C)	α_{final}		
	Caldo agotado	Solución sintética	Solución ácida
30	0.1738	0.1629	0.1847
50	0.2174	0.2719	0.2610
60	0.3046	0.3046	0.2392

5.3.3. Relación de enriquecimiento

Con el fin de cuantificar la eficiencia de la reacción de generación de ion ferroso, en este trabajo se utilizó una variable de respuesta definida por:

$$RE = \frac{[Fe^{2+}]_t - [Fe^{2+}]_0}{[Fe^{2+}]_0}$$

Dónde:

RE = relación de enriquecimiento

$[Fe^{2+}]_0$ = Concentración de Fe^{2+} en solución **antes** del contacto con el sólido.

$[Fe^{2+}]_t$ = Concentración de Fe^{2+} en solución al tiempo t

En la Tabla XI se presentan los valores de la relación de enriquecimiento final en la lixiviación de las colas de flotación de minerales de cobre a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico y temperatura de 30°C. Se puede observar que la RE aumenta al aumentar la concentración de ácido sulfúrico tanto en el caldo agotado como en la solución sintética, alcanzando valores de 16.84 y 11.72 respectivamente.

Tabla XI. Relación de enriquecimiento final en función de la concentración de ácido sulfúrico. Temperatura=30°C

Concentración Molar de H₂SO₄	Relación de enriquecimiento	
	Caldo agotado	Solución sintética
0.1	7.58	7.93
0.5	14.73	8.27
1.0	15.78	9.31
2.0	16.84	11.72

En la Tabla XII se presentan los valores de la relación de enriquecimiento obtenidos al variar la temperatura utilizando caldo agotado, solución sintética y solución ácida con una concentración de ácido sulfúrico 1M. Como se puede observar la relación de enriquecimiento final aumenta al aumentar la temperatura presentando valores de 28.42, 18.27 y 47.77 respectivamente a 60°C.

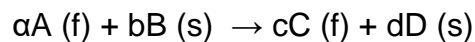
Tabla XII. Relación de enriquecimiento final en función de la temperatura. [H₂SO₄]= 1M

Temperatura (°C)	Relación de enriquecimiento		
	Caldo agotado	Solución sintética	Solución ácida
30	15.78	9.31	36.66
50	20.00	16.20	52.22
60	28.42	18.27	47.77

Estos resultados pueden indicar que lo más conveniente sería la utilización de la solución ácida. Sin embargo, esta práctica implicaría la utilización adicional de agua limpia lo cual representa un desperdicio de este recurso tan valioso.

5.3.4. Modelo cinético

En todo proceso químico, la producción y la economía del proceso están directamente ligadas a la velocidad de las reacciones que intervienen en éste. Por esta razón es importante conocer los mecanismos que determinan la velocidad de reacción y los modelos cinéticos aplicables. En el caso de la lixiviación las reacciones son de tipo heterogéneo, ya que se trata de reacciones de un sólido con los reactivos en solución. La ecuación siguiente:



representa un modelo de reacción genérico para la lixiviación del sólido B con el fluido lixivante A para generar el producto C en solución y el producto sólido D.

Se estima que esta reacción global involucra las siguientes etapas:

- a) Difusión de A hacia la superficie de B a través de la capa límite
- b) Difusión de A en el sólido hacia el núcleo sin reaccionar
- c) Reacción de A con B en la interfase de reacción
- d) Difusión de C hacia la superficie exterior del sólido
- e) Difusión de C hacia la masa de fluido a través de la capa límite

Las etapas a y e no serán etapas controlantes si no se forma un producto fluido o si la reacción es irreversible. Este último caso se considera aplicable a las reacciones de lixiviación (Ballester y col.; 2014).

Con base en las consideraciones anteriores las ecuaciones de rapidez de reacción que se consideraron son las que aparecen en la Tabla XIII (Ballester y col; 2014)

Tabla XIII. Modelos cinéticos para reacciones de lixiviación.

Etapas determinante	Modelos cinéticos
Reacción superficial	$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = kt$
Difusión en el sólido	$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = kt$

Dónde α = fracción reaccionada; k = constante de velocidad; t = tiempo.

A partir del análisis de los datos experimentales relativos a la concentración de ion ferroso que se obtiene a diferentes tiempos de reacción, se encontró que el mejor ajuste corresponde a la ecuación de rapidez de reacción que considera como etapa controlante a la difusión a través del sólido.

En el presente estudio se probaron ambos modelos siendo el modelo que considera la difusión a través del sólido como etapa determinante el que mostró mejores resultados.

En las Figuras 26 y 27 se presentan los datos cinéticos obtenidos en el estudio del efecto de la temperatura sobre la generación de ion ferroso a partir de la lixiviación de las colas de flotación utilizando el caldo agotado del biorreactor, solución sintética de sulfato férrico y solución ácida.

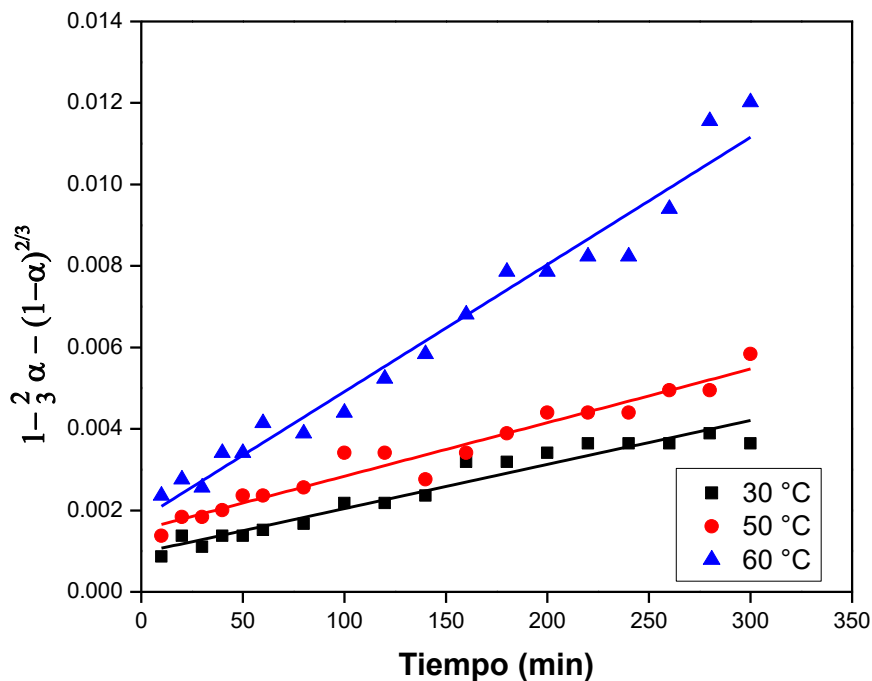


Figura 26. Cinética de la generación de Fe²⁺ utilizando caldo agotado.

Puede observarse que se presenta un ajuste satisfactorio entre los datos experimentales y el modelo.

En las Tabla XIV se presentan los parámetros cinéticos del modelo así como también el coeficiente de correlación obtenido para cada una de las corridas experimentales mostradas en las Figuras 26 y 27. Se puede observar que la constante de velocidad se incrementa al aumentar la temperatura.

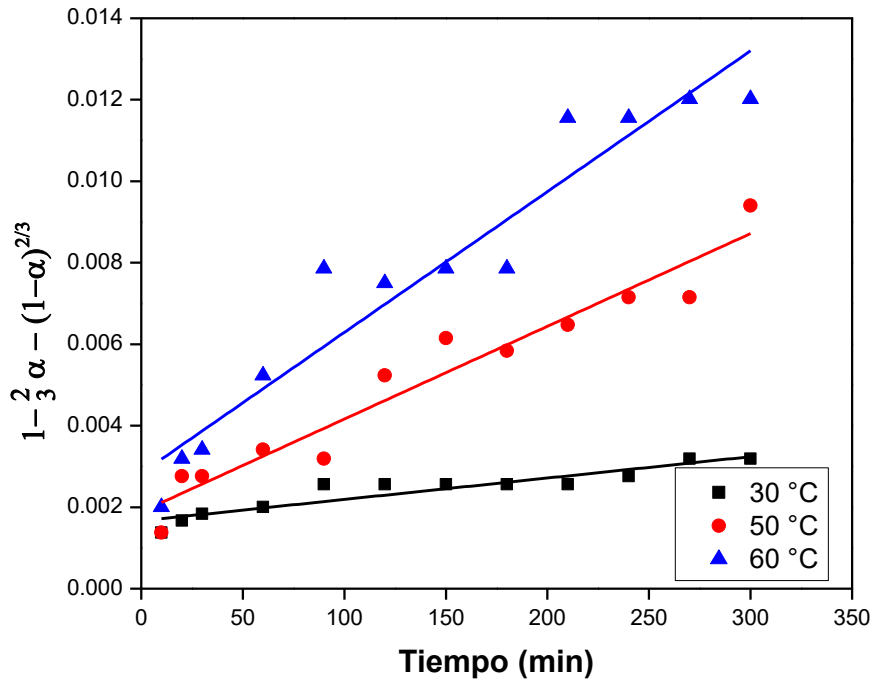


Figura 27. Cinética de la generación de Fe^{2+} utilizando solución sintética

Tabla XIV. Parámetros cinéticos de la generación de Fe^{2+}

Parámetros	k, cte. de velocidad (s^{-1})		R^2	
	CA	SS	CA	SS
30 °C	0.000010	0.0000052	0.9423	0.8534
50 °C	0.000013	0.000022	0.9507	0.9323
60 °C	0.000031	0.000034	0.9674	0.9165

CA= Caldo agotado; SS= Solución Sintética; SA= Solución Ácida

En base a las constantes de velocidad obtenidas gráficamente se determinó la energía de activación (Figuras 28 y 29), graficando el logaritmo de la constante de velocidad contra el inverso de la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Dónde:

E_a = Energía de activación (kJ mol⁻¹)

T = Temperatura en Kelvin

R = Constante de gases ideales (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹)

k = Constante de velocidad

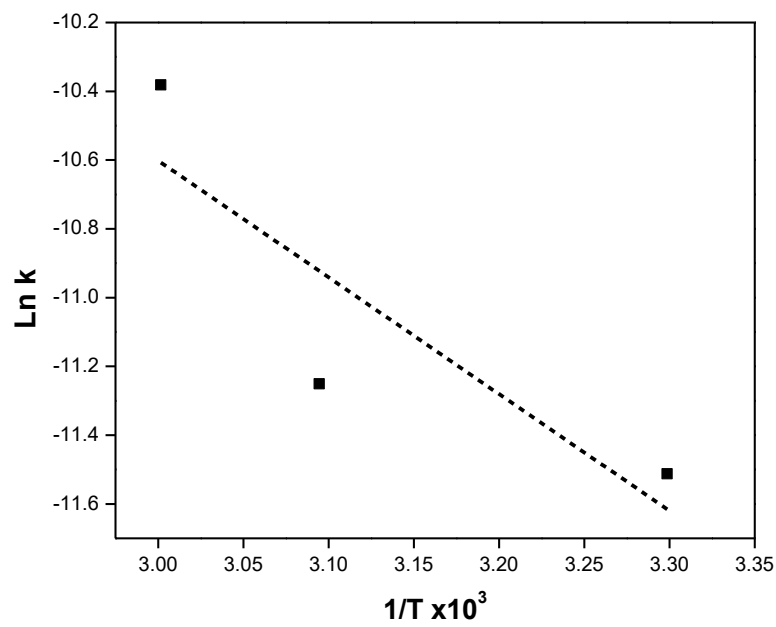


Figura 28. Gráfica de Arrhenius para generación de Fe²⁺ en caldo agotado

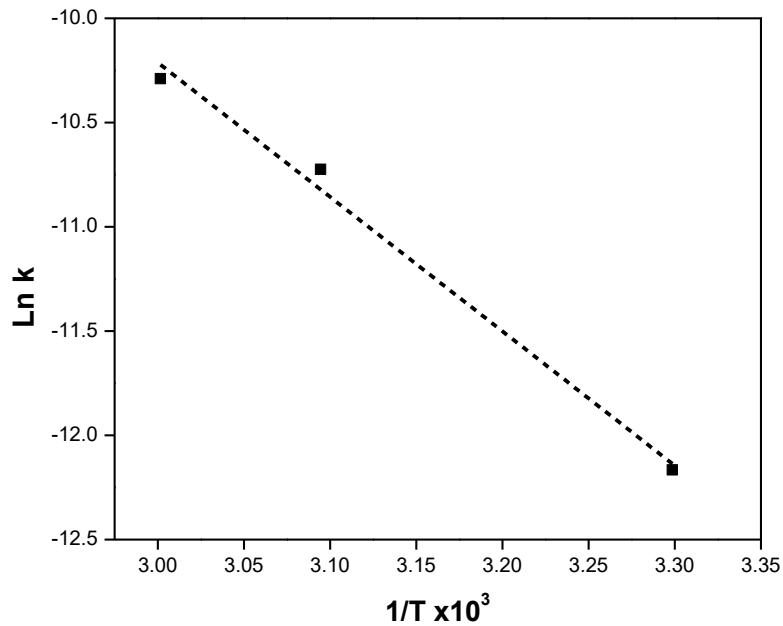


Figura 29. Gráfica de Arrhenius para generación de Fe^{2+} en solución sintética

En la Tabla XV, se presenta la energía de activación para la generación de Fe^{2+} con: caldo agotado del biorreactor y solución sintética, respectivamente. La energía de activación es la energía mínima necesaria para que los reactivos se conviertan en productos, entre mayor sea ésta, más lenta es la reacción química. Se observa que la solución sintética presenta la mayor energía de activación, por lo tanto, se puede decir que, la conversión de los reactivos en este medio es más lenta.

Tabla XV. Energía de activación para la generación de Fe^{2+} .		
Lixiviante	$-E_a/R$	E_a (kJ mol ⁻¹)
CA	-3.395	28.2
SS	-6.443	53.5

6. CONCLUSIONES

De la caracterización de los materiales utilizados se derivaron las siguientes conclusiones:

- a) En el análisis de tamaño de partícula de las colas de flotación se obtuvo como fracción mayoritaria la correspondiente a -100+140 mallas. Por esta razón, esta fracción se utilizó en todas las corridas experimentales.
- b) El análisis de Difracción de Rayos X reveló que el Hierro presente en las colas de flotación, se encontraba principalmente en forma de pirita.
- c) El análisis elemental por espectroscopia de absorción atómica indicó un contenido de 21.29 g/L de Hierro y 0.788 g/L de Cobre en el caldo agotado del bioreactor. Por otra parte, en las colas de flotación se obtuvieron valores de 30.46 g/Kg de Hierro y 0.6564 g/Kg de Cobre.

De la lixiviación de colas de flotación se derivaron las siguientes conclusiones:

- a) El aumento en la concentración de ácido sulfúrico promueve un aumento en la generación de Fe^{2+} .
- b) El incremento en la temperatura produce un aumento en la generación de Fe^{2+} .
- c) No se detectó una reducción apreciable del ion férrico contenido en el caldo agotado.
- d) La generación de ion ferroso se debe a la reacción de la pirita contenida en las colas de flotación.
- e) Utilizando caldo agotado y solución sintética con una concentración de ácido sulfúrico de 1M, se puede generar soluciones con 3.01 g/L de Fe^{2+} a una temperatura de 60 °C.
- f) La cinética de la reacción de generación de Fe^{2+} se ajustó razonablemente al modelo que tiene como etapa determinante la difusión a través del sólido.

- g) La energía de activación determinada para la generación de Fe^{2+} fue: 28.2 kJ/mol con caldo agotado, 53.5 kJ/mol con solución sintética.

Los resultados de este trabajo demuestran que se puede generar Fe^{2+} a partir de la utilización de las colas de flotación de minerales de cobre y el caldo agotado de un biorreactor, aprovechando así estos importantes desechos de la industria.

7. REFERENCIAS

- Antonijevic*, M.M., Dimitrijevic, M.D., Stevanovic, Z.O., Serbula, S.M., Bogdanovic, G.D.; 2008. *Investigation of the possibility of Copper recovery from the flotation tailings by acid leaching*. Journal of Hazardous Materials, pp. 23-34.
- Arsdale, Van, George, D., "Hidrometalurgia de Metales Comunes", 1ª edición, México. Unión Tipográfica, Editorial Hispano Americana 1965, pp. 76, 329.
- Ballester Antonio, Verdeja Luis Felipe, Sancho José; "Metalurgia extractiva" Volumen I Fundamentos, Ed. Síntesis, 2014, pp.169-188.
- Bustamante Rúa, M.O., Restrepo Baena, O.J., Gaviria Cartagena, A.C., "Concentración de minerales", Univ. Nacional de Colombia, pp. 2-30, 2008.
- Davenport, G. W., Biswas, K. A.; 1993, "Metalurgia extractiva del Cobre", Ed. Limusa, 1993, pp. 282, 286-291, 298-301, 325.
- Espinosa Medina Gerardo, "Recuperación del Cobre a partir de soluciones neutras de sulfato de Amonio, por medio de procesos de cementación", Tesis, Facultad de Ingeniería, UNAM, 2012, pp. 9-12.
- Fathi Habashi; 1999, "Texbook of Hydrometallurgy", Laval University Bookstore Zone, 1999, pp. 3, 11-16.
- Herrera, C.A., Muñoz, J.F., Casas, J.M., "Aglomeración y lixiviación en lecho fijo de colas de proceso de flotación de cobre a escala de laboratorio: efecto del contenido de humedad en la aglomeración.", Rev. Met. Madrid, vol. 39, pp. 330-345, 2003.
- Holmes, Paul R., Crundwell, Frank K.; 2000. *The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study*. Geochimica et Cosmochimica, pp. 263-274.
- Karamanev, D.G., Nikolov, L.N., Mamatarkova, V.; 2002. *Rapid simultaneous quantitative determination of ferric and ferrous ions in drainage waters and similar solutions*. Minerals Engineering, pp. 341-346.
- Medina Castro, María J., Villanueva López, Angélica; *Estudio del Comportamiento de los iones Férrico y Ferroso durante la biolixiviación de colas de flotación de*

minerales de cobre. Tesis de Licenciatura Ingeniería Química. Universidad de Sonora, 2017.

Norris, P.D., Kelly, D.P, Eds., "*Biohydrometallurgy*", 1st Ed. British library cataloguing in publication data, 1988.

Pequeña Ruiz, D.J, Universidad Nacional de San Agustín; 2015. *Concentración de Minerales*, pp. 1-5.

Santos Sobral, Luis G., Monteiro de Olivera, D., Gomes de Sousa, Carlos E., "*Biohydrometallurgical processes: a practical aproach*", Ed. CETEM/MCT, Río de Janeiro, 2011.

Schlesinger, Mark E., King Matthew, C., Sole Kathryn, C., and Davenport, William G., *Extractive metallurgy of copper*, 5 th. ELSEVIER, 2011.

Zepeda Nuñez, M. *Estandarización y evaluación de técnicas analíticas para medir el crecimiento de un cultivo mixto para biolixiviación de minerales*. Tesis. Licenciatura Químico Biólogo Clínico. Universidad de Sonora, 2016.

8. ANEXOS

8.1. Efecto en la concentración de ion Férrico en las colas de flotación de minerales de cobre durante el efecto de la concentración de H_2SO_4 y la temperatura.

Como se mencionó en la sección de resultados de este trabajo, la concentración del ion férrico no presentó gran variación durante las corridas experimentales, es decir se mantuvo prácticamente constante. En las Figuras 30 a la 34, se observa la variación de la concentración del ion férrico durante las corridas experimentales.

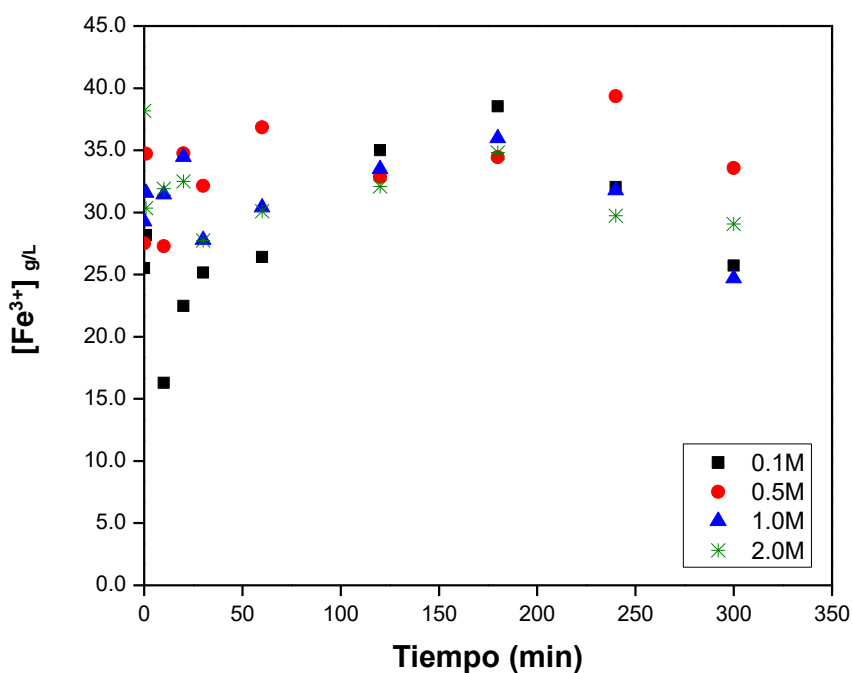


Figura 30. Variación de $[Fe^{3+}]$ a diferentes concentraciones de H_2SO_4 . Caldo agotado y $30^{\circ}C$.

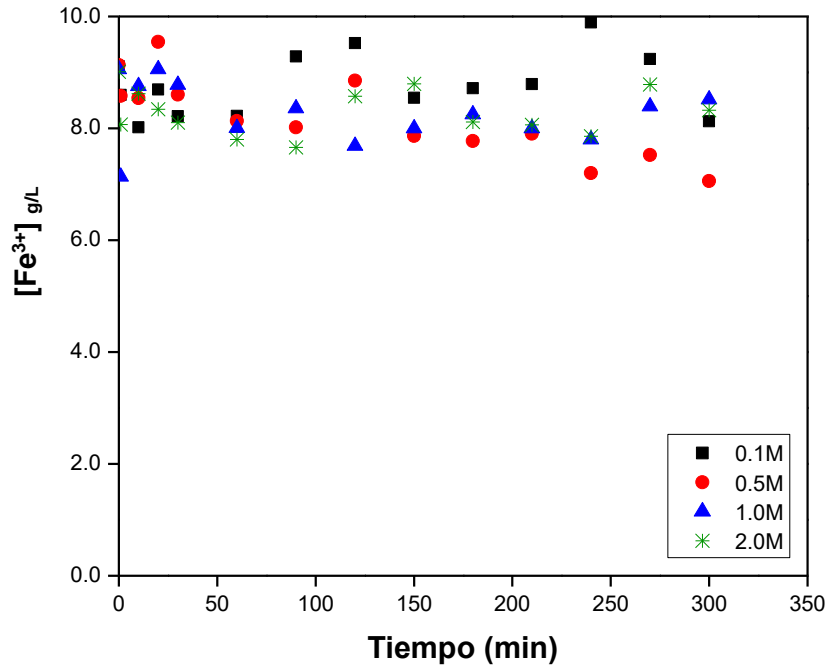


Figura 31. Variación de $[Fe^{3+}]$ a diferentes concentraciones de H_2SO_4 . Solución sintética y $30^\circ C$

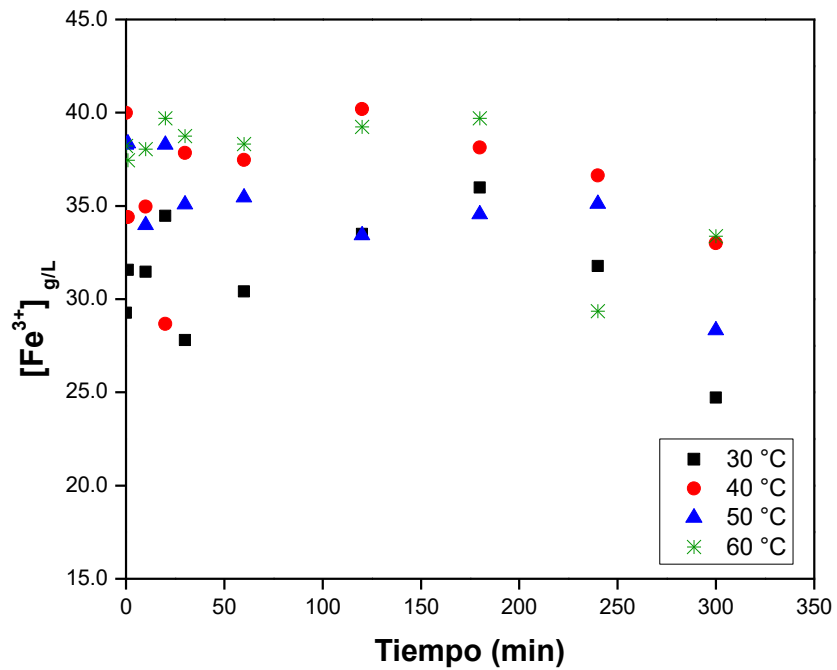


Figura 32. Variación de $[Fe^{3+}]$ a diferentes temperaturas. Caldo agotado y $[H_2SO_4]=1M$.

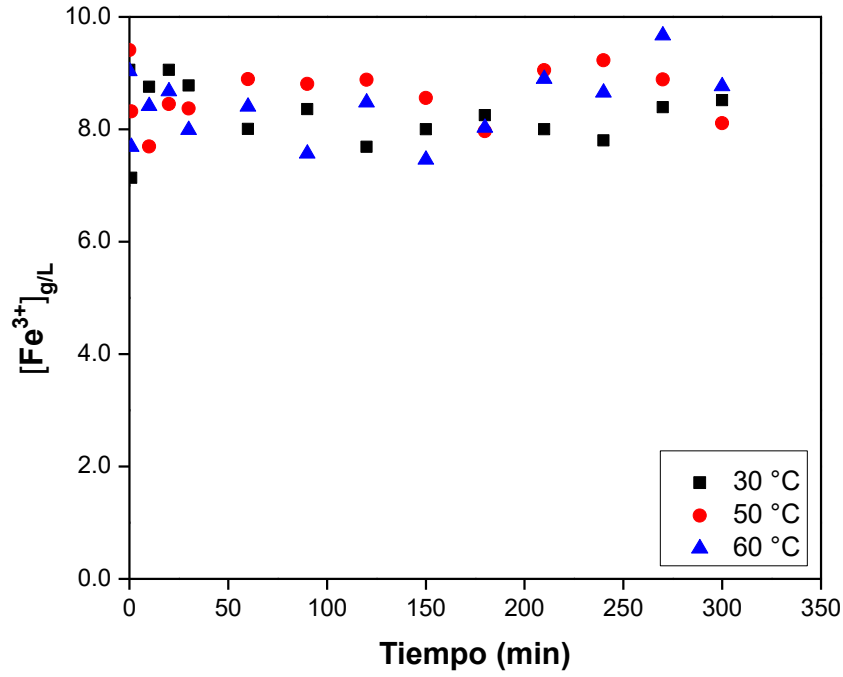


Figura 33. Variación de $[Fe^{3+}]$ a diferentes temperaturas. Solución sintética y $[H_2SO_4]=1M$.

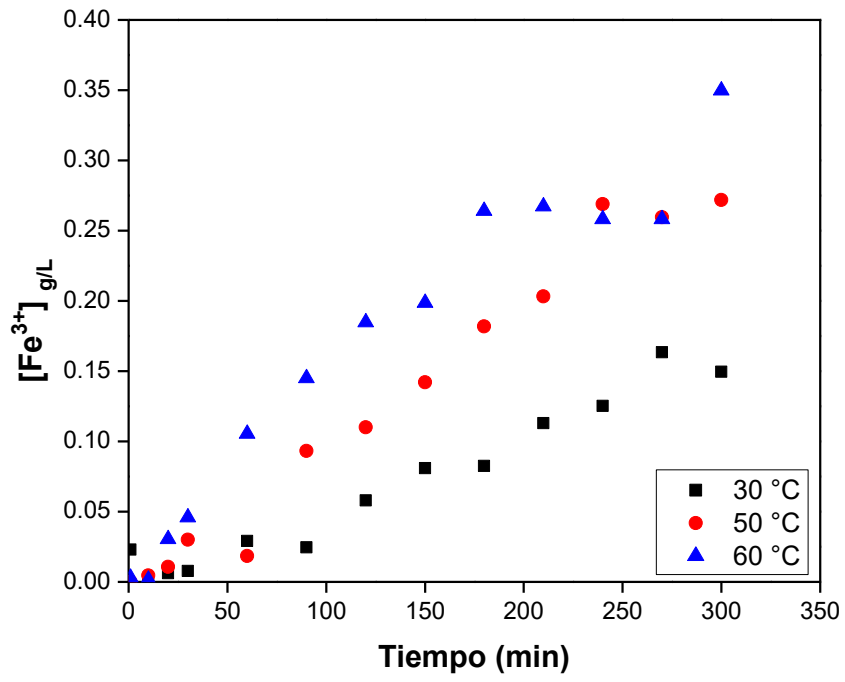


Figura 34. Variación de $[Fe^{3+}]$ a diferentes temperaturas. Solución ácida y $[H_2SO_4]=1M$.

8.2. Diluciones para la estandarización en la determinación de ion Férrico

En la Tabla XVI se muestran las diluciones utilizadas para la obtención de la curva patrón para el ion Férrico en la estandarización de la técnica analítica.

Tabla XVI. Diluciones de férrico para determinación de absorbancia óptima.

[Fe ⁺³] (g/L)	Stock (ml)	Solvente (ml)	Absorbancia			
			1	2	Promedio	D.E
0	0	10.0	0	0	0	0
0.09	0.1	9.9	0.017	0.019	0.018	0.0014
0.2	0.22	9.78	0.055	0.053	0.054	0.0014
0.4	0.44	9.56	0.116	0.116	0.116	0
0.8	0.88	9.12	0.229	0.241	0.235	0.0084
1	1.11	8.89	0.273	0.295	0.284	0.0156
2	2.22	7.78	0.583	0.596	0.5895	0.0092
3	3.33	6.67	0.944	0.976	0.96	0.0226
4	4.44	5.56	1.326	1.248	1.287	0.0552
5	5.55	4.45	1.442	1.504	1.473	0.0438
6	6.66	3.34	1.942	1.938	1.94	0.0028
7	7.77	2.23	2.273	2.381	2.327	0.0764
8	8.88	1.12	2.602	2.721	2.6615	0.0841
9	10	0	2.98	3.05	3.015	0.0495

*D.E. Desviación estándar