



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CINECIA BÁSICA E INGENIERÍA

**OXIDACIÓN ACUOSA DE LOS
PRODUCTOS DE LA REDUCCIÓN DE LA
CALCOPIRITA**

Tesis que presenta

Oscar Joaquín Solís Marcial

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

ASESORA: Dra. GRETCHEN LAPIDUS LAVINE

Jurado Calificador:

Presidente: Dr. BENITO SERRANO ROSALES

UAZ

Secretario: Dra. GRETCHEN T. LAPIDUS LAVINE

UAM-I

Vocal: Dra. LAURA GALICIA LUIS

UAM-I

México, D.F. Octubre 2010

AGRADEZCO A:

Primeramente a Dios por permitirme y ayudarme a llegar a éste momento.

A mis Padres; Ma. Jesús y Tomás porque siempre han estado conmigo, en cualquier situación, apoyándome, alentándome, brindándome su confianza total, y sobre todo por su amor.

A mis hermanas y sus familias Alicia, Cecilia y Socorro por su cariño y apoyo en todo en momento.

A mis sobrinas y sobrinos que me incitan a seguirme preparando en la vida.

A mi tía Teresa por su enorme apoyo que me ha dado en toda mi vida.

A mi asesora Dra. Gretchen por su amistad y tolerancia que me ha dado, y también por el conocimiento que me ha compartido y su gran aportación en todos los sentidos para la realización de este trabajo.

A la UAMI por permitirme seguir creciendo profesionalmente y ampliar mis conocimientos.

Al CONACYT por el apoyo económico brindado para la realización de este trabajo, por medio de la beca No. 221802.

Al Dr. Benito por su apoyo para iniciar la maestría en esta institución y sus valiosos comentarios a este trabajo que permitieron enriquecerlo. Y sobretodo por su amistad.

A la Dra. Laura que por medio de sus valiosos comentarios pude aprender más. Y por medio de ellos este trabajo se enriqueció.

A mis amigos Alfonso, Pablo, Alfredo, Moreira, por todo su apoyo, amistad y tolerancia brindada en todo este tiempo. Ya que la convivencia que establecimos hizo más ameno el trabajo.

A mis compañeros y amigos del equipo de trabajo del laboratorio 255, Alejandro, Alex, Lety, Liz, Eleazar, Juan Carlos, Rosa por su ayuda, amistad y apoyo que me han brindado durante este tiempo. Ya que sin su ayuda hubiera sido más difícil realizar este trabajo.

A mi novia Lorena por su amor, apoyo y comprensión que me ha dado en todo el tiempo que llevamos juntos.

RESUMEN

La búsqueda de rutas hidrometalúrgicas para recuperar el cobre de la calcopirita, se ha intensificado recientemente; sin embargo, todavía no se ha superado el problema de su refractariedad, que obliga a utilizar condiciones de operación extremas (lixiviación oxidativa a elevadas temperaturas) ó procesos tardados (biolixiviación). Una alternativa, que permite disminuir la formación de fases pasivas, emplea un tratamiento reductivo que antecede a la oxidación. Los principales productos de la etapa reductiva son la calcocita (Cu_2S) y la cuprita (Cu_2O), los cuales son más fáciles de oxidar.

En éste trabajo se estudió la lixiviación oxidativa de los productos que se generan en el pretratamiento reductivo de calcopirita (CuFeS_2), que son; calcocita (Cu_2S) y cuprita (Cu_2O), ya que en la literatura se encuentra escasa información acerca de la lixiviación de estos minerales. El estudio se realizó con diferentes soluciones, que contenían ácido sulfúrico, un oxidante (CuSO_4) y acetonitrilo (ACN). El ACN juega un papel doble: por un lado, estabiliza el ion Cu^+ en la solución ácida como $\text{Cu}(\text{ACN})_2^+$, y por el otro, establece el par redox $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$. Se compararon los resultados de lixiviación, empleando tres formulaciones: ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido con ACN ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ACN}$) y ácido con ACN y sulfato cúprico ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ACN}/\text{CuSO}_4$), para poder diferenciar el efecto de cada uno. Se obtuvo una mayor extracción de cobre en ambos minerales con soluciones de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ACN}/\text{CuSO}_4$, con una concentración de 0.06 M de CuSO_4 . Sin embargo, la oxidación de calcocita produjo covelita (CuS), otra fase refractaria, la cual requiere mayores tiempos de lixiviación, para extraer el cobre.

En el caso de la cuprita (Cu_2O) no mostro ningún problema para extraer el 100 % de cobre contenido en ninguno de los sistemas propuestos en esta tesis. Ya que se alcanza el 100 % de extracción de cobre a los 40 minutos de comenzar la lixiviación.

Conociendo el comportamiento de los productos en el pretratamiento, se estudio el efecto de diferentes sistemas en el pretratamiento reductivo de la calcopirita, comparando los resultados de los diferentes sistemas de lixiviación reductiva; con solo ácido sulfúrico, mezcla de ácido sulfúrico 1M + ácido cítrico 1M, usando una hoja de aluminio en la pared del reactor como electrodo, y aumentando la temperatura del sistema a 40 °C.

Observando que el sistema que mostro una mayor funcionalidad fue aquel con solo ácido sulfúrico, continuando el de (ácido sulfúrico 1M + ácido cítrico 1M), continuando en éste orden, el de hoja de aluminio y al final el de una temperatura de 40 °C. Siendo el porcentaje máximo alcanzado de extracción de cobre del 75%. Utilizando una cantidad de 10 g de mineral concentrado de calcopirita (CuFeS_2), siendo que actualmente en la literatura no hay reportes de una extracción de más del 10% con una cantidad mayor de 2 g de mineral.

NOMENCLATURA

CuSO_4	Sulfato de cobre
ACN	Acetonitrilo
Cu^+	Ion cuproso
$\text{Cu}(\text{ACN})_2^+$	Complejo de ion cuproso con acetonitrilo
$\text{Cu}(\text{II})$	Ion cúprico
$\text{Cu}(\text{I})$	Ion cuproso
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
CuS	Covelita
Cu_2S	Calcocita
%	Porcentaje
CuFeS_2	Calcopirita
Cu_5FeS_6	Idaita
Cu_5FeS_4	Bornita
FeS_2	Pirita
S	Azufre elemental
Cu_2O	Cuprita
$\text{Fe}_{(\text{s})}$	Hierro metálico
H^+	Protón
Fe^{2+}	Ion ferroso
H_2S	Ácido sulfhídrico
$\text{KFe}^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Jarosita
H_2	Hidrógeno molecular
e^-	Electrón

H [•]	Especie de Hidrógeno monoatómico
Cu [°]	Cobre metálico
O ₂	Oxígeno molecular
HCl	Ácido clorhídrico
V	Volts
SHE	Electrodo estándar de hidrógeno
E _{SHE}	Potencial medido en referencia al electrodo normal de hidrogeno
M	Molar (mol/L)
°	Grados
°C	Grados centígrados
Cu _{1.934} S	Djurleita
mV	Milivolts
CuFeO ₂	Delafosita
CuFeO ₄	Cobreferrita
Rpm	Revoluciones por minuto
OCP	Potencial de circuito abierto
E _λ	Potencial
ρ	Densidad
CP-M	Pasta de carbón electrodo-mineral
Hg	Mercurio
Hg ₂ SO ₄	Sulfato de mercurio
K ₂ SO ₄	Sulfato de potasio
SSE	Electrodo saturado de sulfatos
Cu _{1.60} S	Digenita

A	Amperes
Fe(II)	Ion ferroso
Fe(III)	Ion ferrico
M _(e)	Metal
L	Litro
I	Intensidad (A)
J	Densidad de corriente (A/m ²)
S	Superficie de contacto (m ²)
Ox	Elemento oxidado
Red	Elemento reducido
D _{Ox}	Coefficiente de difusión de la especie oxidada (cm ² /s)
C _{Ox} [*]	Diferencia de concentración de la especie oxidada (C _{ox} - C _{ox} ⁰) (mol/cm ³)
C _{ox}	Concentración de la especie oxidada en diferente valor de potencial (mol/cm ³)
C _{ox} ⁰	Concentración inicial de la especie oxidada (mol/cm ³)
v	Velocidad de barrido (V/s)
I _p	Corriente de pico en (A)

INDICE

NOMENCLATURA.....	v
INDICE DE FIGURAS	x
INTRODUCCIÓN.....	1
1 ANTECEDENTES.....	5
1.1 PRETRATAMIENTO REDUCTIVO DE CALCOPIRITA	5
1.2 LIXIVIACIÓN DE COBRE.....	7
OBJETIVO	9
HIPOTESIS	10
2 CONSIDERACIONES TEÓRICAS - ASPECTOS TERMODINAMICOS.....	11
3 EXPERIMENTAL	17
3.1 PRETRATAMIENTO REDUCTIVO DE CALCOPIRITA	18
3.2 LIXIVIACIÓN OXIDATIVA.....	19
3.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	21
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	23
4.1 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FASES PURAS.....	23
4.2 LIXIVIACIÓN OXIDATIVA DE FASES PURAS	30
4.3 PRETRATAMIENTO REDUCTIVO DE LA CALCOPIRITA	38
4.4 LIXIVIACIÓN REDUCTIVA CON SOLUCIÓN ÁCIDA	42
4.5 EFECTO DEL ÁCIDO CÍTRICO EN EL PRETRATAMIENTO REDUCTIVO DE CALCOPIRITA.....	47
4.6 EFECTO DE EL ÁREA DEL ELECTRODO EXPUESTA AL CONTACTO CON LA SOLUCIÓN	56
4.7 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL PRETRATAMIENTO REDUCTIVO DE CALCOPIRITA.....	65

4.8 COMPARACIÓN DE FUNCIONAMIENTO DE LOS DIFERENTES SISTEMAS	70
CONCLUSIONES.....	72
BIBLIOGRAFÍA.....	73

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama de tipo Pourbaix (E_h vs pH) para el sistema de cobre en ácido sulfúrico.....	12
Figura 2.2 Diagrama de tipo Pourbaix (E_h vs pH) para el sistema de cobre en ácido sulfúrico y acetonitrilo (ACN).....	14
Figura 2.3 Distribución los compuestos de cobre versus potencial de oxidación.....	15
Figura 2.4 Diagrama de Pourbaix de Cobre en presencia de Hierro y ácido sulfúrico.....	16
Figura 3.1 Esquema del reactor electrolítico.....	18
Figura 3.2 Esquema del equipo de lixiviación oxidativa.....	20
Figura 3.3 Esquema del equipo de caracterización electroquímica.....	22
Figura 4.1 Voltamperograma de Calcocita iniciando en dirección negativa, en medio ácido y en ácido con ACN.....	26
Figura 4.2 Voltamperograma de Calcocita iniciando en dirección positiva, en medio ácido y en ácido con ACN.....	27
Figura 4.3 Voltamperograma de calcopirita iniciando en dirección positiva, en medio ácido.....	28
Figura 4.4 Voltamperograma de calcopirita iniciando en dirección negativa, en medio ácido.....	29
Figura 4.5 Difractograma de calcocita pura.....	30
Figura 4.6 Difractograma de rayos X del mineral de Cuprita puro.....	31
Figura 4.7 Porcentaje de cobre extraído de Cu_2S vs tiempo con diferentes concentraciones de $CuSO_4$. Todas las soluciones contenían adicionalmente 3.83 M ACN (20 mL ACN y 80 mL solución ácida).....	33
Figura 4.8 Concentración de cobre en solución vs tiempo con diferentes concentraciones de $CuSO_4$ añadido para la lixiviación oxidativa de calcocita. Todas las soluciones contenían adicionalmente 3.83 M ACN (20 mL ACN y 80 mL solución ácida).....	34
Figura 4.9 Difractograma de rayos X del residuo de la lixiviación de Cu_2S con 0.06 M de $CuSO_4$	35
Figura 4.10 Porcentaje de cobre extraído de Cu_2O vs tiempo con diferentes soluciones. Todas contenían 1 M H_2SO_4 y las de ACN tenían concentraciones de 3.83 M.....	36
Figura 4.11 Porcentaje de extracción de Hierro con el uso de un complejante (ACN) y sin ningún complejante. Celda única. 1 g mineral y volumen del reactor de 600 mL.....	39
Figura 4.12 Porcentaje de extracción de Hierro con 2 g de calcopirita, cubierto de tela y sin cubrir.....	40
Figura 4.13 Porcentaje de extracción de hierro, de 2 g de mineral en 250 mL, con una solución de ácido sulfúrico 1 M aplicando 1.13 A. Ánodo cubierto.....	42
Figura 4.14 Porcentaje de extracción de Cu, de 2 g de mineral, con 100 mL de una solución de 1 M H_2SO_4 + 0.1 M $CuSO_4$ + 3.83 M ACN.....	43

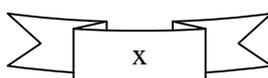


Figura 4.15 Porcentaje de extracción de Fe, de 10 g de mineral en 250 mL, con 1 M ácido sulfúrico.....	44
Figura 4.16 Difractograma de rayos X del pretratamiento reductivo con el sistema con 1 M H ₂ SO ₄	45
Figura 4.17 Porcentaje de extracción de Cu de 10 gr de mineral, con lixiviación oxidativa de 1 M H ₂ SO ₄ + 0.1 M CuSO ₄ + 3.83 M ACN.....	46
Figura 4.18 Diagrama de fracción vs pH de Fe ²⁺ en presencia de ácido cítrico y azufre. ...	48
Figura 4.19 Porcentaje de extracción de Fe, con el sistema de ácido cítrico en solución ácida y solo solución ácida, con 2 g de mineral en 250mL.	49
Figura 4.20 Porcentaje de extracción de Cu, con 2 g de mineral de los sistemas de ácido cítrico y solo solución ácida. Lixiviación oxidativa: 1 M H ₂ SO ₄ + 0.1 M CuSO ₄ + 3.83 M ACN.....	50
Figura 4.21 Porcentaje de extracción de Fe, de 10 g de mineral en 250 mL, con ácido cítrico en solución ácida y solo solución ácida.....	51
Figura 4.22 Porcentaje de extracción de cobre, con 10 g de mineral, de los sistemas de pretratamiento de ácido cítrico en solución ácida y solo solución ácida. Lixiviación oxidativa 1 M H ₂ SO ₄ + 0.1 M CuSO ₄ + 3.83 M ACN.....	52
Figura 4.23 Porcentaje de extracción de hierro con 10 g de mineral en 250 mL, con ácido cítrico en solución ácida.	53
Figura 4.24 Porcentaje de extracción de Cu, con 10 g de mineral en 250 mL, residuo del pretratamiento de 720 minutos con ácido cítrico en solución ácida. Lixiviación oxidativa 1 M H ₂ SO ₄ + 0.1 M CuSO ₄ + 3.83 M ACN.....	54
Figura 4.25 Difractograma de rayos X de los residuos del pretratamiento reductivo con el sistema con ácido cítrico en solución ácida.....	55
Figura 4.26 Porcentaje de extracción de hierro de 10 g de mineral con 250 mL de una solución de 1 M, con un volumen de reactor de 2 L. Se aplicó 1.13 A, resultando en un potencial de celda de 8 V.....	57
Figura 4.27 Porcentaje de extracción de cobre, con un volumen de reactor de 2 L en el pretratamiento, con 10 g de mineral en 250 mL de 1 M H ₂ SO ₄ . Extraído con lixiviación oxidativa 1 M H ₂ SO ₄ + 0.1 M CuSO ₄ + 3.83 M ACN.....	58
Figura 4.28 Porcentaje de extracción de hierro, de 10 g de mineral, con un volumen de reactor de 1 L para el pretratamiento reductivo. Se aplicó una corriente de 1.13 A, resultando en un potencial de celda de 7 V.	59
Figura 4.29 Porcentaje de extracción de cobre, de un residuo del pretratamiento en un reactor de 1 L. Lixiviación oxidativa 1 M H ₂ SO ₄ + 0.1 M CuSO ₄ + 3.83 M ACN.	60
Figura 4.30 Porcentaje de extracción de hierro, con hoja de aluminio como electrodo, 10 g de mineral en 250 mL de 1 M H ₂ SO ₄ , Reactor de 600 mL.	61
Figura 4.31 Porcentaje de extracción de cobre, de un residuo del pretratamiento en un reactor de 600 mL con hoja de cobre como electrodo. Lixiviación oxidativa 1 M H ₂ SO ₄ + 0.1 M CuSO ₄ + 3.83 M ACN.	62

Figura 4.32 Difractograma de rayos X del pretratamiento reductivo con la hoja de aluminio. Volumen de reactor de 600 mL. Se aplicaron 1.13 A, resultando en un potencial de celda de 5.2 V.	63
Figura 4.33 Porcentaje de extracción de hierro, 10 g de mineral en 250 mL de 1 M H ₂ SO ₄ . con un volumen de reactor de 600 mL, para el pretratamiento reductivo, Se aplicaron 1.13 A, resultando un potencial de celda de 5 V.	66
Figura 4.34 Porcentaje de extracción de cobre, con una temperatura de 40 °C, con un volumen de reactor de 600 mL, en el pretratamiento reductivo. Extraído con lixiviación oxidativa 1 M H ₂ SO ₄ + 0.1 M CuSO ₄ + 3.83 M ACN.	67
Figura 4.35 Difractograma de rayos X del residuo del pretratamiento reductivo, correspondiente al sistema de 40 °C. Con un volumen de reactor de 600 mL. Se aplicaron 1.13 A, resultando en un potencial de celda de 5 V.	68
Figura 4.36 Porcentaje de extracción de Fe con 10 gr de mineral, con diferentes sistemas de pretratamiento. Un volumen de reactor de 600 mL. 1.13 A.	70
Figura 4.37 Porcentaje de extracción de Cu de los residuos del pretratamiento con los diferentes sistemas de pretratamiento reductivo. Extraído con lixiviación oxidativa 1 M H ₂ SO ₄ + 0.1 M CuSO ₄ + 3.83 M ACN.	71

INTRODUCCIÓN

El cobre es el tercer metal más utilizado en el mundo, después del acero y del aluminio. Debido a sus propiedades físicas y químicas, el cobre está incluido en un número elevado de aleaciones. También, se puede reciclar un número casi ilimitado de veces sin que pierda sus propiedades mecánicas. [Cochilco (2008)]

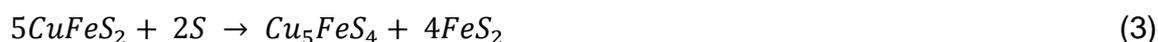
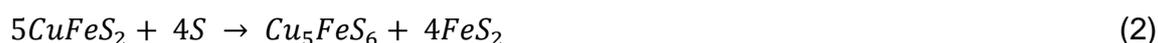
La calcopirita CuFeS_2 es el mineral de cobre más abundante (70% de las reservas mundiales) y constituye la fuente más importante en la producción de cobre [Fuentes-Aceituno y col. (2008)]. En la actualidad éste mineral es procesado principalmente por pirometalurgia, en donde el mineral es fundido en un horno a altas temperaturas. El proceso anterior produce gas SO_2 , el cual puede causar lluvia ácida y otros problemas ambientales. Por lo mismo, resulta costoso instalar un proceso de fundición para procesar el mineral. [Fuentes-Aceituno y col. (2008)]

La industria metalúrgica ha buscado alternativas más amigables al medio ambiente. [Dresinger y col. (2002)] En éste sentido, se han propuesto varios procesos hidrometalúrgicos, cuya etapa principal es la lixiviación con oxidantes químicos ó biológicos, los cuales buscan evitar grandes impactos en la contaminación del medio ambiente, logrando con ello integrarse a los procesos verdes y sustentables. [Dong y col. (2009)]. Sin embargo, estos procesos tienen varios inconvenientes al momento de tratar el mineral de calcopirita (CuFeS_2), algunos de ellos son; la codisolución de cobre y hierro, y a su vez la necesidad de condiciones extremas de presión, temperatura y el uso de agentes oxidantes (lixiviación oxidativa), [Muir y col. (1975)], o bien la necesidad de largos

tiempos de procesamiento (biolixiviación) para obtener extracciones de cobre relativamente elevadas [Vilcáez y col. (2008)].

Varios investigadores coinciden que estos problemas son ocasionados por la formación de fases pasivas en la capa externa del mineral de calcopirita, tal como azufre elemental ó jarositas ($KFe^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$) [Hackl y col. (1995); Senanayake (2009)].

Para evitar la pasivación, se han propuesto pretratamientos térmicos, cuyo propósito es modificar la red cristalina y obtener fases o minerales que sean más fácilmente lixiviables. Parker y col. (1975) pretrataron a la calcopirita térmicamente con diferentes cantidades de azufre elemental, en un intervalo de temperatura de 400 a 600°C. Encontrando que los principales productos formados variaron con la temperatura: a 400 °C, covelita (CuS) y pirita (FeS_2) (ecuación 1); a 460 °C, idaita (Cu_5FeS_6), pirita y trazas de covelita (ecuación 2); y arriba de 500°C, bornita (Cu_5FeS_4), pirita y trazas de covelita (ecuación 3).



Una vez que el mineral fue pretratado, la extracción de cobre se llevó a una etapa posterior de lixiviación oxidativa, y se pudo observar que el porcentaje de extracción todavía era pobre, logrando solamente entre 48 y 65%. En éste sentido, Padilla y col., (2003) propusieron un sistema similar al anterior, donde se lleva a cabo otra reacción (ecuación 4); ellos demostraron que los principales productos fueron covelita (CuS) y pirita (FeS_2). También obtuvieron altas extracciones de cobre con poca lixiviación de hierro, debido a la formación de pirita.



No obstante lo anterior, el proceso es costoso debido a las altas temperaturas requeridas.

Un planteamiento alternativo para el tratamiento de calcopirita, es la descomposición reductiva [Dreisinger y col. (2002)].

La mayoría de las investigaciones realizadas utiliza metales como agentes reductores, tales como hierro, plomo, cobre y aluminio, en medio ácido, [Shirts M. B. y col. (1974); Dreisinger y Abed, (2002); Hackl (1995); Lapidus y Doyle, (2006)]; sin embargo, estas investigaciones involucraron el uso excesivo de reactivos, y la contaminación de las soluciones que son los inconvenientes principales que limitan su uso comercial.

Biegler y col. [(1975, 1976 y 1977)] propusieron la reducción galvánica directa de la calcopirita (CuFeS_2), produciendo calcocita (Cu_2S), pero nunca tuvo una aceptación comercial, debido a las aparentes dificultades técnicas de la implementación del proceso. Recientemente, Fuentes-Aceituno y col. (2008), lograron la reducción de la calcopirita a una mezcla de calcocita (Cu_2S) y cuprita (Cu_2O), en un reactor de electrólisis, que opera con una lechada de calcopirita (CuFeS_2) en una solución de ácido sulfúrico a 25°C .

Este proceso es llevado a cabo en dos etapas, la primera es la reducción electroasistida de calcopirita, ahí se extrae el hierro de la calcopirita y la segunda etapa es una lixiviación oxidativa, donde se extrae el cobre de los diferentes minerales formados en la reducción (Cu_2S , CuS y Cu_2O), hacia una solución, a partir de la cual se puede recuperar el cobre en forma metálica. Sin embargo, en los trabajos anteriores, se ha visto que todavía es necesario oxidar las fases formadas. Calcocita (Cu_2S), y especialmente covelita (CuS), ya que tienen estructuras que son difíciles de romper.

En años recientes, se han estudiado varios solventes orgánicos para la solvatación de iones metálicos, concluyendo en un gran número de procesos hidrometalúrgicos [Muir y col. (1975)]. En éste sentido, Muir y col. (1975) descubrieron que el ion cuproso se estabiliza en soluciones acuosas, con 2-4 moles de nitritos orgánicos por mol de Cu. Los solventes que recomiendan son acrilonitrilo y acetonitrilo (ACN), debido a que son industrialmente fáciles de conseguir, baratos y relativamente estables.

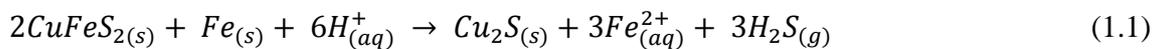
Con base en lo anterior, se propone explorar la lixiviación oxidativa, para los productos obtenidos en la reducción de calcopirita. Para extraer el cobre se utilizaron soluciones que contenían ácido sulfúrico, un oxidante (sulfato cúprico) y/o acetonitrilo ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ACN}/\text{CuSO}_4$). Con las soluciones anteriores se espera evitar la formación de otras fases refractarias, como la covelita (CuS), porque el cobre no pasa al estado de oxidación Cu^{2+} . De esta manera, se producirá una solución apta para alimentar directamente a la etapa de electroganado de cobre.

CAPÍTULO 1

1 ANTECEDENTES

1.1 PRETRATAMIENTO REDUCTIVO DE CALCOPIRITA

La mayoría de las propuestas para conformar nuevos procesos hidrometalúrgicos de cobre se basan en la descomposición oxidativa de calcopirita como un método primario de tratamiento. Un acercamiento alternativo puede ser la descomposición reductiva [Dreisinger y Abed, (2002)]. Para lo anterior, se ha empleado la adición de metales en estado basal, como el hierro, el cual ha logrado resultados interesantes. En éste sentido, Dreisinger y Abed (2002) desarrollaron un sistema de pretratamiento reductivo, en un reactor batch, donde se llevan a cabo las siguientes reacciones en paralelo, es decir se realizan al mismo tiempo, las cuales compiten por el hierro (ecuación 1.1 y ecuación 1.2).



La ecuación 1.1 es la contribución a la reducción de calcopirita y la ecuación 1.2 es la reacción de evolución de Hidrógeno. Ellos concluyeron que, tan pronto como las partículas del sólido estén en contacto con la solución lixiviante, se establece un par galvánico y los productos de la reacción son liberados. En su sistema se obtiene una conversión del 60 %, a una temperatura de 65°C, que estipulan como la temperatura óptima, dado que a temperaturas menores obtienen conversiones más bajas.

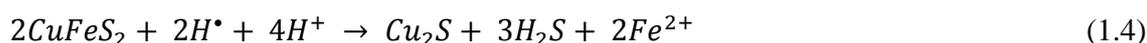
A una temperatura mayor, la conversión disminuye, lo cual ellos atribuyeron a la aceleración de la evolución de hidrógeno, representada por la ecuación 1.3, dado que es una reacción endotérmica. La cual compite con la reacción de lixiviación de calcopirita (ecuación 1.1)

Las variables que afectaron mayormente a la cinética son la concentración inicial de ácido, tamaño de partícula y temperatura.

Otro sistema que utiliza pretratamiento reductivo es el que proponen Fuentes y col. (2008a), donde utilizan un reactor de electrolisis, que opera con una lechada de calcopirita (CuFeS_2) en una solución de ácido sulfúrico a 25°C . En su investigación determinaron que el agente de reducción activo, es una especie de hidrógeno monoatómico que se forma sobre la superficie del cátodo.



A su vez, el hidrógeno monoatómico reacciona con las partículas de calcopirita cuando éstas entran en contacto con el electrodo:



Si la reducción sigue, se puede llegar hasta cobre metálico. El tiempo al cual ocurre, depende marcadamente de la densidad de corriente [Biegler T. (1976)].



El cobre metálico recién formado puede reaccionar con oxígeno disuelto para formar la cuprita;

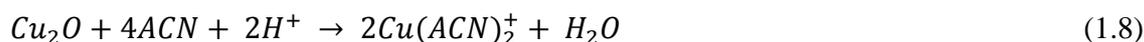
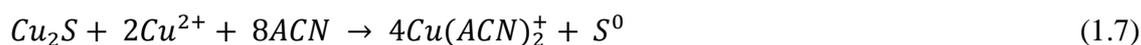


En éste trabajo se analizaron los residuos de la reducción, por medio de la técnica de pasta de carbón, encontrando mayoritariamente cuprita mezclada con un poco calcocita [Fuentes y col., (2008b)].

1.2 LIXIVIACIÓN DE COBRE

En la práctica industrial, la electrodeposición del cobre (electroganado) se lleva a cabo a partir de soluciones concentradas de ácido sulfúrico [Habashi (1992)]. En dichas soluciones, el cobre existe como ion cúprico (estado de oxidación 2+). Entonces, la lixiviación del cobre a partir del residuo de la calcopirita reducida debe llevarse a cabo en medios de sulfato [Hackl y col. (1995)]. Intentos de implementar recuperaciones a partir de soluciones con iones cloruro (HCl) han resultado sumamente costosos debido al elevado nivel de corrosión inherente con éste medio. [Dresinger y Abed (2002)]. Por lo anterior, es importante encontrar un sistema de lixiviación oxidativa de los residuos, que sea capaz de producir soluciones de cobre en medios de sulfato.

El acetonitrilo (ACN) es de los pocos ligandos, además del ion cloruro, que compleja fuertemente al ion cuproso [Parker y col. (1975)], permitiendo la formación del par redox Cu(II)/Cu(I). Por lo tanto, las reacciones de la lixiviación oxidativa de las diferentes fases en el residuo de la reducción electro-asistida son las siguientes:



La ventaja de usar el ACN es que no es corrosivo como el ion cloruro.

La mayoría de los sistemas hidrometalúrgicos propuestos, se han enfocado en la lixiviación oxidativa de calcopirita lo cual es una extracción directa de cobre.

El proceso de reducción electroasistida es prometedor, ya que logra porcentajes de extracción de hierro y cobre relativamente altos en tiempos cortos. Ya que es un proceso novedoso, en la literatura se encuentra escasa información acerca de la extracción de cobre a partir de los residuos generados en la reducción electroasistida (Cu_2S , Cu_2O). Es por ello que en éste trabajo se estudian diferentes sistemas para la mayor extracción de cobre de estos minerales.

Los procesos propuestos por los diferentes investigadores han carecido de un desarrollo más allá de escala laboratorio. Demostrando con ello no ser aplicables en la industria hasta el momento.

Lo cual muestra una necesidad de escalamiento del proceso de reducción electroasistida, que es abordada en éste trabajo.

OBJETIVO

Realizar la extracción de todo el cobre contenido en la calcopirita (CuFeS_2), basado en las etapas de pretratamiento reductivo y lixiviación oxidativa y analizar el comportamiento de la oxidación de los minerales generados en el pretratamiento reductivo de la calcopirita: que son calcocita y cuprita (Cu_2S y Cu_2O).

HIPOTESIS

El uso de agentes volátiles como el ACN se han estudiado en la complejación o solvatación de metales. Descubriendo propiedades interesantes, las cuales han tenido impacto en procesos hirometalurgicos. El ion Cu^+ es fuertemente solvatado por nitritos orgánicos en soluciones acidificadas. El ACN es uno de los mejores que complejan el ion cuproso con una constante de equilibrio; $K = 10^{4.5}$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$, lo que significa que el complejo formado es estable a temperatura ambiente. [Muir D. M. y col (1975)].

Para la extracción de Cobre de los minerales de calcocita (Cu_2S) y Cuprita (Cu_2O), el uso de acetonitrilo (ACN) facilita la lixiviación de cobre debido a la formación del complejo de $\text{Cu}(\text{ACN})_2^+$, ya que como se observa en la Figuras 2.1 y 2.2 el uso de ACN disminuye el potencial de disolución del cobre, de 03 a 0.15 V. Lo cual lo hace energéticamente más fácil de lixiviar. Las reacciones sugeridas que suceden son ilustradas por las ecuaciones 1.7 y 1.8.

CAPÍTULO 2

2 CONSIDERACIONES TEÓRICAS - ASPECTOS TERMODINAMICOS

En un mineral, la fase metálica de interés está distribuida en un sólido más o menos permeable. La velocidad de lixiviación está dominada principalmente por la velocidad de difusión a través del sólido [McCabe y col. (2007)]. Las especies se forman dependiendo de varios factores, tales como el equilibrio redox, la solubilidad de la especie metálica determinada por los complejantes o ligantes que se encuentren en el sistema y el pH. Los numerosos equilibrios que se deben considerar en éste sistema originan la necesidad de utilizar software para generar representaciones de la información que facilite el planteamiento de una estrategia de experimentación. El paquete Medusa© [Puigdomenech 2004], con base en un algoritmo desarrollado por Eriksson (1979), que minimice la energía libre de las reacciones consideradas, permite determinar la existencia y predominio de las especies químicas bajo condiciones específicas. Empleando dicho software, se pueden generar diagramas bi-dimensionales de predominio, de distribución ó de tipo-Pourbaix. De esta manera, en la Figura 2.1, se muestra la información concerniente al comportamiento redox del sistema simple de cobre en ácido sulfúrico, donde se observa que a potenciales arriba de 0.3 V, se forma el ion cúprico complejado con sulfato (CuSO_4), se ilustra también que al momento que se aumenta el potencial reductivo pasa directamente a cobre metálico, sin pasar por el ion Cu(I) , a un potencial casi independiente del pH. Consecuentemente, no se puede considerar éste sistema con características oxidantes.

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 184.00 \text{ mM}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{TOT}} = 1.00 \text{ M}$$

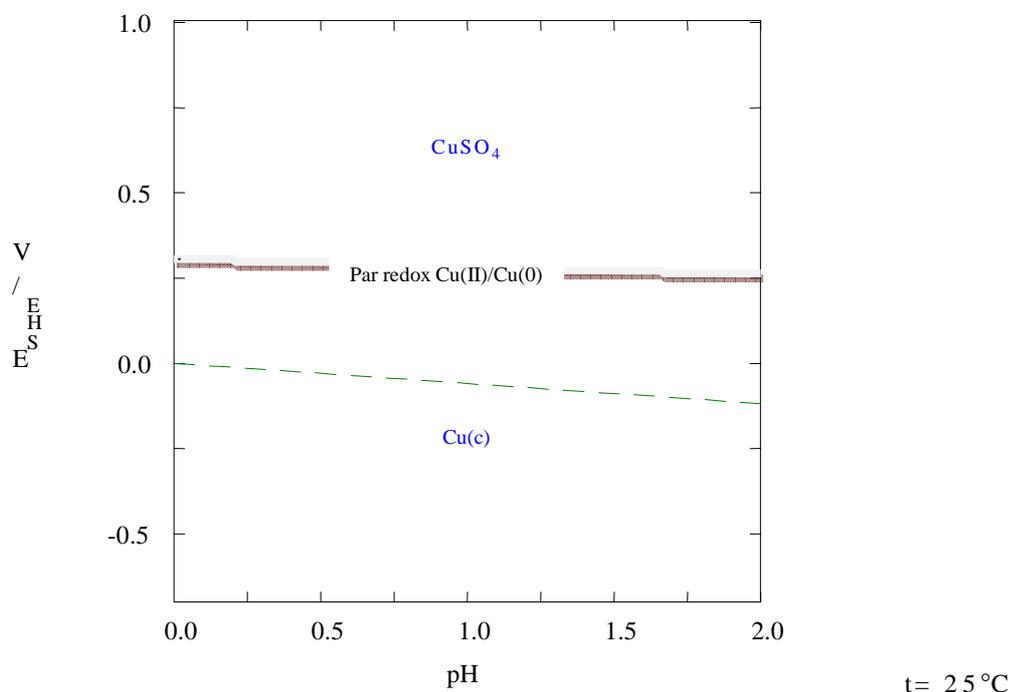


Figura 2.1 Diagrama de tipo Pourbaix (Eh vs pH) para el sistema de cobre en ácido sulfúrico

En cambio, si hubiera un ligando que estabilizara el ion cuproso, el sistema podría adquirir poder oxidante. El ligando es un factor muy importante ya que modifica la esfera de coordinación del ion metálico y con ello, puede modificar la solvatación del cobre. Los ligandos más comunes para establecer el par redox Cu(II)/Cu(I) o el ion cuproso, son los halógenos (Cl^- , Br^- e I^-), tiourea y tiosulfato. Sin embargo, los primeros producen soluciones sumamente corrosivas y los últimos dos son inestables a las condiciones requeridas para lixiviar. El ion Cu^+ es también fuertemente coordinado por el acetonitrilo (ACN), el cual constituye un ligando interesante por su elevada solubilidad en agua, disponibilidad y precio.

Se observa en la Figura 2.2, la separación de las zonas de predominio de las fases, que es la línea donde se forma el par redox Cu(II)/Cu(I) donde se establece el potencial de oxidación (0.5 V vs SHE).

En la comparación de las Figuras 2.1 y 2.2, es importante notar que con el uso de ACN se disminuye el potencial requerido para la reducción de cobre metálico que inicialmente es de 0.30 a 0.15 V, volviéndolo energéticamente más difícil de electroreducir el cobre, por el potencial del para redox Cu(I)/Cu(0) de 0.520 V ya que el potencial del par redox Cu(II)/Cu(0) es de 0.340 V, observando que requiere mayor potencial para el primer caso, esto podría constituir una desventaja posterior para el electrodepósito de cobre. Sin embargo, es preciso señalar que se requeriría menos corriente, debido a que la reacción de $\text{Cu}(\text{ACN})_2^+/\text{Cu}(0)$ es galvánica y solo demanda un electrón, en lugar de dos que con el par redox Cu(II)/Cu(0).

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{TOT}} = 184.00 \text{ mM}$$

$$[\text{ACN}]_{\text{TOT}} = 3.83 \text{ M}$$

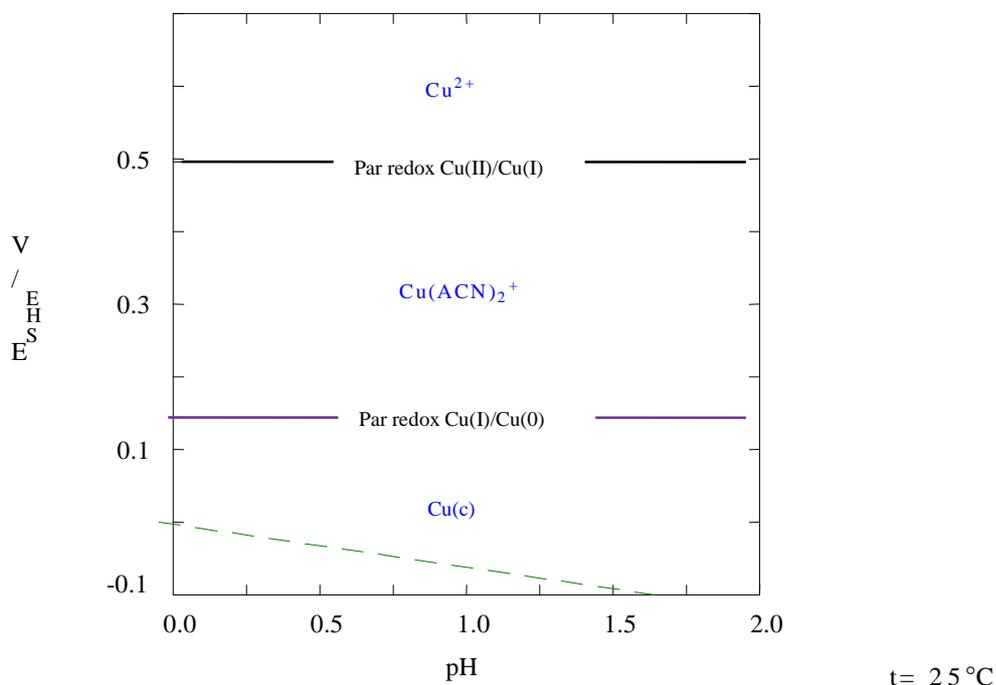


Figura 2.2 Diagrama de tipo Pourbaix (E_h vs pH) para el sistema de cobre en ácido sulfúrico y acetonitrilo (ACN).

En la Figura 2.3 se presenta la distribución de las especies de cobre, en presencia de ACN y azufre en medio ácido, ($\text{pH} = 0$) como función del potencial de oxidación, en el cual se puede observar que, en condiciones reductoras, se favorece la formación de calcocita (Cu_2S).

A medida que se aumenta el potencial de oxidación, se forma una fase no estequiométrica de sulfuro de cobre, djurleita ($\text{Cu}_{1.934}\text{S}$), el complejo $\text{Cu}(\text{ACN})_2^+$ y finalmente ion cúprico. De acuerdo con la Figura 2.3, existe una ventana entre 0.36 y 0.50 V (aproximadamente 140 mV), donde puede existir la solubilización de $\text{Cu}(\text{ACN})_2^+$.

Éste valor es pequeño, y requeriría mantener las concentraciones de Cu(II) y ACN en exceso, para lograr la lixiviación.

A éste mismo potencial, y un pH de 1 a 2 se presentan fases de óxidos de cobre con hierro, tal como delafosita (CuFeO_2), impidiendo la disolución de cobre. Con lo anteriormente expuesto se puede concluir que el ion cúprico, aún en la presencia de ACN, no tiene la capacidad de lixiviar cobre a partir de la calcopirita.

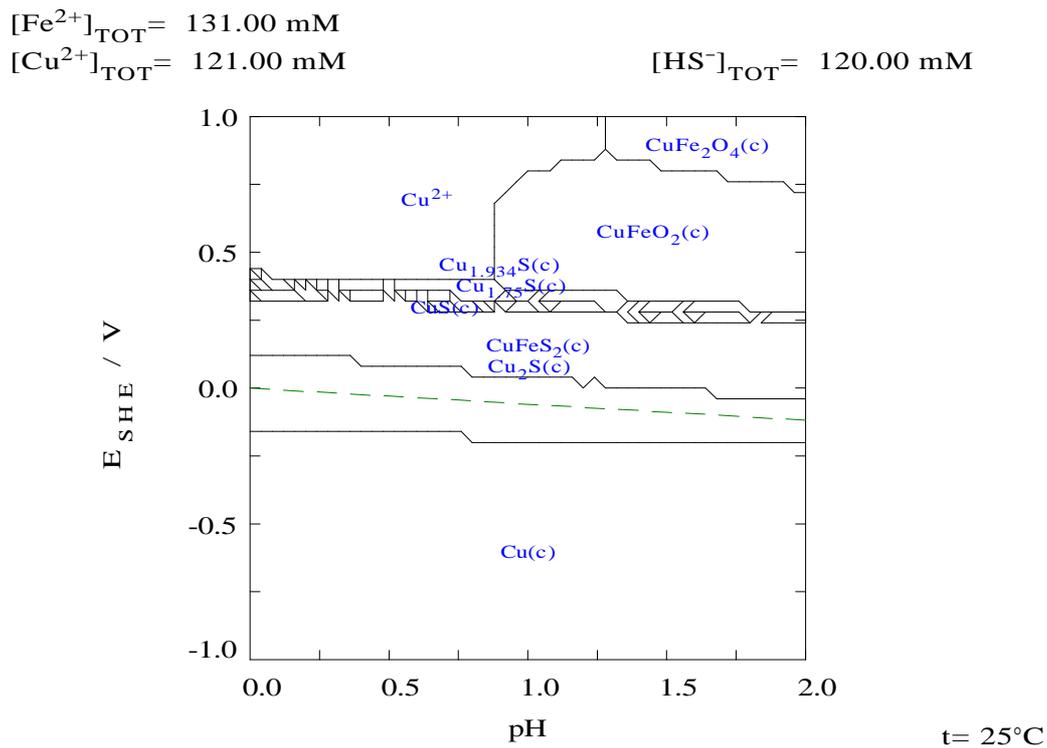


Figura 2.4 Diagrama de Pourbaix de Cobre en presencia de Hierro y ácido sulfúrico.

CONCLUSIONES DE CAPÍTULO

El diagrama de Pourbaix es una herramienta funcional en los procesos acuosos ya que esta nos puede predecir las fases que se forman, a diferentes condiciones y con diferentes concentraciones de las especies presentes. Con el uso de ellos se observó que para el caso de calcocita el uso de acetonitrilo es beneficioso ya que forma el complejo $\text{Cu}(\text{ACN})_2^+$, y para el caso de calcopirita no interfiere ya que con estas especies presentes no se forma dicho complejo.

CAPÍTULO 3

3 EXPERIMENTAL

La parte experimental se efectuó en varias etapas, dos de ellas fueron de lixiviación y una de caracterización. A su vez, las etapas de lixiviación se llevaron a cabo en dos partes una lixiviación reductiva o pretratamiento reductivo, y lixiviación oxidativa en medio acuoso. Se realizó el pretratamiento a la calcopirita, para evitar la pasivación, ó formación de fases insolubles, de la misma. La lixiviación oxidativa se llevó a cabo con los productos del pretratamiento reductivo de la calcopirita (calocita y cuprita), primero en forma pura y posteriormente con los residuos de la reducción, para extraer el cobre, ya que en el pretratamiento solamente se extrae el hierro.

El mineral de calcocita utilizado en todos los experimentos fue suministrado por Ward's Natural Science Establishment, Inc. y provenía de Butte, Montana; el proveedor del mineral de cuprita, proveniente de Pinal Colorado, Arizona, fue Excalibur Mineral Company. Se molieron y tamizaron los minerales hasta pasar por una malla de 300, y después se dejó secar al aire. El concentrado mineral fue suministrado por Grupo Industrial Peñoles de la mina Sabinas, ubicada en Zacatecas México, con la siguiente composición mineralógica, 60-62 % de calcopirita, 12-14 % pirita, 10 % esfalerita y 6 % galena.

3.1 PRETRATAMIENTO REDUCTIVO DE CALCOPIRITA

La primera etapa de experimentación consistió en un pretratamiento reductivo de concentrado de calcopirita, con 200 mL de 1 M ácido sulfúrico (H_2SO_4) en un reactor electrolítico, compuesto de un electrodo de aluminio y ánodo de DSA (Figura 3.1). El volumen del reactor fue de 600 mL. A las soluciones se agregaron diferentes cantidades de concentrado: 1, 2 y 10 g. El reactor se mantuvo con agitación de 650 rpm. A lo largo del experimento se tomaron muestras a diferentes tiempos, para después hacer análisis de Fe con un Espectrómetro de Absorción Atómica Varian SpectrAA 220FS, para monitorear la extracción de Fe con el tiempo.

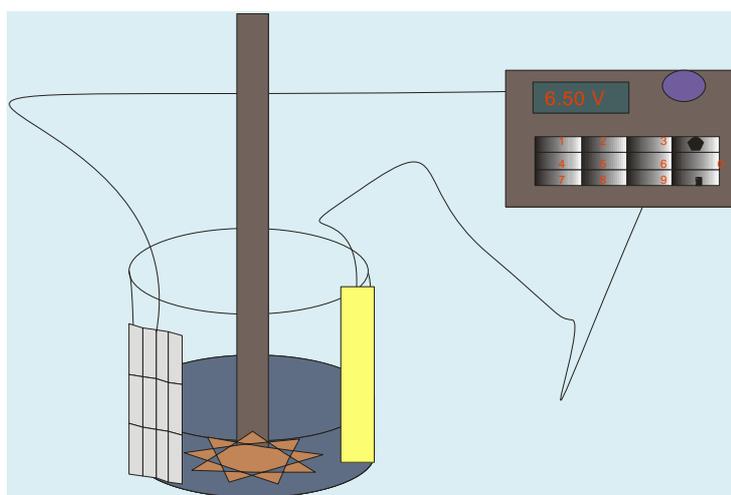


Figura 3.1 Esquema del reactor electrolítico

3.2 LIXIVIACIÓN OXIDATIVA

Después del pretratamiento reductivo, se lixivió el residuo en medio de ácido sulfúrico (H_2SO_4), con acetonitrilo (ACN) y sulfato de cobre (CuSO_4), tomando muestras cada 20 minutos, para monitorear la extracción de cobre con el tiempo. También se hicieron pruebas de lixiviación oxidativa con minerales puros de calcocita (Cu_2S) y cuprita (Cu_2O).

La preparación de las soluciones se realizó con reactivos de grado analítico J.T. Baker. Se prepararon diferentes soluciones dependiendo del mineral a lixiviar. Para la lixiviación de calcocita, se utilizaron varias composiciones para la solución lixiviante: las soluciones sin ACN contenía 100 mL 1 M H_2SO_4 y las con ACN 80 mL 1 M H_2SO_4 y 20 mL ACN. A las mencionadas soluciones se agregó la cantidad deseada de CuSO_4 : 0, 0.061, 0.086 ó 0.10 M. Se realizaron los experimentos de lixiviación en un vaso de precipitado de 600 ml con agitador magnético (Figura 3.2). Una vez preparada la solución lixiviante, se añadió 0.5 g de calcocita.

Para el caso de la cuprita, se hicieron tres soluciones, dos con ACN y otra con solo H_2SO_4 . En las que contenían ACN primeramente se hizo una mezcla similar al procedimiento de lixiviación de calcocita, se agregaron 80 mL de 1 M H_2SO_4 y 20 mL de ACN al 99.98% de pureza, en la otra solo se agregaron 100 ml de 1 M H_2SO_4 . A la solución ya preparada, se añadieron 0.5 g de cuprita, utilizando también un vaso de precipitado de 600 mL para llevar a cabo la reacción.

Durante los experimentos se tomaron muestras del licor a diferentes tiempos para realizar análisis de cobre, en un espectrómetro de absorción atómica Varian SpectrAA 220FS. Esto para monitorear la extracción de cobre con el tiempo. Una vez terminados los experimentos, se filtró el residuo y se dejó secar a condiciones ambientales.

Posteriormente se analizó por difracción de rayos X, en un difractómetro D8 Advanced, con un paso de 0.010° , tiempo de paso de 0.1 segundo y una temperatura de 25°C , esto para conocer las especies que se forman en la lixiviación.

En los primeros experimentos se añadieron fases relativamente puras, para disponer de una referencia, después se hicieron las mismas pruebas con residuos de varios pretratamientos reductivos, obteniendo resultados similares.

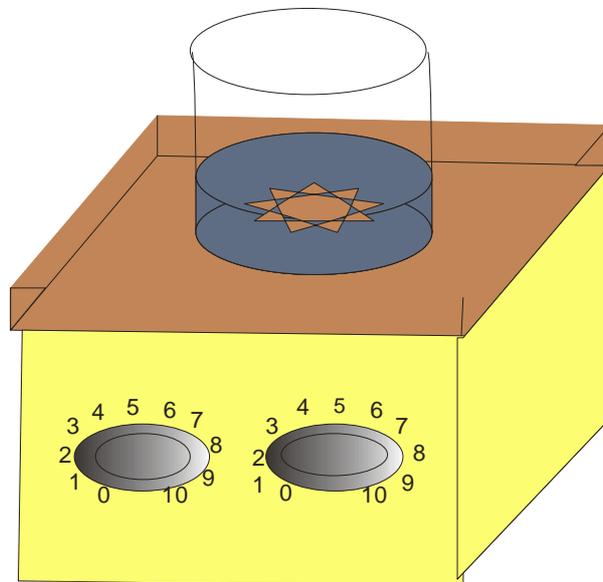


Figura 3.2 Esquema del equipo de lixiviación oxidativa

3.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

En éste trabajo se hizo una caracterización electroquímica, por medio de la técnica de preparación de electrodos de pastas de carbón. Dicha técnica se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo, tanto en el sentido directo como en el inverso, es decir realizando lo que se denomina un barrido triangular de potencial. El barrido de potencial se inicia en el valor de potencial establecido por el electrodo sin pasar corriente (OCP, por sus siglas en Inglés) hasta un valor de corte E_{λ} , tanto en el sentido positivo como el negativo. En éste tipo de perturbación, la pendiente de la variación de potencial se conoce como "velocidad de barrido". [Holgún Q. S. y col (1988)]. El barrido puede ser iniciado en cualquier sentido (anódico o catódico) y esta técnica permite repetir el mismo ciclo las veces que sea necesario. Los experimentos se llevaron a cabo, con el uso de un potenciostato/galvanostato PAR 263A, los cuales sirvieron como base para la investigación, para determinar la naturaleza de las reacciones redox de la calcopirita ó de la calcocita en los medios. Se prepararon los electrodos de pasta de carbón usando; minerales de calcopirita y calcocita puros, de origen previamente dicho, polvo de grafitos (Alfa Aesar 99.999% 2-15 μ m) y aceite de silicón (Sigma, $\rho = 0.96$ g/mL), como aglutinante. Las cantidades fueron las siguientes; 0.4 g de polvo de grafito y 0.1 g de la especie electroactiva (calcopirita o calcocita pura). Ellos fueron mezclados en un mortero de ágata con 0.15 mL de aceite de silicón hasta generar una mezcla homogénea. Se colocó dicha mezcla en una jeringa de polietileno (0.7 cm de largo y 0.2 cm de diámetro interno) y fue compactado usando el embolo de la jeringa. Se utilizó un alambre de platino soldado a cobre con soldadura de plata, para establecer el contacto para la caracterización electroquímica de la superficie modificada.

Para cada pasta de carbón, se caracterizó su superficie electroquímicamente, usando como electrodo de trabajo (pasta de carbón electrodo-mineral [CP-M]). Para complementar la celda electroquímica de tres electrodos, fueron empleados un electrodo de referencia saturado de sulfato mercurioso (Radiometer Analytical) $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (SSE) y un contra-electrodo de grafito (Alfa Aesar 99.99%).

Se colocaron 50 mL de una solución de 1 M H_2SO_4 como medio electrolítico a 25 °C en la celda. Se burbujeó una corriente de nitrógeno durante 30 minutos para eliminar el O_2 y CO_2 . Después de éste tiempo, fue introducido el electrodo de pasta de carbón (CP-M). Después de conectar dicho electrodo al potencióstato se realizaron los voltamperogramas, con una velocidad de barrido de potencial de 20 mV/s, a partir del potencial de circuito abierto (OCP). El esquema del equipo utilizado es presentado en la Figura 3.3.

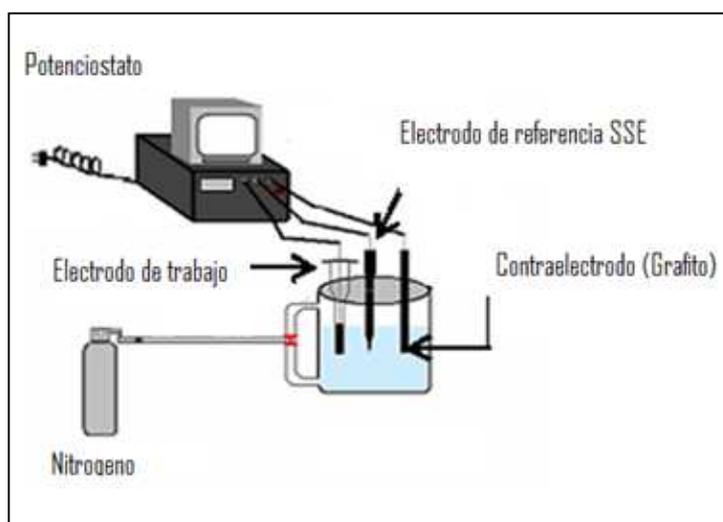


Figura 3.3 Esquema del equipo de caracterización electroquímica

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE FASES PURAS

Para el diseño de un proceso hidrometalúrgico de disolución, es necesario determinar cada paso de las reacciones de disolución. Esas reacciones heterogéneas pueden ser de naturaleza electroquímica, combinada con un intercambio de electrones, o de naturaleza química. Además, se debe considerar; el estado de oxidación de los productos de la reacción, fenómeno de adsorción, paso controlante y energías de activación. Una tentativa puede ser también identificar los productos formados. Los métodos electroquímicos son adecuados para la investigación de esos fenómenos. Sin embargo, es necesario simular con las mismas condiciones de lixiviación. Los minerales deben estar en un estado similar al cual ellos van a ser lixiviados. Los electrodos de pasta de carbón electroactivos se acercan a esos requerimientos [Gerlach y col. (1983)].

La voltametría se caracteriza por la aplicación de una perturbación de potencial en forma de variación lineal con el tiempo. El registro de la respuesta a la perturbación, la corriente, en función del potencial aplicado se denomina voltagrama, voltamograma o voltamperograma.

El tratamiento matemático que proporciona expresiones teóricas que relacionan la corriente de pico, el potencial de pico y otros parámetros experimentales (concentración, velocidad de barrido, temperatura) es similar para ambos procesos. La diferencia radica en las diferentes características cinéticas de los procesos y por tanto, en las condiciones de contorno necesarias para resolver la siguiente ecuación (Ecuación 4.2).

Para un proceso reversible, las concentraciones de las distintas especies en la superficie del electrodo cumplen la ley de Nerst. Para ello, la velocidad de transferencia electrónica debe ser muy alta. [Bard y col. (2001)]. Después de un tratamiento matemático que aparece descrito en cualquier tratado de electroquímica, se obtiene que para un proceso de reducción definido como:



La corriente presenta un máximo que puede expresarse como:

$$I_p = -0.4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D_{Ox}^{1/2} C_{Ox}^* v^{1/2} \quad 4.2$$

Donde

A = Área (cm^2)

D_{Ox} = Coeficiente de difusión de la especie oxidada (cm^2/s)

C_{Ox}^* = Diferencia de concentración de la especie oxidada ($C_{Ox} - C_{Ox}^0$) (mol/cm^3)

C_{Ox} = Concentración de la especie oxidada en diferente valor de potencial (mol/cm^3)

C_{Ox}^0 = Concentración inicial de la especie oxidada

v = Velocidad de barrido (V/s)

I_p = Corriente de pico en (A)

Con esta ecuación se puede observar que para el caso de voltametría cíclica la mayoría de las variables que la componen, permanecen casi constantes, solo la velocidad de barrido (v) y la concentración de la especie oxidada (C_{Ox}^*) son las que tienen más variabilidad que puede ser de consideración en el incremento o disminución de la corriente de pico. Con esto se aprecia que para que la intensidad tenga un cambio significativo es necesario que la concentración de la especie cambie, ya que la intensidad es proporcional a la raíz cuadrada

de la velocidad, por ejemplo si se requiere que la intensidad crezca 10 veces es necesario que la velocidad aumente 100 veces.

En la Figura 4.1 se presenta el voltamperograma iniciado en dirección negativa, de pastas de carbón con calcocita pura, en dos medios; en ácido sulfúrico y en una mezcla de ácido sulfúrico con ACN. Para el caso donde solo se encuentra ácido sulfúrico, se puede ver que aparecen dos picos de reducción (intensidad negativa debido a la transferencia de electrones), seguidos por tres de oxidación (intensidad positiva debido a la donación de electrones). Arce y Gonzalez (2002) establecen que el pico I indica que la calcocita presenta pequeñas cantidades de especies oxidadas sobre su superficie, formadas durante la manipulación de la calcocita, el pico II corresponde a la reducción de calcocita a cobre metálico.[Gerlach y col. (1983)]. Cuando el potencial se invierte en dirección positiva, aparecen varios picos de oxidación, los cuales son asociados a la oxidación de cobre (pico III) y de fases no estequiométricas.

Arce y Gonzalez (2002), establecieron que las especies que se forman en la oxidación son djurleita ($\text{Cu}_{1.92}\text{S}$), digenita ($\text{Cu}_{1.60}\text{S}$) y covelita (CuS) (picos IV y V). En el medio de la mezcla de ácido y acetonitrilo, el comportamiento es similar al del otro medio, en el sentido de que aparecen los mismos picos. Sin embargo, los picos se muestran con mayor intensidad, y a su vez el pico IV se encuentra desplazado hacia la dirección negativa. La mayor intensidad del pico indica que en éste medio el sólido es más reactivo. Esto se puede deber a la interacción del cobre con el ACN, ya que el ion Cu^+ forma un complejo estable con dicho ligando. El desplazo del pico IV se puede relacionar también a la formación del ion $\text{Cu}(\text{ACN})_2^+$, y al mismo tiempo en el mismo medio se evita la formación de la djurleita.

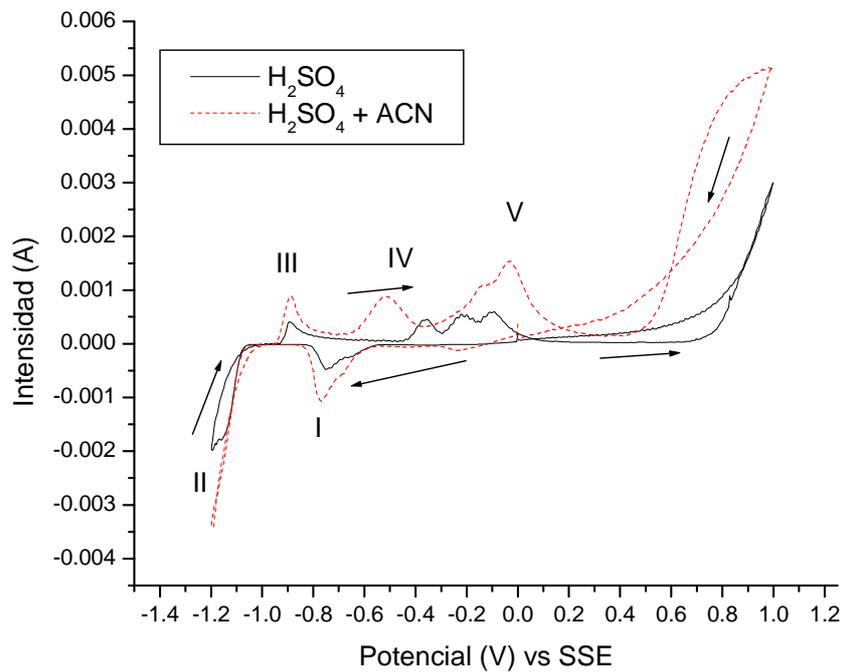


Figura 4.1 Voltamperograma de Calcocita iniciando en dirección negativa, en medio ácido y en ácido con ACN.

En la Figura 4.2 se presentan los voltamperogramas con las mismas condiciones que el anterior, iniciado en dirección anódica, para conocer el comportamiento de la calcocita en condiciones oxidantes. Se observa la formación de una semionda de potencial, para ambos medios. Para el caso del medio de la mezcla se observa que requiere menor potencial de alrededor de 0.45 V para que se presente la oxidación, a diferencia del otro medio donde la oxidación comienza a un potencial de 0.75 V. Se debe la diferencia de potenciales de oxidación y la magnitud mayor a la interacción del cobre, contenido en la fase mineral, con acetonitrilo. Además, el crecimiento pronunciado de la corriente a partir 0.45 V indica un aumento significativo en la reactividad relativa al medio de puro ácido.

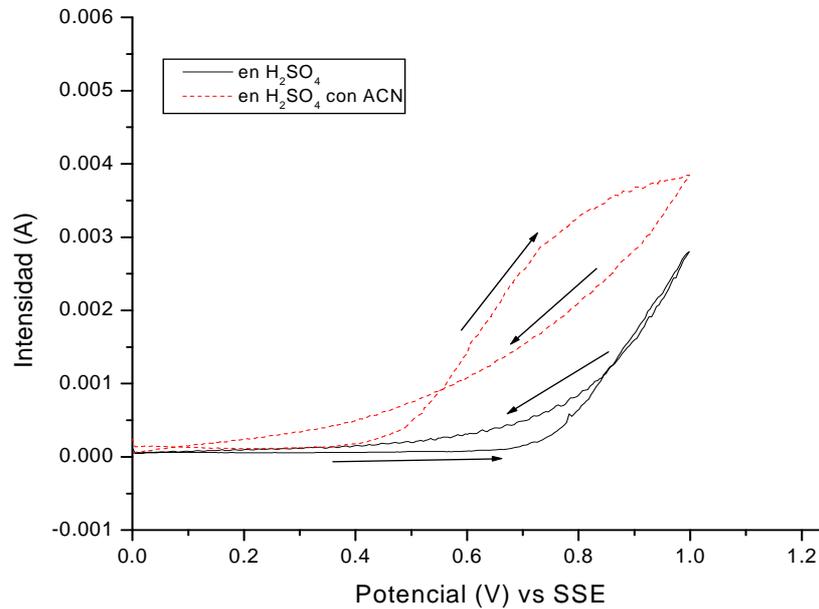


Figura 4.2 Voltamperograma de Calcocita iniciando en dirección positiva, en medio ácido y en ácido con ACN.

Después de conocer el comportamiento del componente que probablemente queda en el residuo obtenido del pretratamiento de calcopirita, es necesario analizar el comportamiento de la calcopirita, a potenciales oxidativos y reductivos que permita conocer las posibles reacciones en ambos medios.

En la Figura 4.3 se muestran los voltamperogramas de calcopirita (CuFeS_2), en ácido sulfúrico y una mezcla de ácido sulfúrico y acetonitrilo, los cuales son iniciados en OCP (-0.15 V vs SSE) hacia dirección anódica. Los bajos valores en los cambios generados en la corriente, revelan la pasivación de la calcopirita [Fuentes-Aceituno y col. (2008)], así se explica el porqué las bajas extracciones de cobre a potenciales oxidativos en el medio de solo ácido sulfúrico.

En presencia de ACN, se puede observar que el pico de pasivación se desplaza ligeramente hacia un menor potencial y registra valores más elevados, pero tiene una pendiente menor que la que se obtiene con calcocita (Cu_2S).

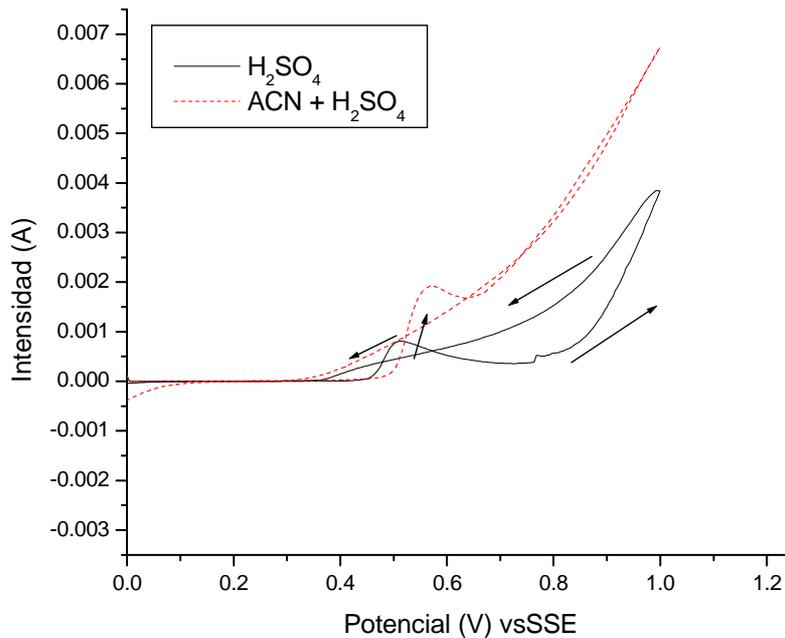


Figura 4.3 Voltamperograma de calcopirita iniciando en dirección positiva, en medio ácido.

Al analizar el comportamiento de calcopirita a potenciales reductivos (Figura 4.4), en el medio de solo ácido sulfúrico, se observa la formación de cuatro picos; el pico I muestra la reducción de calcopirita a cobre metálico. Cuando se invierte el potencial hacia la dirección positiva, varios picos de reoxidación aparecen, los cuales son asociados a las fases de cobre (picos II, III y IV). Se asocia el pico II con la oxidación del cobre metálico, producido en el pico I a calcocita. El pico III corresponde a la oxidación de calcocita generada en la reducción.

Varios autores han encontrado en un medio similar, que el pico IV se debe a la covelita generada a partir de la oxidación de la calcocita. [Gerlach y Kuzei (1983); Arce y Gonzalez (2002)].

En el medio de la mezcla de ACN y H_2SO_4 se presentan también cuatro picos, aunque algunos son diferentes del caso anterior. El pico I, que se vislumbra ligeramente en el caso anterior, es la reducción de la calcopirita a calcocita, que aparentemente se facilita en la presencia de ACN. Los picos I y II corresponden a la formación y oxidación de cobre metálico, respectivamente, los cuales se presentan desplazados hacia potenciales menos negativos, implicando una mayor reactividad en éste medio. Lo mismo se puede comentar sobre la conversión de la calcocita a covelita (pico IV) y su subsecuente oxidación.

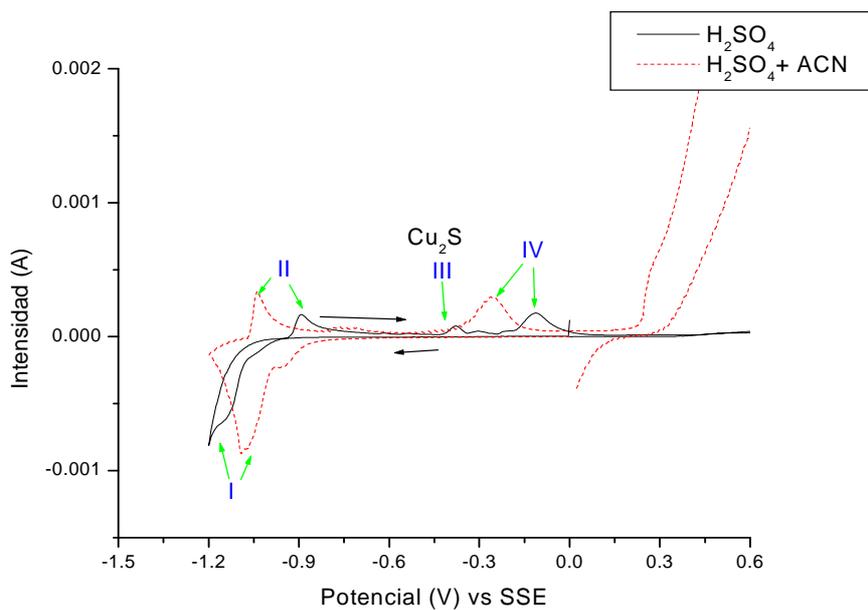


Figura 4.4 Voltamperograma de calcopirita iniciando en dirección negativa, en medio ácido.

El análisis anterior indica que la presencia de acetonitrilo facilitaría tanto los procesos reductivos, pero aún más los oxidativos de las fases sulfuradas de cobre.

4.2 LIXIVIACIÓN OXIDATIVA DE FASES PURAS

La calcocita y cuprita se producen en la lixiviación electro-asistida. Para observar el comportamiento en la etapa oxidativa de las dichas fases, se realizaron experimentos preliminares con minerales de calcocita y cuprita. Se analizaron por medio de la técnica de rayos X para determinar su pureza, cuyos espectros se presentan en las Figuras 4.5 y 4.6.

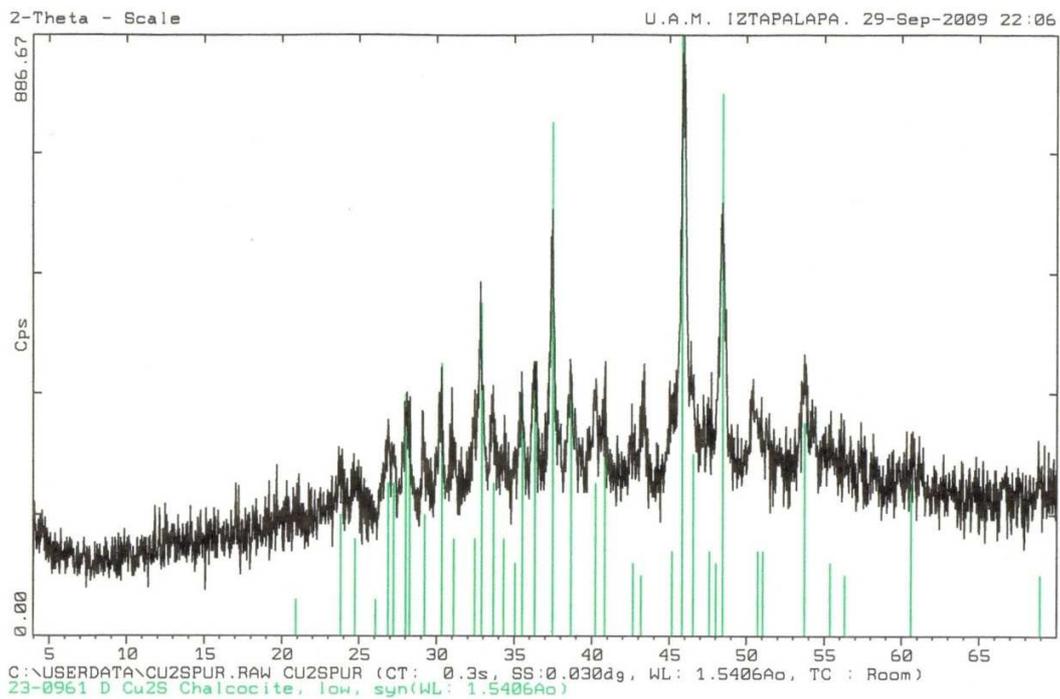


Figura 4.5 Difractograma de calcocita pura.

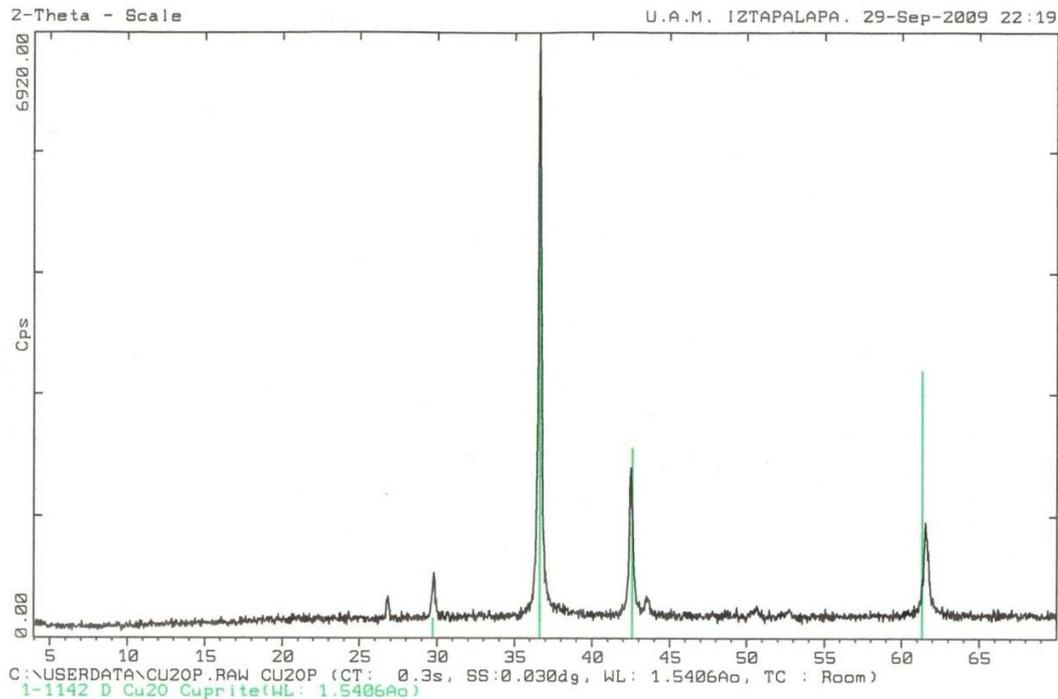


Figura 4.6 Difractograma de rayos X del mineral de Cuprita puro.

Como se demostró en los diagramas de tipo Pourbaix, es necesario aumentar el potencial oxidativo para poder lixiviar el cobre a partir de las fases sulfuradas. Se logra lo anterior con el uso del sulfato de cobre (CuSO_4). En los experimentos se varió la cantidad de sulfato de cobre para modificar el potencial de la solución.

En la Figura 4.7 se presentan los porcentajes de extracción de cobre a partir de calcocita con acetonitrilo y diferentes concentraciones de CuSO_4 , éste último utilizado como oxidante ya que se forma el par redox Cu(II)/Cu(0) con un potencial oxidante de 0.520 V. En dicha figura se puede ver que el orden de efectividad para la extracción de cobre es el siguiente $0.06\text{M} > 0.08\text{M} > 0.1\text{M} > 0\text{M}$. Con únicamente ácido sulfúrico y acetonitrilo (ACN), se obtiene el menor porcentaje de extracción de cobre; éste sistema sigue un comportamiento lineal a lo largo del experimento, alcanzando solamente 40% en los 180 minutos.

Una comparación demuestra que éste mismo porcentaje de extracción se obtiene con los sistemas de 0.08 M y 0.06 M en 20 minutos, lo cual hace evidente la importancia de usar agentes oxidantes. Las extracciones de cobre de las concentraciones a 0.06 M y 0.08 M de CuSO_4 , fueron muy similares entre sí, alcanzando alrededor del 75 % a los 180 minutos. A mayor cantidad de CuSO_4 inicialmente se observa una velocidad más rápida de extracción. Sin embargo, con las concentraciones más elevadas, se llega a la saturación de la solución en menor tiempo.

Lo anterior es muy evidente en el experimento con la concentración de 0.1 M de sulfato de cobre, donde rápidamente se satura la solución de cobre (2+), observando que a los 20 minutos de lixiviación se extrae alrededor del 45 % del cobre, después de éste tiempo no hay una gran variación en el porcentaje de extracción. A éste tiempo, el porcentaje de extracción fue el más alto de todos los sistemas, solo que los otros sistemas el porcentaje de extracción continúa aumentando y el de 0.1 M de CuSO_4 permanece casi constante a lo largo de todo el experimento.

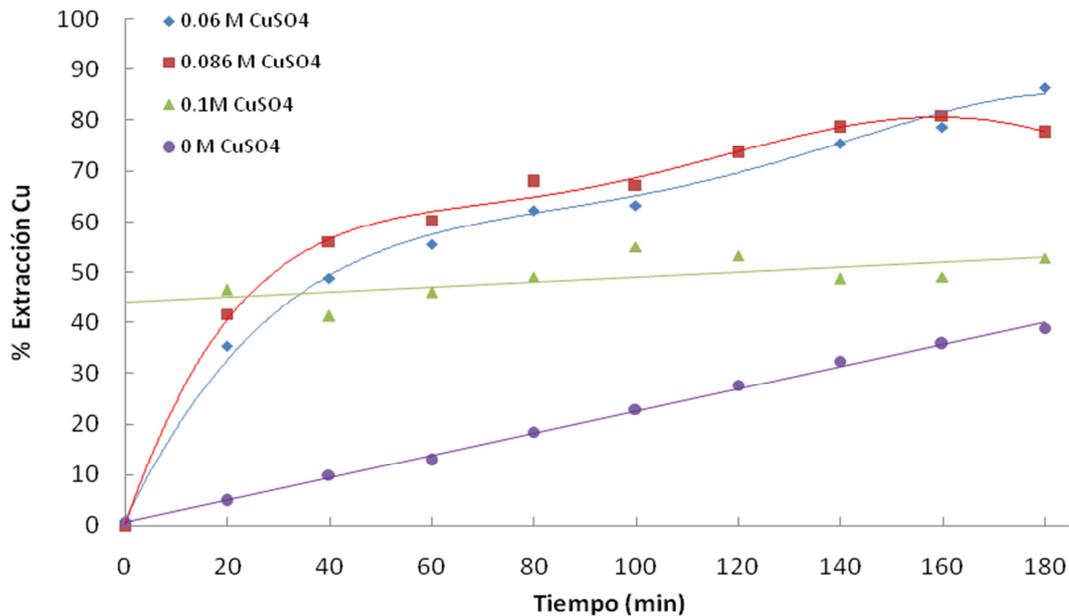


Figura 4.7 Porcentaje de cobre extraído de Cu_2S vs tiempo con diferentes concentraciones de CuSO_4 . Todas las soluciones contenían adicionalmente 3.83 M ACN (20 mL ACN y 80 mL solución ácida).

El fenómeno anterior queda más claro cuando la información de los mismos experimentos se grafica como concentración total de Cu en la solución, en función del tiempo (Figura 4.8). Es importante recordar que cada experimento comienza con una concentración diferente de cobre disuelto, proveniente del sulfato cúprico añadido, para alcanzar la concentración inicial requerida y se calcula el porcentaje de extracción por la diferencia de concentraciones de cobre (encontrada – inicial = contenido de cobre) encontrado a lo largo del experimento.

Se puede concluir que la máxima solubilidad de cobre con esta concentración de acetonitrilo a temperatura ambiente es de aproximadamente 7000 ppm. Por eso, para lograr porcentajes elevados de extracción es necesario limitar la concentración inicial del oxidante a 0.6 M CuSO_4 , con la misma cantidad de calcocita.

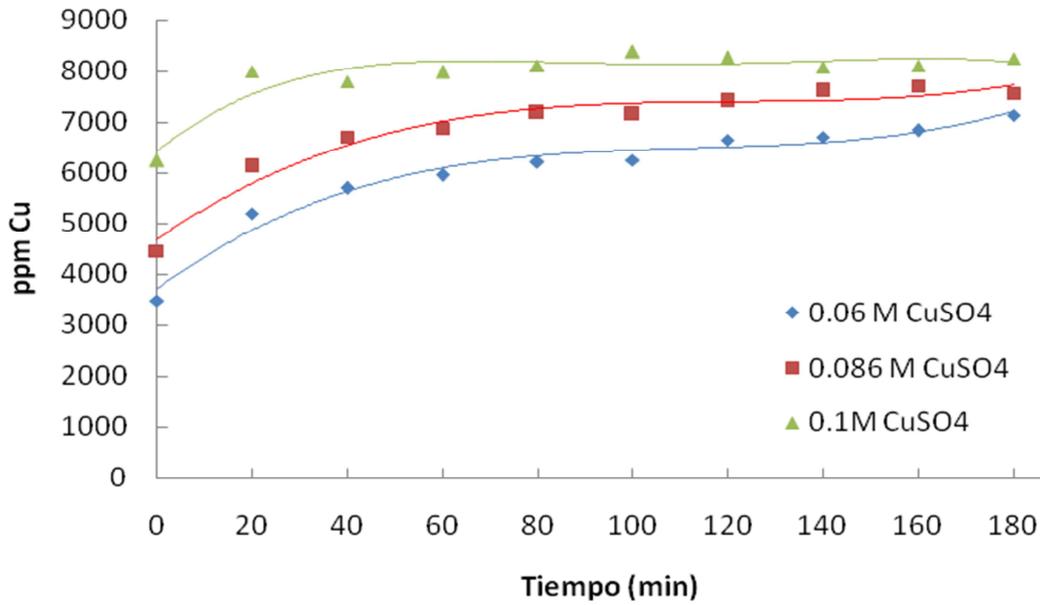


Figura 4.8 Concentración de cobre en solución vs tiempo con diferentes concentraciones de CuSO_4 añadido para la lixiviación oxidativa de calcocita. Todas las soluciones contenían adicionalmente 3.83 M ACN (20 mL ACN y 80 mL solución ácida).

En los experimentos de lixiviación de calcocita, no se logró obtener el 100% de extracción de cobre; el sistema que más se acercó a éste, fue el que contenía 0.06 M CuSO_4 . Por eso, se escogió su residuo para ser analizado por difracción de rayos-X para explicar porque no se había logrado el 100%. En la Figura 4.9 se presentan los resultados de los análisis de rayos X del residuo, observando la presencia de covelita (CuS) y un poco de calcocita (Cu_2S).

Dado que las muestras al inicio no contenían covelita (Figura 4.4), ésta se forma por la reacción (4.4), la cual también puede ser lixiviada solo que ella necesita un mayor tiempo de lixiviación.



Es interesante notar que el comportamiento observado para la oxidación con 0.06 M CuSO_4 muestra una lixiviación rápida de aproximadamente la mitad del cobre contenido en la calcocita y, posteriormente, una disolución lenta, pero sostenida del resto (Figura 4.7).

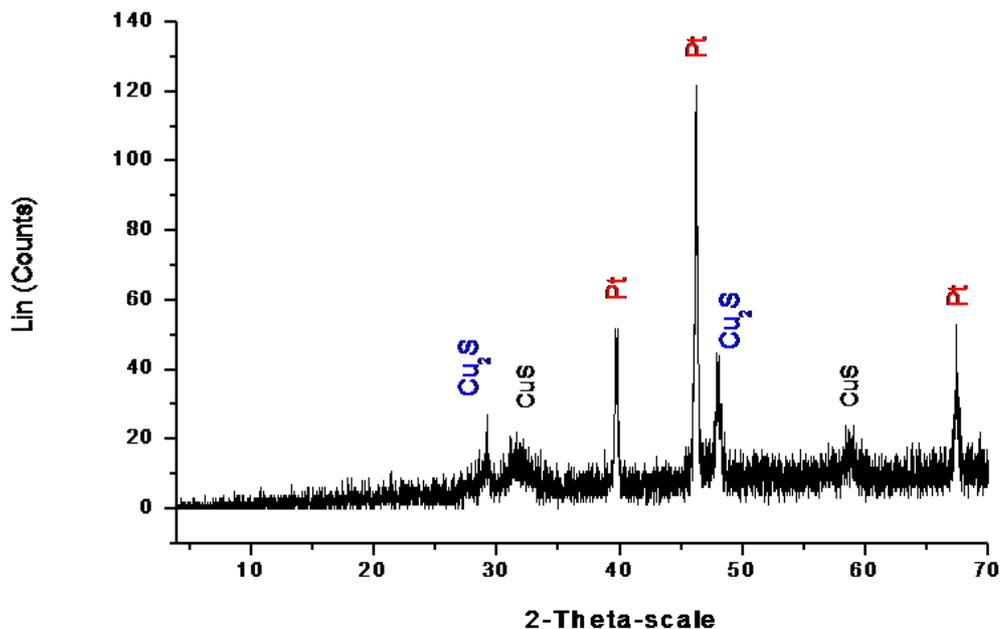


Figura 4.9 Difractograma de rayos X del residuo de la lixiviación de Cu_2S con 0.06 M de CuSO_4

En la Figura 4.10 se presentan los resultados de la lixiviación oxidativa de Cu_2O . En estos experimentos se utilizaron tres sistemas: una mezcla de 1 M H_2SO_4 , ACN y 0.6 M CuSO_4 (esta concentración fue elegida para evitar saturar a la solución de cobre), una solución con H_2SO_4 y ACN, y por último con solo 1 M H_2SO_4 .

En esta Figura se muestra la facilidad de lixiviar la cuprita (Cu_2O), obteniendo 100% de extracción en un tiempo relativamente bajo.

A los 20 minutos la lixiviación con solo H_2SO_4 obtuvo un porcentaje de extracción del 45%; con $\text{ACN}/\text{H}_2\text{SO}_4$ y $\text{ACN}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CuSO}_4$ se lograron extracciones de 70 y 80%, respectivamente. Lo anterior se explica, y se predice por los diagramas tipo-Pourbaix, porque en presencia de ACN, no hay necesidad de oxidar el Cu(I).

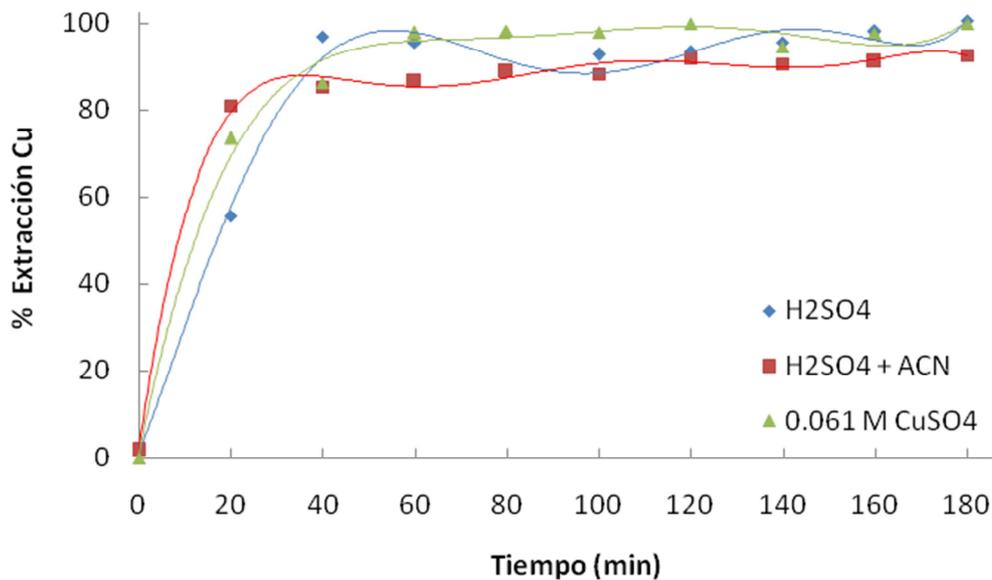


Figura 4.10 Porcentaje de cobre extraído de Cu_2O vs tiempo con diferentes soluciones. Todas contenían 1 M H_2SO_4 y las de ACN tenían concentraciones de 3.83 M.

CONCLUSIÓN DE SECCIÓN

Para la lixiviación oxidativa de los productos del pretratamiento reductivo (calcocita y cuprita), no se tuvo mayor problema, dado que se obtuvieron porcentajes de extracción de cobre relativamente altos con el uso de un complejante (ACN) y un oxidante (CuSO_4), con tiempos de tratamiento de alrededor de 180 minutos. Existe un máximo de solubilidad de cobre en el sistema de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CuSO}_4/\text{ACN}$, el cual en los experimentos se observó que se encuentra en alrededor de 7000 ppm. Siendo la concentración más funcional encontrada de 0.06 M de sulfato de cobre.

El máximo porcentaje de extracción fue del 80 %, y por esta razón, se hicieron análisis de rayos X, observando la formación de la especie de covelita(CuS), la cual no estaba presente en la muestra inicial. Esto se debe a que la reacción de la calcocita se oxida a covelita en presencia de un oxidante, de acuerdo con la ecuación 4.3.

La cuprita se lixivió más fácilmente que la calcocita, ya que en todos los sistemas se obtiene un 100 % de extracción de cobre, en un tiempo no mayor de 30 minutos. Al igual que con la calcocita el sistema que tiene mayor efectividad es el de $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ACN}$.

Lo anterior se debe a que éste tiene la ventaja de generar un potencial de oxidación relativamente alto, y el uso de ACN forma un complejo con Cu^+ , disminuyendo el potencial de oxidación requerido. El sistema de $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ demostró una velocidad de lixiviación más rápida que el sistema de solo H_2SO_4 . La diferencia entre velocidades no fue significativamente grande, solamente siendo notoria en los primeros 20 minutos del experimento. Como ya se comentó, esto es debido a las diferentes condiciones generadas tanto oxidativas y como de complejación.

4.3 PRETRATAMIENTO REDUCTIVO DE LA CALCOPIRITA

Una vez conocidos los comportamientos de las fases puras en oxidación acuosa, se puede comparar con el de los residuos de la calcopirita reducida. Es importante mencionar que se extrae muy poco cobre ($< 10\%$) del concentrado de calcopirita con la oxidación acuosa, sin ningún pretratamiento. Entonces, en la medida de que se reduce la calcopirita a calcocita y/o cuprita se debe registrar una extracción cuantitativa en la etapa posterior de oxidación.

Debido a que el ACN compleja adecuadamente al Cu(I), se investigó el efecto que tiene en el pretratamiento reductivo en una sola celda, sin separar los compartimentos anódico o catódicos. Se observó que en el pretratamiento reductivo se forma calcocita (Cu_2S), ácido sulfhídrico (H_2S) y se libera Fe^{2+} , siendo el hierro (2+) el indicador de la cantidad de calcopirita que reaccionó, y por ello es importante comparar el porcentaje de extracción de hierro con y sin ACN (Figura 4.11).

Los dos casos tienen un comportamiento similar: al inicio del experimento el sistema que no tiene ACN obtiene un porcentaje de extracción ligeramente mayor, hasta los 180 minutos, en donde el porcentaje de extracción es el mismo para ambos casos de 60%. Lo anterior indica que el uso de ACN en el pretratamiento reductivo no es necesario.

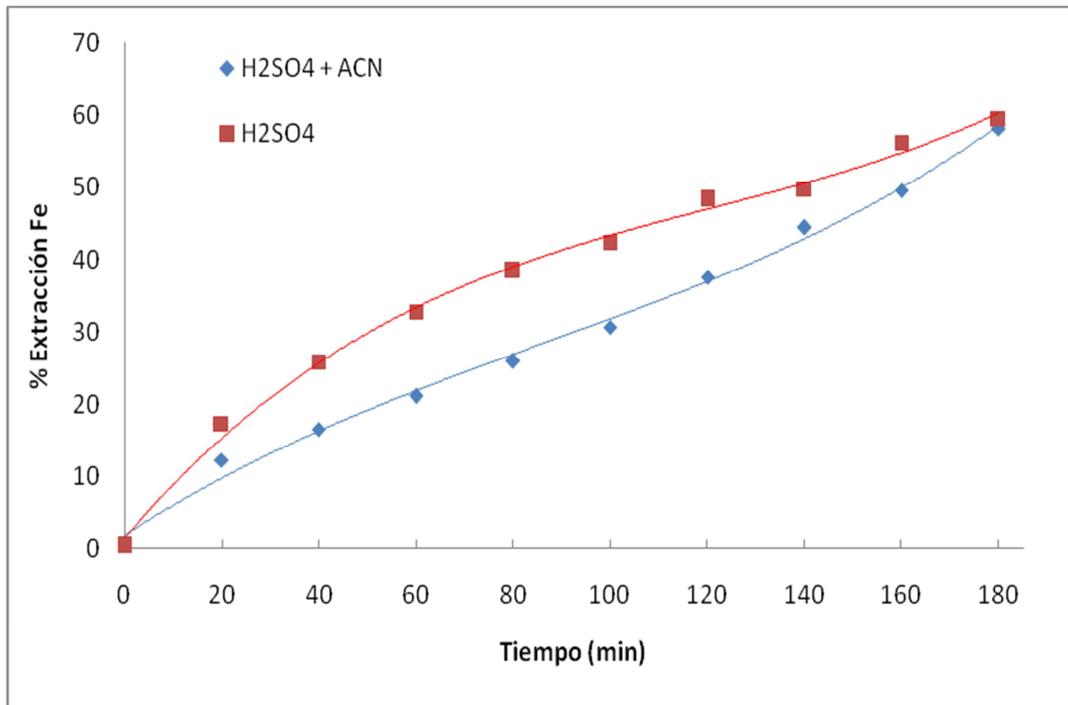


Figura 4.11 Porcentaje de extracción de Hierro con el uso de un complejante (ACN) y sin ningún complejante. Celda única. 1 g mineral y volumen del reactor de 600 mL.

Fuentes-Aceituno y col. (2008), demostraron que evitando el contacto directo del mineral con el ánodo se obtienen mayores porcentajes de extracción de hierro y cobre, y el producto del pretratamiento reductivo es principalmente cuprita y cuando el mineral tiene contacto directo con el ánodo se obtiene calcocita. Ellos lo evitaron utilizando una membrana de intercambio iónico, asegurando que solo haya intercambio de electrones. La desventaja de utilizar membrana es el costo y voltajes más elevados, además de problemas de consumo del ácido en el compartimiento catódico. En el presente estudio, y como se estableció previamente que la cuprita es más fácilmente lixiviada que la calcocita, se trató de tener éste efecto, únicamente cubriendo de tela porosa al ánodo para permitir el paso de la solución e impedir el contacto directo del mineral con el ánodo y mantener un potencial relativamente bajo.

En la Figura 4.12 se presenta la comparación de cubrir el ánodo y no, utilizando 2 g de mineral, en donde se observa que cubriendo el ánodo se obtiene una mayor efectividad, ya que al tiempo de 20 minutos, se obtiene el mismo porcentaje de extracción que alcanza sin aislamiento a los 180 minutos (alrededor del 40%). A los 180 minutos, para el caso con aislamiento se alcanzó el 90%. Debido a lo anterior, se utilizó el ánodo cubierto para los siguientes experimentos.

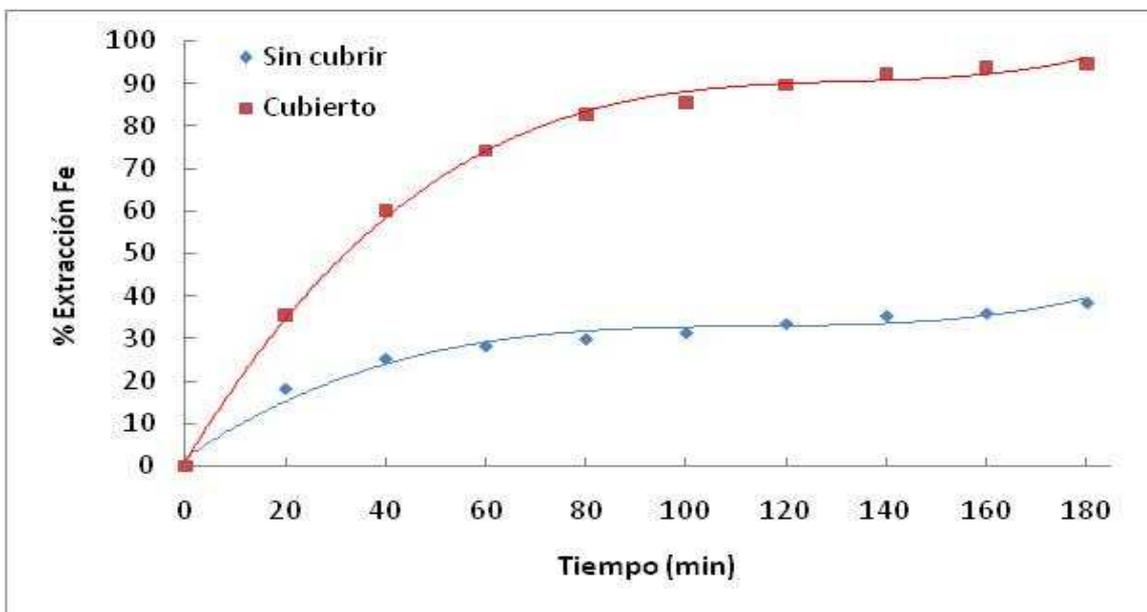


Figura 4.12 Porcentaje de extracción de Hierro con 2 g de calcopirita, cubierto de tela y sin cubrir

CONCLUSIÓN DE SECCIÓN

En el mineral de calcopirita el ACN mostró no tener algún efecto favorable en el pretratamiento reductivo. Al contrario, los resultados mostraron que la velocidad de lixiviación con ACN era menor, probablemente debido a la menor conductividad de la solución resultante. El efecto de cubrir el ánodo con tela de algodón produjo un efecto benéfico, logrando obtener porcentajes de extracción de metales relativamente altos, de alrededor del 90 % a los 140 minutos de lixiviación reductiva. Todo ello con una cantidad de 1 g de concentrado.

4.4 LIXIVIACIÓN REDUCTIVA CON SOLUCIÓN ÁCIDA

Una de las tareas en las que intervienen los ingenieros químicos es el aumento de escala de experimentos de laboratorio, a operación en nivel piloto o a producción en escala industrial [Fogler H.S. (2001)]. En éste caso se lleva a cabo aumentando la cantidad de mineral. En la Figura 4.13 se muestra el porcentaje de extracción de Hierro con una cantidad de 2 g de mineral en 200 mL de solución de ácido sulfúrico 1 M, aplicando una corriente de 1.13 A. El potencial de celda se mantuvo en aproximadamente 5.0 V.

Se observa que al inicio la velocidad de extracción fue relativamente alta, hasta los 80 minutos, después de éste tiempo la velocidad disminuye considerablemente. Se espera éste tipo de comportamiento dado que la frontera de reacción va recorriendo con el tiempo hacia dentro de la partícula y el área de la reacción disminuye (núcleo decreciente) [Levenspiel, 1992]. El porcentaje máximo alcanzado fue de 90 % a un tiempo de 140 minutos.

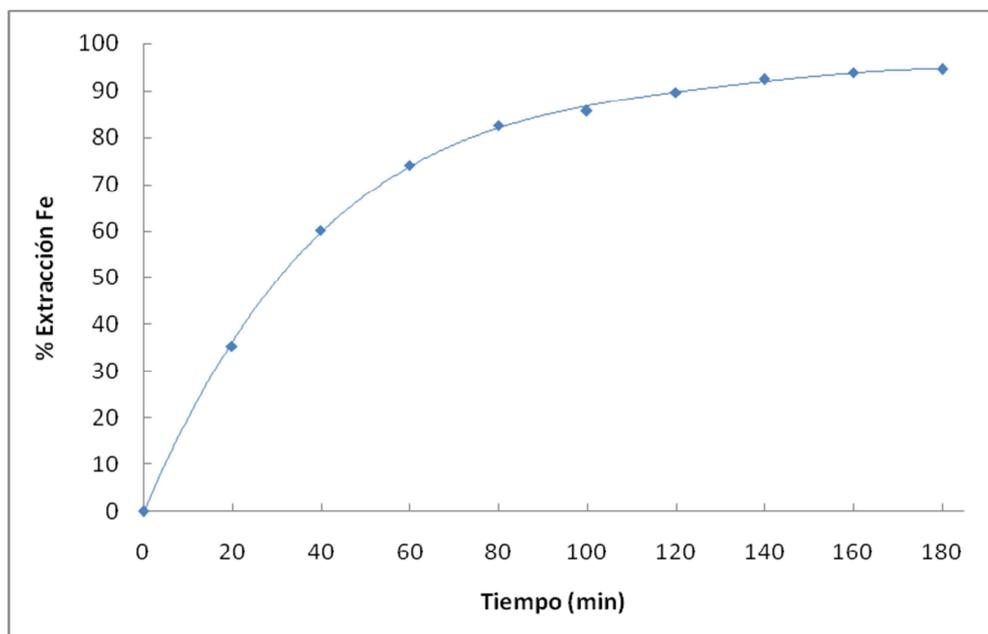


Figura 4.13 Porcentaje de extracción de hierro, de 2 g de mineral en 200 mL, con una solución de ácido sulfúrico 1 M aplicando 1.13 A. Ánodo cubierto.

Después de la etapa de reducción, se realizó una lixiviación oxidativa, para extraer el cobre del mineral. En la Figura 4.14 se presenta el porcentaje de extracción de cobre del residuo del pretratamiento reductivo, con la lixiviación oxidativa. El porcentaje total obtenido es de alrededor del 85 % a un tiempo de 20 minutos.

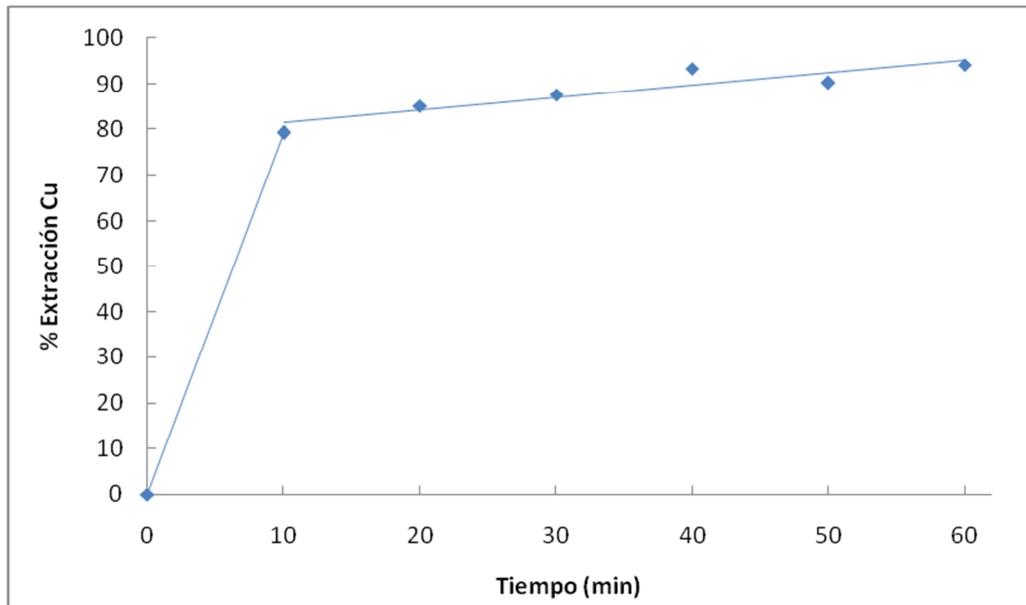


Figura 4.14 Porcentaje de extracción de Cu, de 2 g de mineral, con 100 mL de una solución de 1 M H_2SO_4 + 0.1 M CuSO_4 + 3.83 M ACN.

Con la cantidad de 2 g de mineral, no se tuvo mayor problema para la extracción de hierro y cobre, ya que se alcanzaron porcentajes de extracción altos. Continuando con el escalamiento, se incrementó la cantidad del mineral a lixiviar a 10 g. En la Figura 4.15 se presenta el porcentaje de extracción de Fe con 10 g de mineral, en la cual se observa que es necesario un mayor tiempo de lixiviación reductiva para lograr un alto porcentaje de extracción. Después de 8 horas, se lixivió el 80 %, lo cual representa una extracción coherente dado que es cinco veces más mineral.

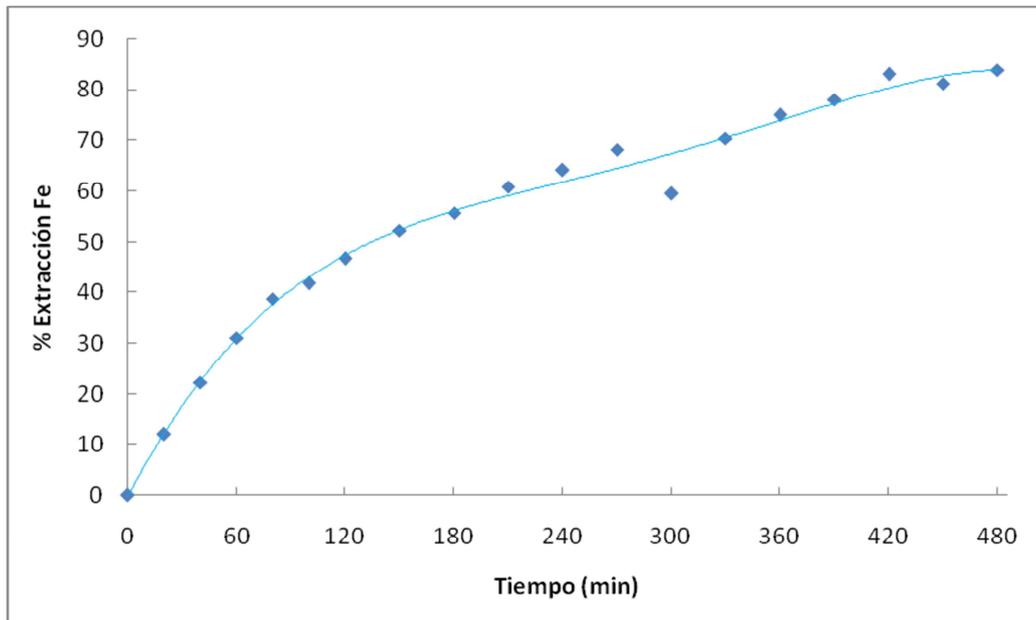


Figura 4.15 Porcentaje de extracción de Fe, de 10 g de mineral en 200 mL, con 1 M ácido sulfúrico.

Los residuos del pretratamiento fueron caracterizados por rayos X, para determinar las especies presentes. En la Figura 4.16 se presenta el difractograma de los residuos del pretratamiento reductivo. En ella se puede observar que las especies presentes son calcopirita, covelita y en su gran mayoría calcocita. No se pueden estimar los porcentajes de cada fase debido a que el portamuestras es de platino, y la calcocita y él tienen un pico en común, limitando el alcance del análisis.

Es importante destacar que, aún con elevados porcentajes de conversión de calcopirita (CuFeS_2), el proceso es muy tardado y utiliza una cantidad grande de energía para lograrla. Las eficiencias de corriente (ó selectividad para la reacción de reducción de calcopirita (CuFeS_2)) están del orden de 10%.

Además, se puede notar que parece existir un cambio de tendencia a partir de 40% de extracción, indicando una posible modificación en el mineral llevando a una pasivación del mismo, modificando con ello la velocidad de extracción o el mecanismo de la reacción. Lo anterior hace importante la exploración de condiciones que permite la aceleración del proceso.

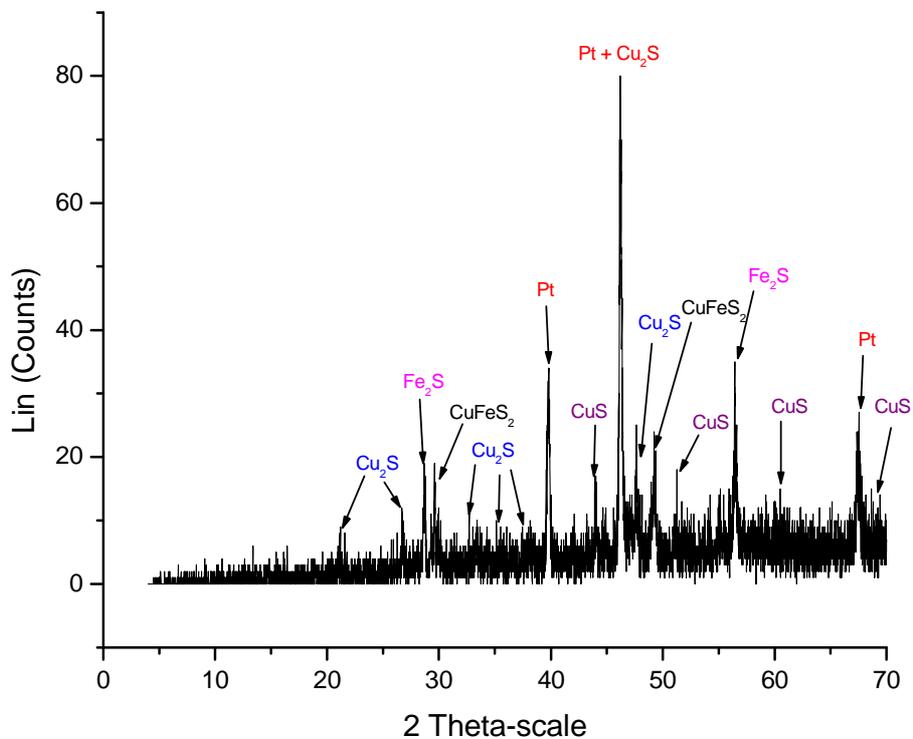


Figura 4.16 Difractograma de rayos X del pretratamiento reductivo con el sistema con 1 M H_2SO_4 .

También en éste caso se llevó a cabo la lixiviación oxidativa del residuo (Figura 4.17), en la cual se observa que el porcentaje de extracción de cobre es 10 % menor que en el caso de hierro. Lo cual es debido a la formación de Covelita (CuS), que se muestra en la Figura 4.16. El porcentaje de extracción de cobre obtenido es del 70 %, a un tiempo de 20 minutos.

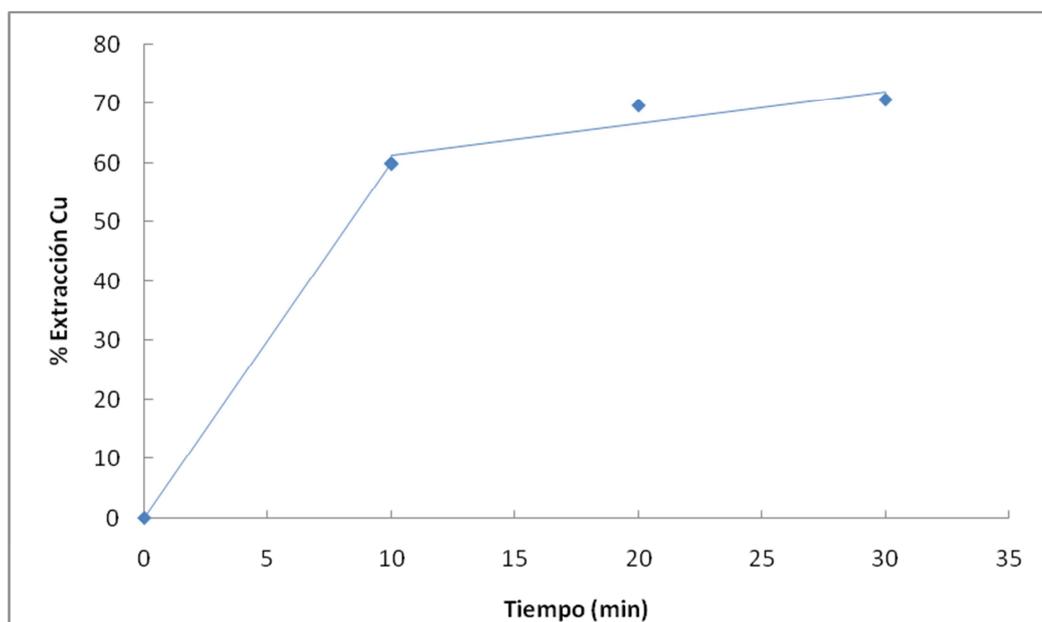


Figura 4.17 Porcentaje de extracción de Cu de 10 gr de mineral, con lixiviación oxidativa de 1 M H_2SO_4 + 0.1 M CuSO_4 + 3.83 M ACN.

4.5 EFECTO DEL ÁCIDO CÍTRICO EN EL PRETRATAMIENTO REDUCTIVO DE CALCOPIRITA

Fuentes-Aceituno y col. (2008), destacaron que el paso más importante en el pretratamiento reductivo de calcopirita es la generación de especies de hidrógeno monoatómico. Sin embargo, en un reactor electroquímico sin separación de los compartimientos anódico y catódico, el Fe(II) producido en la reducción de calcopirita puede oxidarse en el ánodo a Fe(III), consumiendo una parte importante del hidrógeno monoatómico (Ecuaciones 4.5 y 4.6), haciendo una reacción reversible. En la medida que se aumenta el porcentaje de sólidos en el reactor, se incrementa también la concentración de Fe(II) que crece con el tiempo de reacción. Lo anterior puede constituir una razón por el aparente cambio en mecanismo de la reducción.



El ion citrato forma fuertes ligandos con el Fe(II) [Modiano S. y col. (2004)] limitando que él se oxide y con ello impide que el Fe^{2+} interfiera con la reducción de la calcopirita. Lo cual se puede observar en la Figura 4.18, donde se ve que el diagrama de fracción molar vs pH, donde se aprecia que a pH ácido se forman diferentes complejos de ácido cítrico con el Hierro (II), con diferente carga, dependiendo del pH será la carga del complejo. Es por ello que el ácido cítrico resulta ser una alternativa para mejorar el proceso de extracción de cobre.

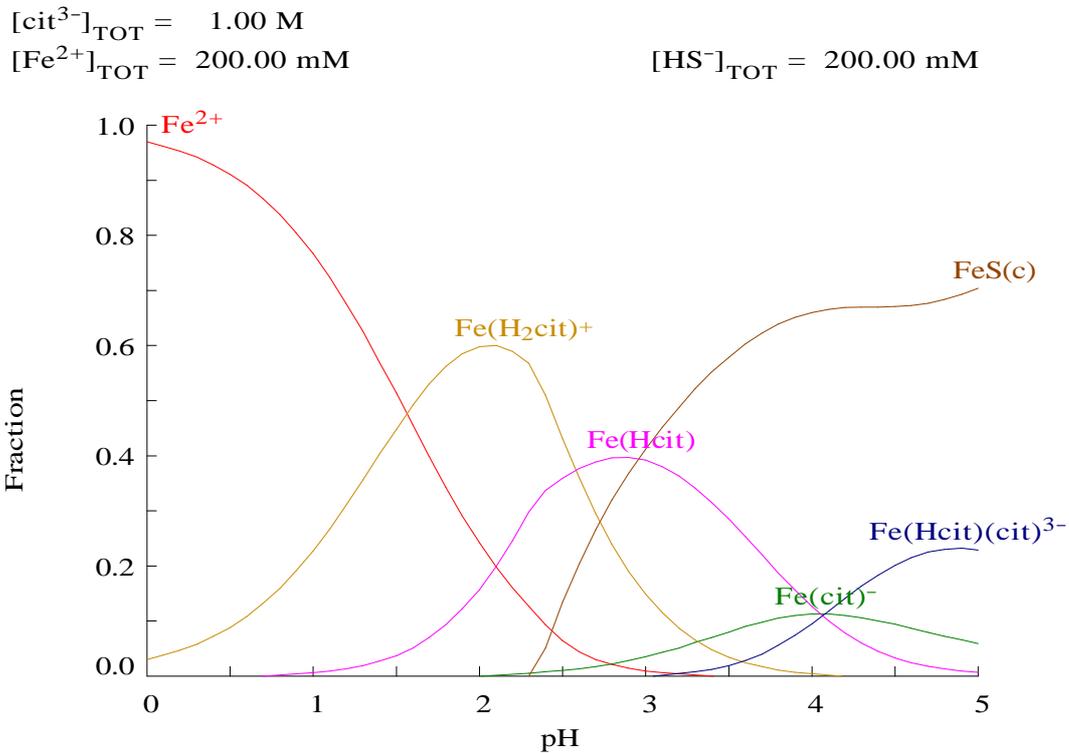


Figura 4.18 Diagrama de fracción molar vs pH de Fe^{2+} en presencia de ácido cítrico y azufre.

En la Figura 4.19 se comparan los porcentajes de extracción de hierro con la adición de ácido cítrico y con solo ácido sulfúrico en el pretratamiento reductivo, con 2 gramos de mineral. Al inicio los porcentajes de extracción fueron iguales hasta los 40 minutos (~60%); después, la pendiente del sistema de ácido cítrico disminuye hasta cero. El porcentaje alcanzado por éste sistema es del 70 %, el cual se encuentra por debajo un 20 % del sistema de solo solución ácida.

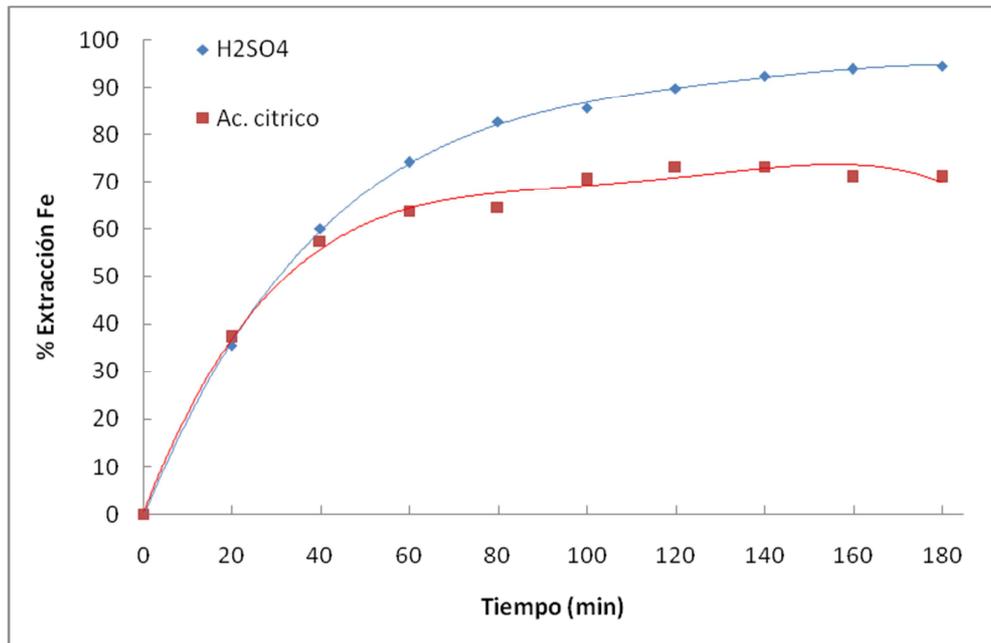


Figura 4.19 Porcentaje de extracción de Fe, con el sistema de ácido cítrico en solución ácida y solo solución ácida, con 2 g de mineral en 200mL.

Para el caso del cobre, el comportamiento fue similar a lo largo de todo el experimento (Figura 4.20).

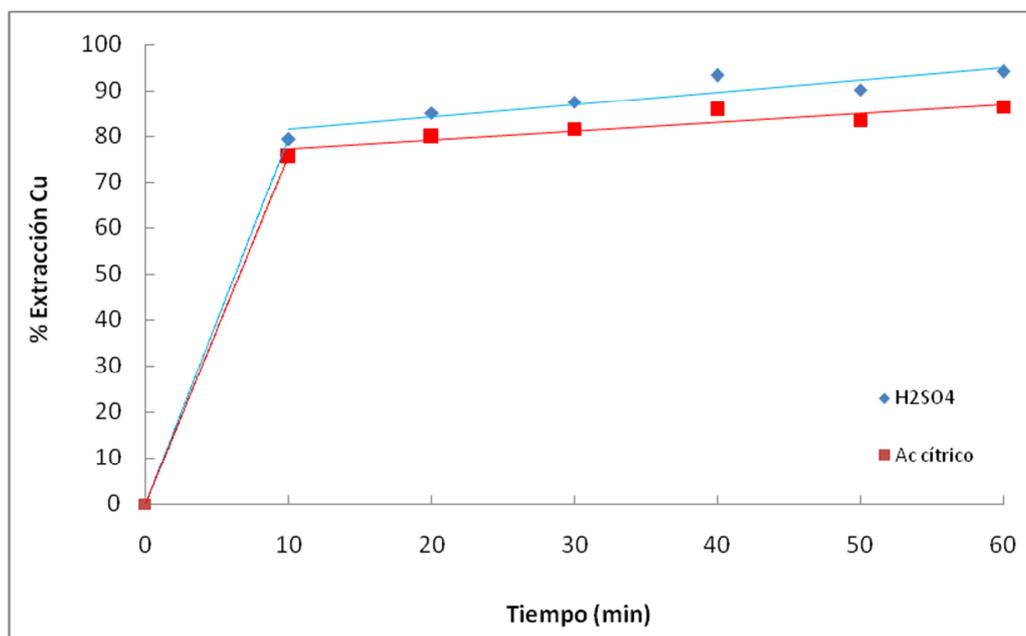


Figura 4.20 Porcentaje de extracción de Cu, con 2 g de mineral de los sistemas de ácido cítrico y solo solución ácida. Lixiviación oxidativa: 1 M H_2SO_4 + 0.1 M CuSO_4 + 3.83 M ACN.

Para 2 g de mineral en 200 mL se observa que el ácido cítrico tiene un funcionamiento similar al de con solo ácido sulfúrico. Ahora analizando la reducción con una cantidad mayor de mineral (10 g), en la Figura 4.21 se muestra el porcentaje de extracción de hierro con el sistema de ácido cítrico comparándolo al de solo solución ácida. Se puede ver que en la presencia del ácido cítrico la velocidad de la reducción disminuye. El porcentaje alcanzado con el uso de ácido cítrico fue solo del 68 %, al tiempo de 480 minutos. Sin embargo, en éste caso se observa que el comportamiento de la extracción de hierro con ácido cítrico continua ascendiendo ligeramente, lo cual indica que se puede lograr un porcentaje de extracción ligeramente mayor, pero aumentando el tiempo.

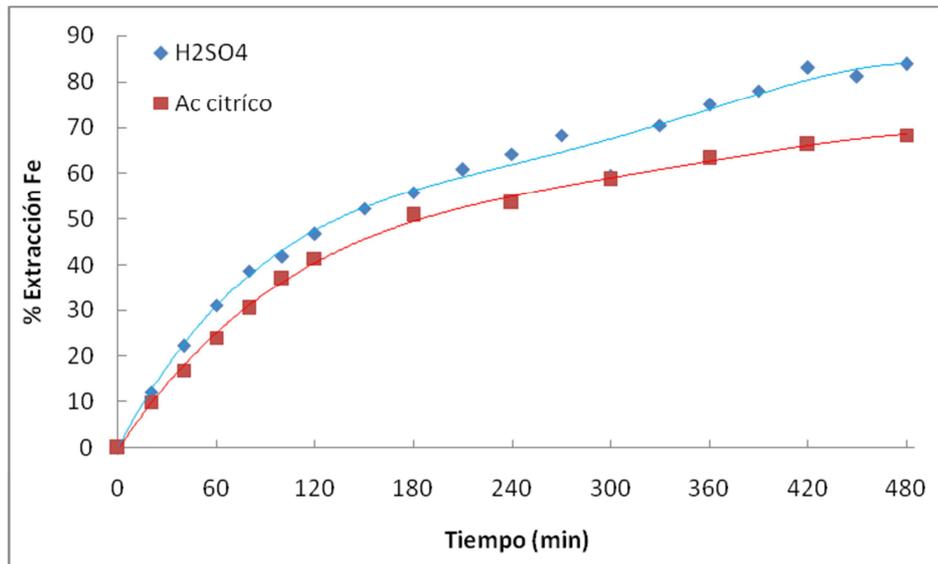


Figura 4.21 Porcentaje de extracción de Fe, de 10 g de mineral en 200 mL, con ácido cítrico en solución ácida y solo solución ácida.

Para el caso de cobre, los porcentajes de extracción disminuyen considerablemente. En la Figura 4.22 se muestra el porcentaje de extracción de cobre de los residuos del pretratamiento reductivo, con los sistemas de ácido cítrico y solo solución ácida, empleando 10 g de mineral, utilizando lixiviación oxidativa. Se observa que el porcentaje de extracción de cobre obtenido con el sistema de ácido cítrico es la mitad del obtenido en el caso de hierro a un tiempo de 60 minutos, lo que sugiere que los productos obtenidos fueron calcocita (Cu_2S) y covelita (CuS), ya que éste requiere mayor tiempo de lixiviación.

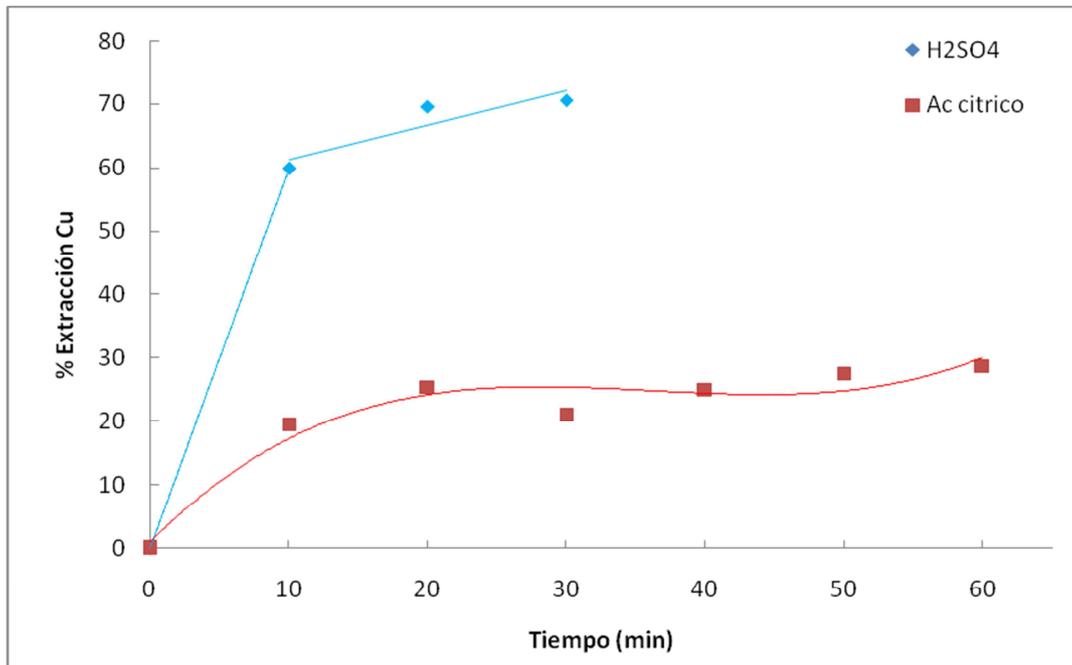


Figura 4.22 Porcentaje de extracción de cobre, con 10 g de mineral, de los sistemas de pretratamiento de ácido cítrico en solución ácida y solo solución ácida. Lixiviación oxidativa 1 M H_2SO_4 + 0.1 M CuSO_4 + 3.83 M ACN.

Como se comentó anteriormente, el comportamiento del sistema de ácido cítrico en solución ácida tiene un comportamiento ascendente, el experimento se llevó a un mayor tiempo tanto de pretratamiento reductivo como para la lixiviación oxidativa. En la Figura 4.23 se muestra el porcentaje de extracción de hierro con ácido cítrico en solución ácida, a un tiempo de 720 minutos. Se puede observar que al inicio del experimento el comportamiento de la velocidad de extracción es lineal, con una pendiente relativamente alta, hasta alcanzar un 30 % de extracción de hierro; después de ello la velocidad de extracción disminuye drásticamente. Lo anterior se puede deber a los cambios estructurales del mineral que tienen lugar durante el curso de la reacción, los poros de un sólido reaccionante se hacen mayores a medida que transcurre la reacción y si se forma un producto sólido existe un proceso de nucleación de la segunda fase sólida.[Levenspiel O.

(1992)]. En éste caso la fase que se forma es FeS de acuerdo a la Figura 4.18, ya que el consumo de ácido favorece su formación, siendo el porcentaje máximo alcanzado del 70 %.

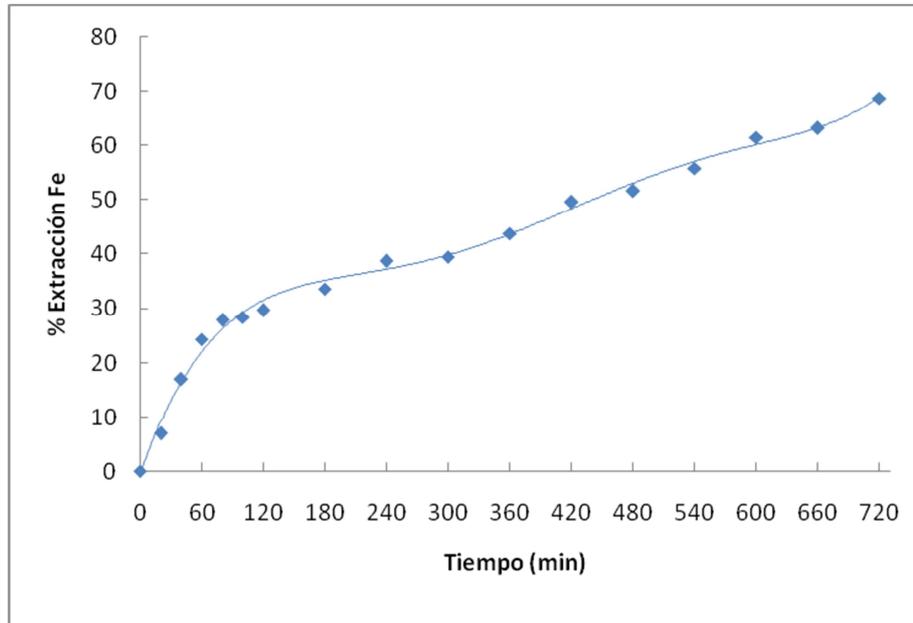


Figura 4.23 Porcentaje de extracción de hierro con 10 g de mineral en 200 mL, con ácido cítrico en solución ácida.

En la Figura 4.24 se muestra el porcentaje de extracción de cobre del residuo del experimento anterior. El experimento actual se realizó con un mayor tiempo de lixiviación oxidativa, encontrando que alcanza un porcentaje de extracción similar al obtenido en el caso de hierro (65%).

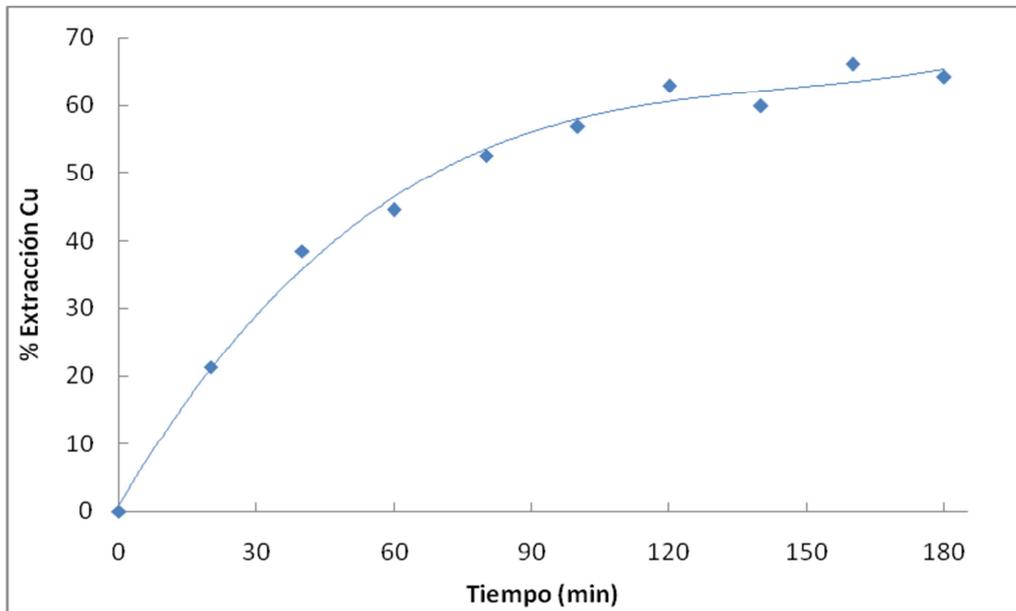


Figura 4.24 Porcentaje de extracción de Cu, con 10 g de mineral en 200 mL, residuo del pretratamiento de 720 minutos con ácido cítrico en solución ácida. Lixiviación oxidativa 1 M H_2SO_4 + 0.1 M CuSO_4 + 3.83 M ACN.

Los residuos del pretratamiento reductivo se analizaron por difracción de rayos X, en la Figura 4.25 se muestra el difractograma de los residuos del pretratamiento reductivo con el sistema de ácido cítrico en solución ácida, en la cual se aprecia que los productos presentes son calcopirita (CuFeS_2) que no reaccionó, y que también se formó la calcocita (Cu_2S), se puede observar que también se encuentra presente la covelita (CuS), la cual es formada en la reacción 4.4 y la pirita (Fe_2S) proveniente del mineral concentrado del que se inició el proceso.

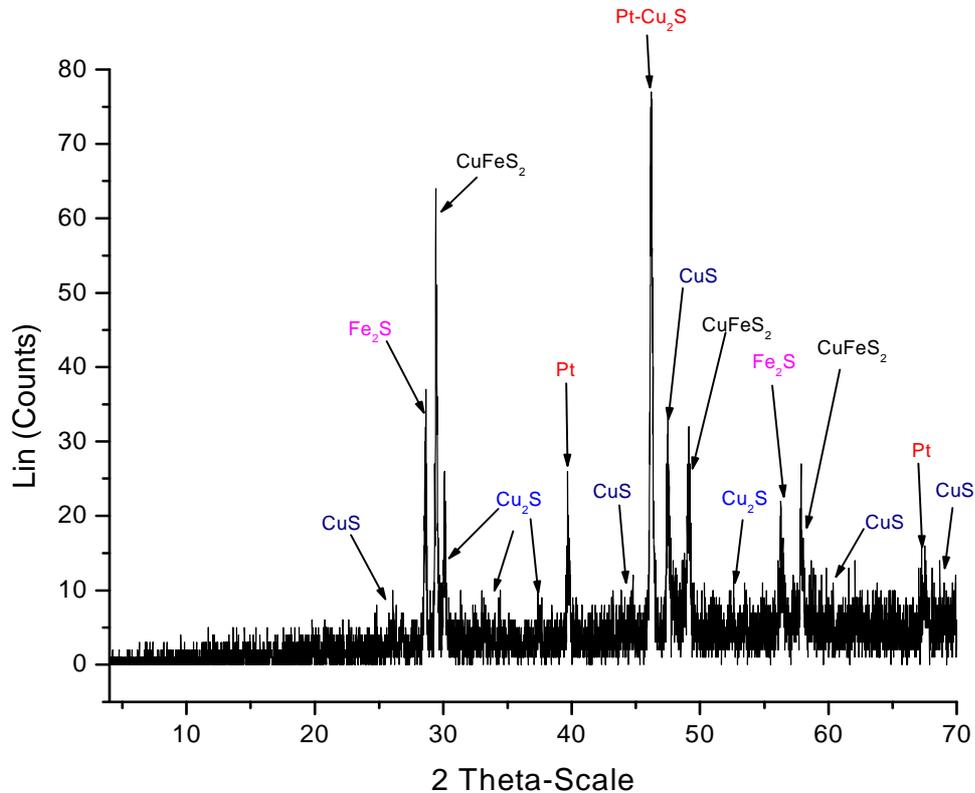


Figura 4.25 Difractograma de rayos X de los residuos del pretratamiento reductivo con el sistema con ácido cítrico en solución ácida.

CONCLUSIONES DE SECCIÓN

El efecto del ácido cítrico no fue tan benéfico como se esperaba, ya que los porcentajes de extracción de los metales obtenidos con el uso de ácido cítrico fueron inferiores a los obtenidos con solo solución ácida. Para ambas cantidades de mineral 2 y 10 g en 200 mL de solución.

Con 2 g de mineral, el porcentaje de extracción de hierro fue el mismo que el que se logró con cobre. Con una cantidad de 10 g, el porcentaje de extracción de cobre disminuyó considerablemente, obteniendo solo la mitad de lo que se logró con hierro, lo cual indica que los productos formados fueron calcocita y covelita.

4.6 EFECTO DE EL ÁREA DEL ELECTRODO EXPUESTA AL CONTACTO CON LA SOLUCIÓN

Otro factor que modifica la generación de especies de hidrógeno monoatómico es el área superficial del electrodo debido a la reacción secundaria de evolución del Hidrógeno. El hidrógeno monoatómico y gas se forman en la superficie del electrodo o cátodo, ilustrado por las ecuaciones 4.7 y 4.8, respectivamente.



Se puede observar que la desorción electroquímica del hidrógeno gas del metal es un paso crucial en la generación de especies, ya que la materia prima son los átomos de hidrógeno adsorbidos. La reacción 4.7 compite con la conversión de la calcopirita [Bockris J.O.M. y col. (1970)]. La eficiencia de la operación de extracción de hierro depende del radio de la electrodonación de la corriente (cantidad de electrones transferidos), el cual cambia con las densidades de intercambio de corriente o densidad de corriente. La reacción mencionada anteriormente es afectada con el área de contacto con la solución del electrodo. Mientras mayor sea la cobertura del electrodo con la solución, la densidad de corriente disminuirá (Ecuación 4.9). También el área de contacto afecta el potencial requerido para mantener la intensidad de corriente, ya que la intensidad es directamente proporcional al potencial.

$$J = \frac{I}{S} \quad (4.9)$$

Donde:

I = Intensidad (A)

J = Densidad de corriente (A/m^2)

S = Superficie de contacto (m^2)

En la Figura 4.26 se muestra el porcentaje de extracción de hierro con 10 g de mineral en 200 mL utilizando un reactor (2 L), cuyo diámetro es de 13 cm, en solo solución ácida. Se aplicó una intensidad de corriente de 1.13 A y el potencial requerido para mantener esta intensidad fue de 8 V. Se logra solamente un porcentaje de extracción total del 40 %, a un tiempo de 8 hrs.

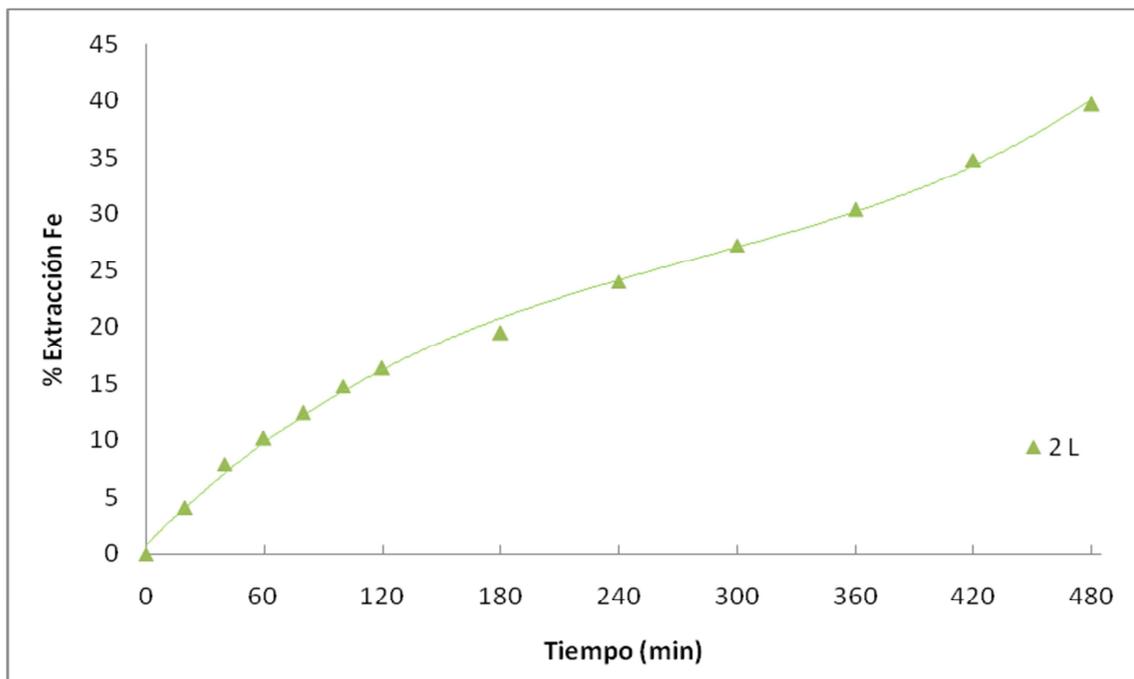


Figura 4.26 Porcentaje de extracción de hierro de 10 g de mineral con 200 mL de una solución de 1 M, con un volumen de reactor de 2 L. Se aplicó 1.13 A, resultando en un potencial de celda de 8 V.

Con el cobre se presentan porcentajes de extracción bajos, lo cual se puede observar en la Figura 4.27, donde se observa un porcentaje máximo alcanzado del 10 %. Lo que significa que las fases producidas son calcocita y covelita. Y queda más de la mitad de calcopirita sin reaccionar.

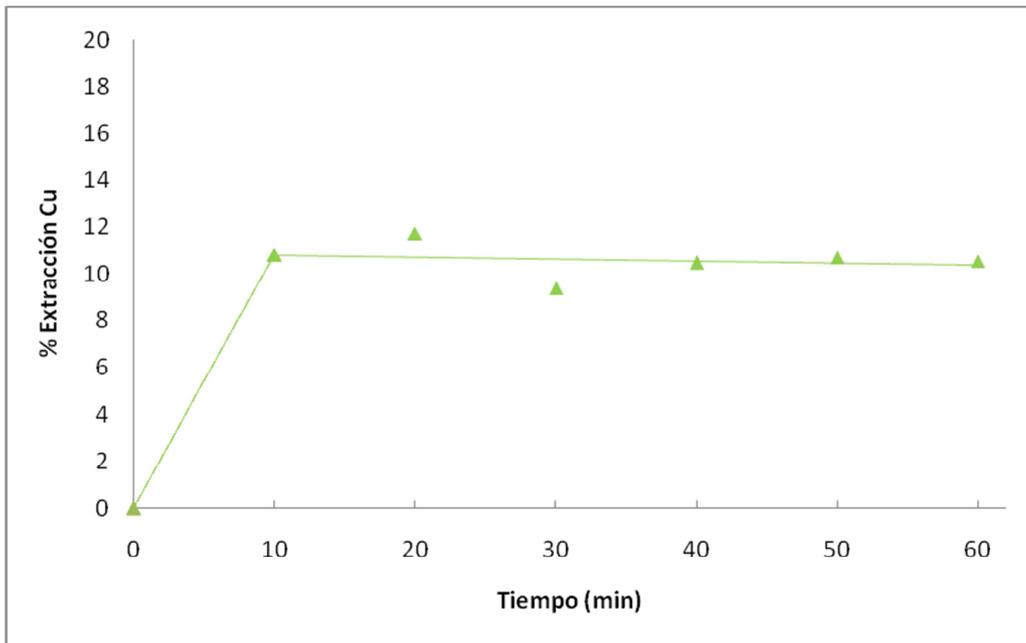


Figura 4.27 Porcentaje de extracción de cobre, con un volumen de reactor de 2 L en el pretratamiento, con 10 g de mineral en 200 mL de 1 M H_2SO_4 . Extraído con lixiviación oxidativa 1 M H_2SO_4 + 0.1 M $CuSO_4$ + 3.83 M ACN.

En la Figura 4.28 se muestran el porcentaje de extracción de hierro en un reactor cuyo diámetro era de 10.5 cm (1 L) en el pretratamiento. Se aplicó la misma intensidad y el potencial requerido fue de 7 V. Se observa un comportamiento similar al caso cuando solo se trabajó con ácido sulfúrico (núcleo decreciente), logrando un porcentaje del 55 %.

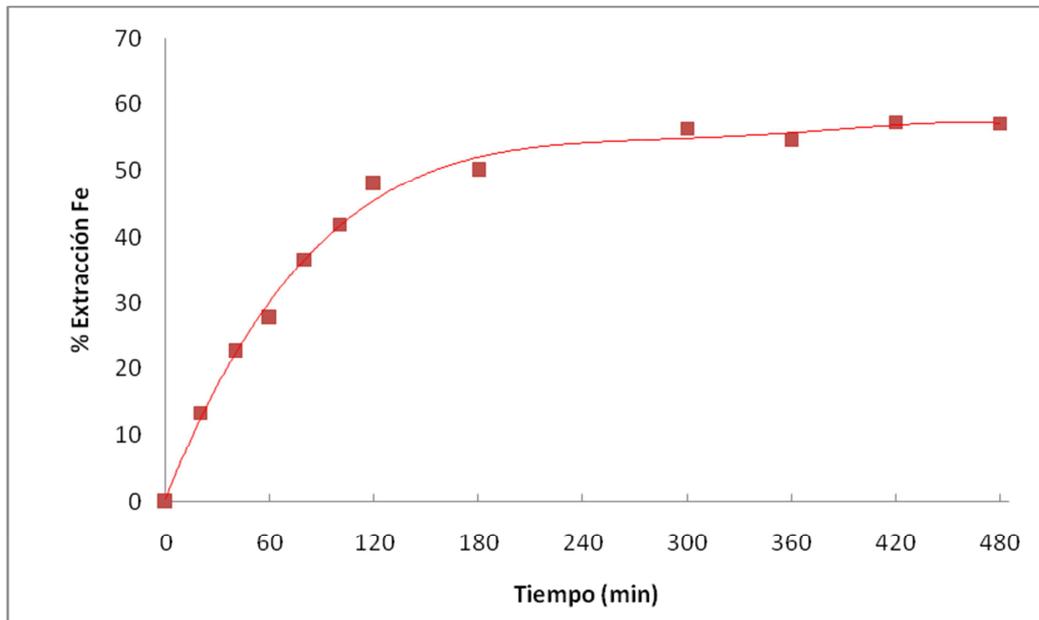


Figura 4.28 Porcentaje de extracción de hierro, de 10 g de mineral, con un volumen de reactor de 1 L para el pretratamiento reductivo. Se aplicó una corriente de 1.13 A, resultando en un potencial de celda de 7 V.

En la extracción de cobre se observa un porcentaje del 20 % (Figura 4.29), el cual corresponde a casi la mitad de la extracción de hierro. Por lo que se puede decir que se forma calcocita. También se puede apreciar que la extracción alcanza la máxima a los 20 minutos. Después de ese tiempo el porcentaje de extracción es relativamente constante.

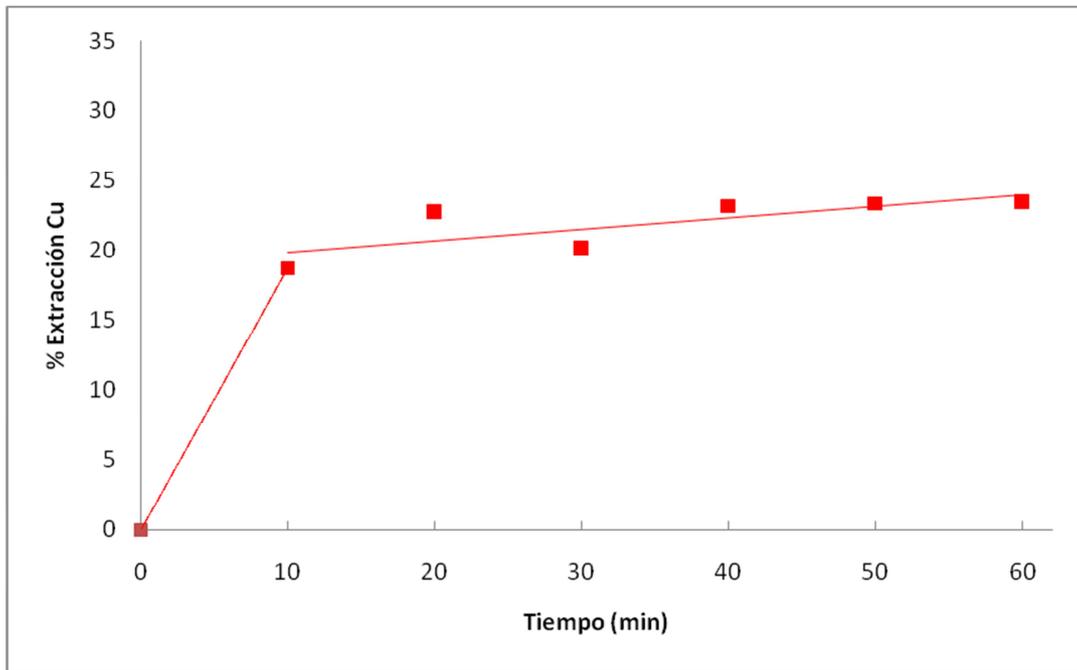


Figura 4.29 Porcentaje de extracción de cobre, de un residuo del pretratamiento en un reactor de 1 L. Lixiviación oxidativa 1 M H_2SO_4 + 0.1 M CuSO_4 + 3.83 M ACN.

El área de contacto se puede modificar, cambiando el área superficial del electrodo. En la Figura 4.30 se muestra el porcentaje de extracción de hierro con una hoja de aluminio, utilizada como electrodo, colocada alrededor de la pared del reactor de 600 mL (diámetro de 9 cm); éste electrodo posee menor área superficial que el electrodo poroso que se empleó en los otros experimentos. Con las mismas condiciones de los experimentos anteriores, el potencial requerido para mantener la intensidad de 1.13 A fue de 5.2 V. Se observa que el comportamiento de la velocidad de extracción es similar al caso anterior (núcleo decreciente), obteniendo un porcentaje máximo del 70 %.

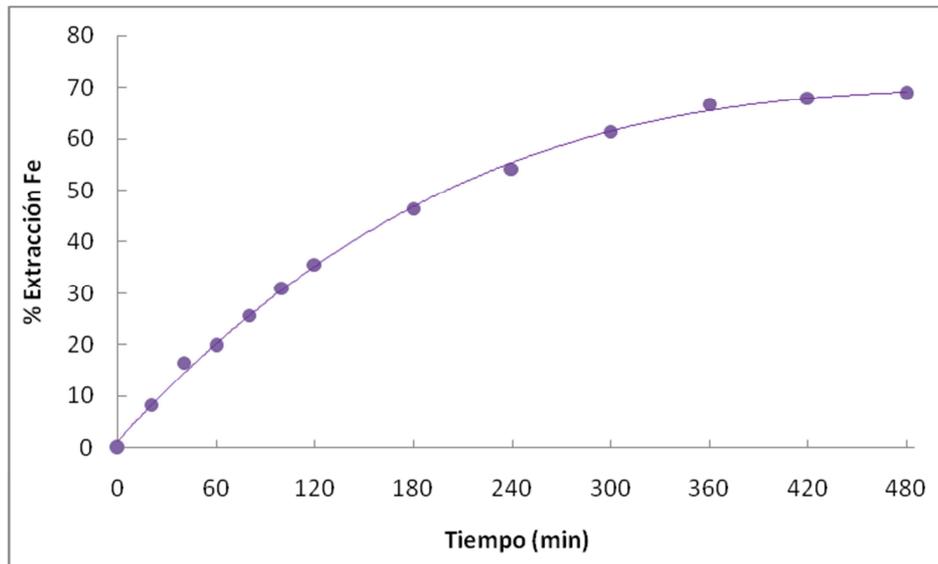


Figura 4.30 Porcentaje de extracción de hierro, con hoja de aluminio como electrodo, 10 g de mineral en 200 mL de 1 M H_2SO_4 , Reactor de 600 mL.

Con la hoja de aluminio en el pretratamiento reductivo, el porcentaje de extracción de cobre disminuyó considerablemente, logrando 25 %. La extracción alcanzó su máximo porcentaje a los 20 minutos (Figura 4.31). Lo cual indica que las fases que se forman en el pretratamiento reductivo son la calcocita y covelita.

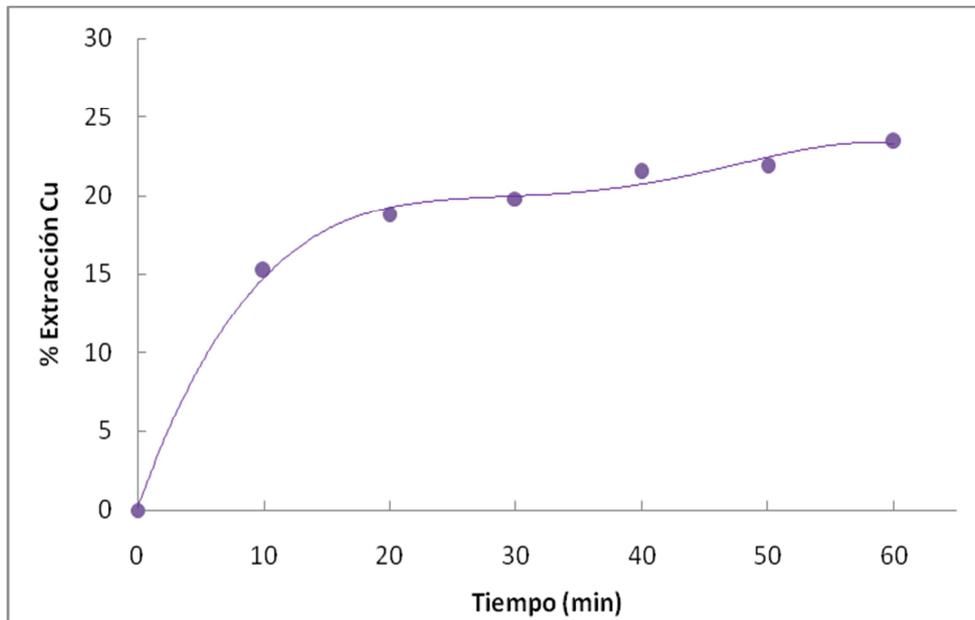


Figura 4.31 Porcentaje de extracción de cobre, de un residuo del pretratamiento en un reactor de 600 mL con hoja de cobre como electrodo. Lixiviación oxidativa 1 M H_2SO_4 + 0.1 M CuSO_4 + 3.83 M ACN.

En éste experimento al igual que en los anteriores se hicieron análisis de rayos X, para poder determinar las especies que se forman en la lixiviación reductiva. En la Figura 4.32 se muestra el difractograma de los residuos del pretratamiento reductivo con la hoja de aluminio como electrodo, con las condiciones descritas anteriormente, en la cual se puede observar que las especies presentes son calcopirita sin reaccionar, y la formación de las fases calcocita y covelita. Lo cual concuerda con lo comentado anteriormente.

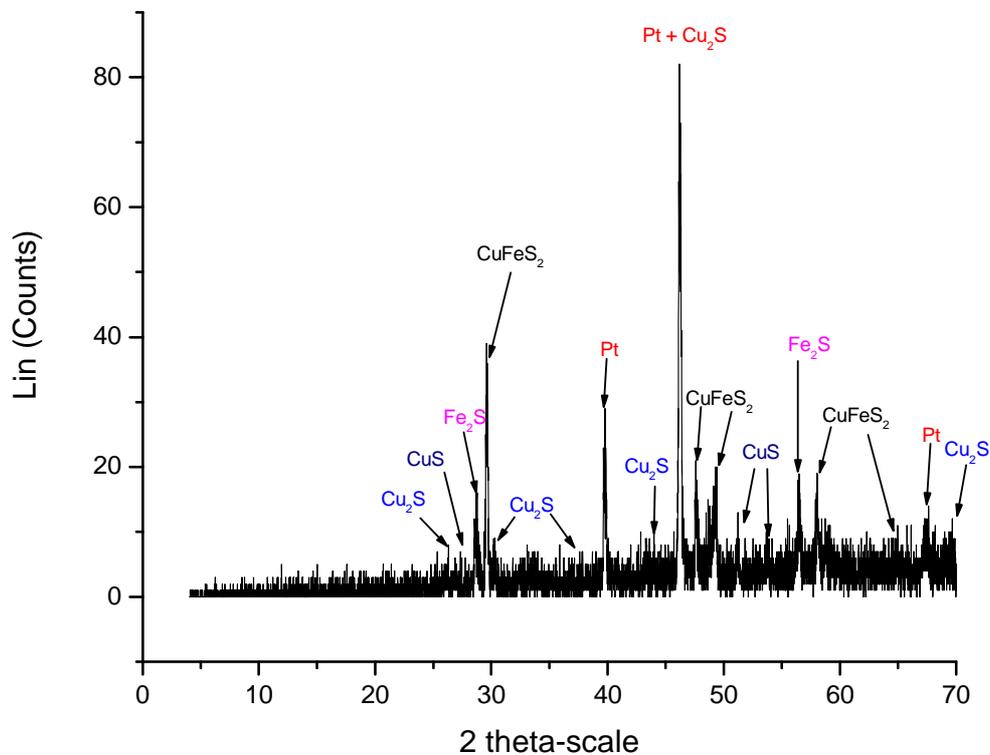


Figura 4.32 Difractograma de rayos X del pretratamiento reductivo con la hoja de aluminio. Volumen de reactor de 600 mL. Se aplicaron 1.13 A, resultando en un potencial de celda de 5.2 V.

CONCLUSIONES DE SECCIÓN

Los bajos porcentajes obtenidos se pueden deber a que la generación hidrógeno gas disminuye con el área superficial activa del electrodo, ya que es la especie responsable de la lixiviación reductiva de la calcopirita.

La hoja de aluminio mostró un porcentaje de extracción de hierro ligeramente menor que el que se obtuvo con el electrodo de aluminio con solo ácido sulfúrico, porque el área superficial activa del electrodo reticulado es mayor que la hoja de aluminio.

En el caso de cobre el porcentaje de extracción obtenido, es mucho menor que el sistema que utiliza el electrodo de aluminio reticulado. Lo anterior se puede deber a los productos formados en el pretratamiento con la hoja de aluminio, que no alcanzan a formar cuprita. Se deduce que se forma calcocita, lo cual coincide con lo reportado con el análisis de difracción de rayos X. Pero también se observa que la especie que mayormente existente es la calcopirita, entonces se puede concluir que la calcopirita pasiva la lixiviación de cobre.

4.7 EFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL PRETRATAMIENTO REDUCTIVO DE CALCOPIRITA

La temperatura es una variable muy importante, ya que esta puede modificar la energía de activación de la desorción de especies de hidrógeno. En la reacción de evolución de hidrógeno gas, el paso controlante es la velocidad de desorción del hidrógeno monoatómico del metal [Bockris J.O.M. y col. (1970)]. En la Figura 4.33 se muestra el porcentaje de extracción de hierro de 10 g de mineral en 200 mL de solución de 1 M H_2SO_4 , a una temperatura de 40 °C, con un reactor de volumen de 600 mL, aplicando 1.13 A, con un potencial de 5 V.

Se observa que al inicio del experimento la extracción es rápida, hasta lograr un 30 %; después, la velocidad de extracción disminuye, ya que para alcanzar el doble del porcentaje de extracción dicho anteriormente (60%), se requiere de un tiempo 6 veces mayor (480 minutos), alcanzando un máximo porcentaje de extracción del 60 %, lo cual al igual que la mayoría de los experimentos anteriores, es explicado por el modelo de núcleo decreciente.

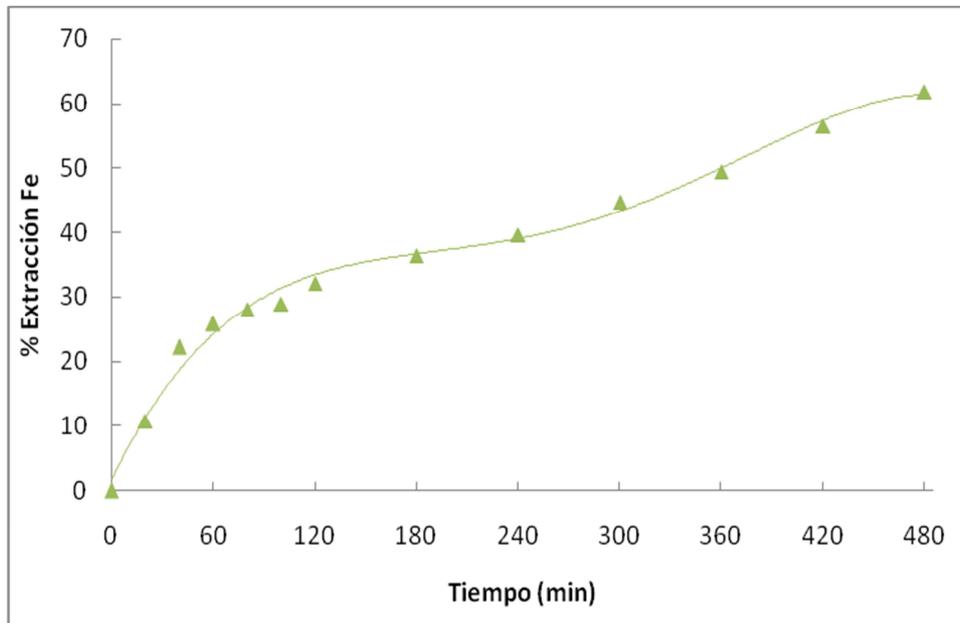


Figura 4.33 Porcentaje de extracción de hierro, 10 g de mineral en 200 mL de 1 M H_2SO_4 . con un volumen de reactor de 600 mL, para el pretratamiento reductivo, Se aplicaron 1.13 A, resultando un potencial de celda de 5 V.

En la extracción de cobre se encontró que el porcentaje de extracción (Figura 4.34), tiene un comportamiento lineal, el máximo porcentaje logrado fue del 24 %, a un tiempo de 30 minutos. Lo cual es la mitad del hierro extraído en el pretratamiento reductivo, que significa que la fase que se forma calcocita.

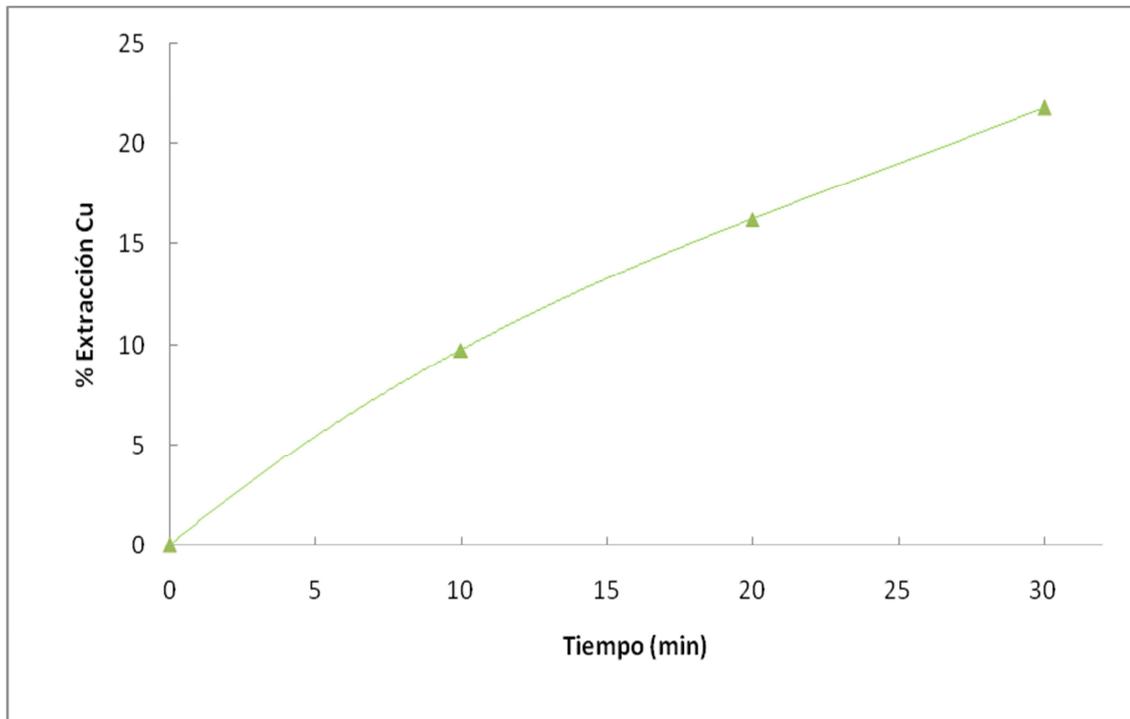


Figura 4.34 Porcentaje de extracción de cobre, con una temperatura de 40 °C, con un volumen de reactor de 600 mL, en el pretratamiento reductivo. Extraído con lixiviación oxidativa 1 M H_2SO_4 + 0.1 M CuSO_4 + 3.83 M ACN.

En la Figura 4.35 se muestra el difractograma de rayos X de los residuos del pretratamiento reductivo con una Temperatura de 40 °C. Se observa que los productos formados son; calcocita, calcopirita y pirita. Y también se puede ver que a esta temperatura no se forma covelita.

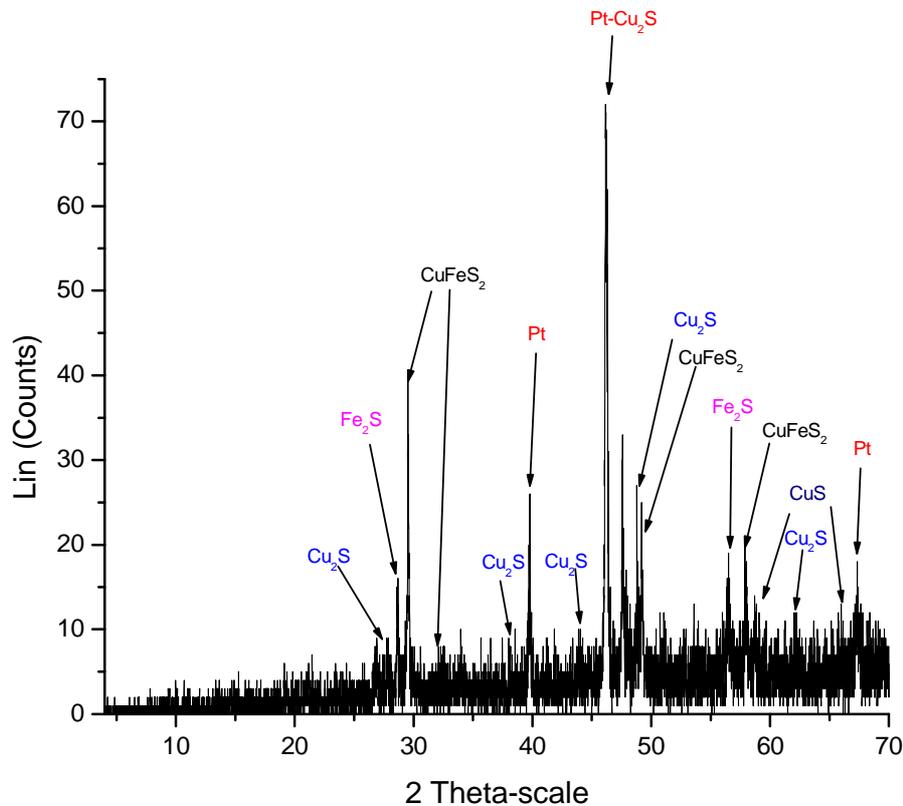


Figura 4.35 Difractograma de rayos X del residuo del pretratamiento reductivo, correspondiente al sistema de 40 °C. Con un volumen de reactor de 600 mL. Se aplicaron 1.13 A, resultando en un potencial de celda de 5 V.

CONCLUSIONES DE SECCIÓN

La temperatura no generó el efecto que se esperaba, dado que los porcentajes de extracción fueron más bajos que el mismo experimento a la temperatura ambiental. Para el caso de cobre, el porcentaje de extracción fue de la mitad del obtenido con hierro, lo cual sugiere que el producto formado en el pretratamiento reductivo es calcocita.

Lo dicho anteriormente coincide con lo encontrado en los análisis de rayos X, donde se encontró que los productos formados son; calcopirita, pirita y calcocita. A diferencia de los sistemas anteriores en éste sistema, no se encuentra covelita, lo cual indica que se favorece la reacción donde solo se forma calcocita.

4.8 COMPARACIÓN DE FUNCIONAMIENTO DE LOS DIFERENTES SISTEMAS

En la Figura 4.36 se presenta los porcentajes de extracción de hierro con los diferentes sistemas descritos anteriormente, con 10 g de mineral en 200 mL de solución, 1.13 A., en un reactor de 600 mL. Se puede observar que el sistema que mostró mayor eficiencia fue el de 1 M H₂SO₄, obteniendo un orden de funcionalidad: solución ácida > ácido cítrico > Temperatura 40°C.

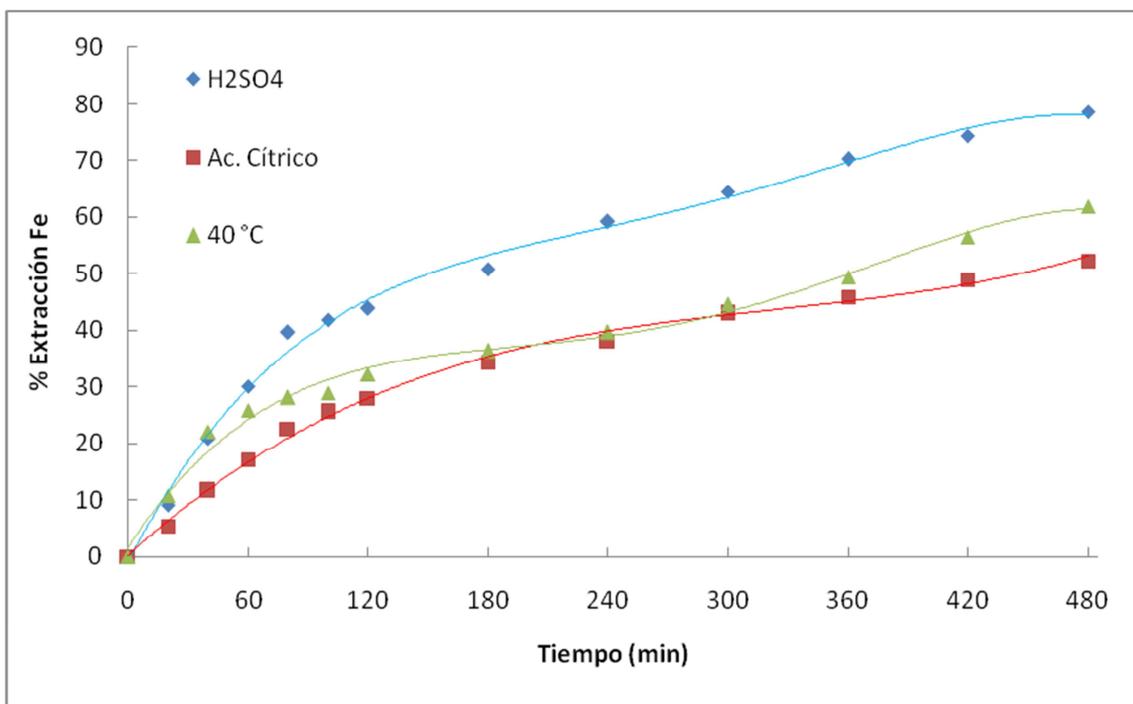


Figura 4.36 Porcentaje de extracción de Fe con 10 gr de mineral, con diferentes sistemas de pretratamiento. Un volumen de reactor de 600 mL. 1.13 A.

Con el cobre el sistema que obtuvo una mayor eficiencia fue al igual que en el caso anterior. En la Figura 4.37 se muestra el porcentaje de extracción de cobre de los residuos de los sistemas anteriores, donde se observa que también el sistema que obtuvo mayor porcentaje de extracción fue el ácido, con un porcentaje del 70%, el cual es similar al

obtenido con el Hierro, a diferencia de los otros sistemas cuyo porcentaje de extracción fue de la mitad de lo que se logro en el caso de hierro. Lo anterior puede deberse a los productos formados en el pretratamiento reductivo. Para el caso del sistema de solo solución ácida, se obtuvo cuprita, mientras en los otros sistemas, calcocita. Esto se deduce con los tiempos requeridos de lixiviación oxidativa para los diferentes minerales.

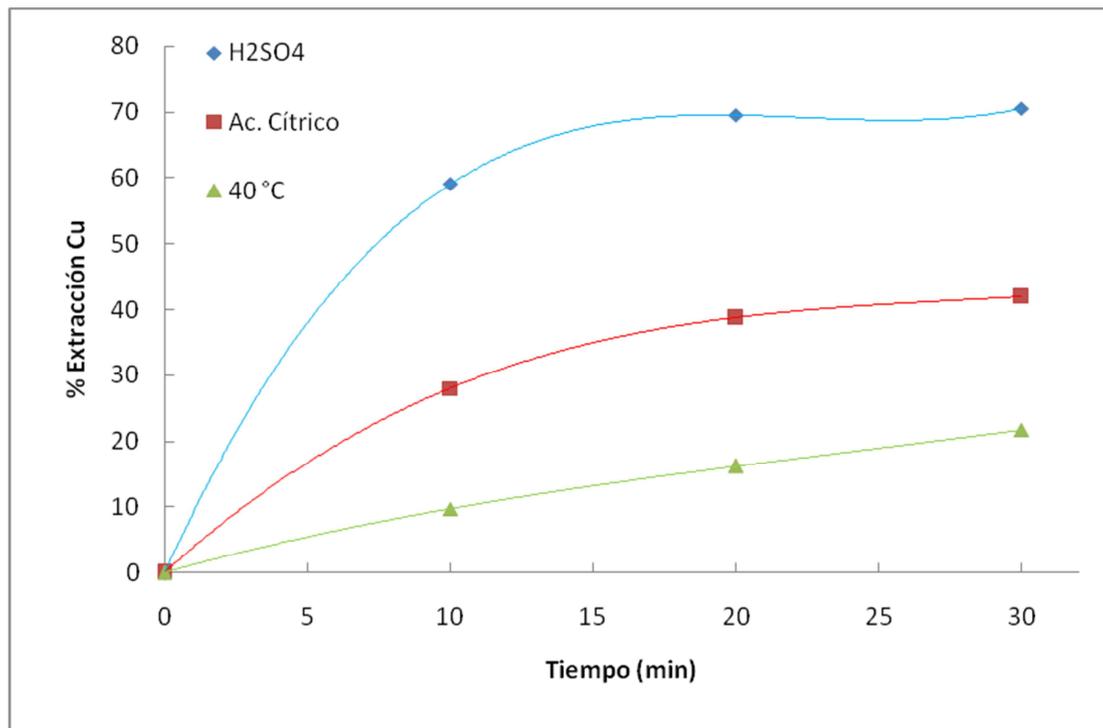


Figura 4.37 Porcentaje de extracción de Cu de los residuos del pretratamiento con los diferentes sistemas de pretratamiento reductivo. Extraído con lixiviación oxidativa 1 M H_2SO_4 + 0.1 M $CuSO_4$ + 3.83 M ACN.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió la oxidación de los productos de la reducción electroasistida de calcopirita: calcocita y cuprita. Se determinó el grado y rapidez de lixiviación de cobre con soluciones de ácido sulfúrico con acetonitrilo y diferentes concentraciones de sulfato cúprico, a partir de las fases puras. Se encontró que, en presencia de ácido sulfúrico, la cuprita es lixiviada más fácilmente que la calcocita. El uso de sistemas ACN/H₂SO₄/CuSO₄ aumentan el potencial de la solución y con ello se logra acomplejar al cobre en la forma Cu(ACN)₂⁺. Para evitar la saturación de la solución (7000 ppm), se encontró una concentración máxima de agente oxidante. La calcocita se oxida fácilmente a la covelita, despojando hacia la solución la mitad del cobre: sin embargo, la oxidación de esta segunda fase requiere mayores potenciales oxidativos y un tiempo más largo haciéndola más difícil de lixiviar.

Con respecto a la oxidación de los residuos de la reducción electroasistida del concentrado de calcopirita, la dificultad para lixiviar el cobre depende del tipo de residuo que se obtiene. El porcentaje de extracción de hierro en la reducción determina el porcentaje de extracción de cobre. Siendo el sistema de solo ácido sulfúrico con volumen de reactor de 600 mL. el que mayor funcionalidad demostró, obteniendo como producto principal cuprita.

El exceso de calcopirita proveniente del pretratamiento reductivo afecta negativamente a la lixiviación oxidativa, ya que para casos donde la electroreducción fue baja se obtuvieron bajos porcentajes extracción de cobre.

BIBLIOGRAFÍA

Arce E. M. and Gonzalez I. “A comparative study of electrochemical behavior of chalcopyrite, chalcocite and bornite in sulfuric acid solution”, *International Journal of Mineral Processing*, 67, 17-28 (2002).

Bard A. J., Faulkner L. R. “*Electrochemical Methods. Fundamental and Applications*”, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York, (2001).

Biegler T., Swift D.A. “*Dissolution Kinetics of Copper Sulphide Anodes*” *Hydrometallurgy*, 2, 335-349, (1976/1977).

Bockris J. O.M. and Reddy A.K.N., “*Modern Electrochemistry 2*”, Plenum Publish Corporation, 1231-1233 (1970).

Cochilco Business News America´s 30 Abril (2008)

Dong T., Hua Y., Zhang Q., Zhou D. “*Leaching of chalcopyrite with Bronsted acidic ionic liquid*”. *Hydrometallurgy* 99, 33-38, (2009).

Dresinger, D., N. Abed. “*A Fundamental study of the reductive leaching of chalcopyrite using metallic iron part I: Kinetic Analysis*”. *Hydrometallurgy*, 66, 1-37, (2002).

Fuentes-Áceituno, J.C., Lapidus-Lavine, G.T., Doyle, F.M. “*A kinetic study of the electro-assisted reduction of chalcopyrite*”. *Hydrometallurgy* 92, 26-33, (2008a).

Fuentes-Áceituno, J.C., Lapidus-Lavine, G.T., González-Martínez, I., “*Electrochemical Characterization of the Solid Products Formed in the Electroassisted Reduction of Chalcopyrite*”, *Hydrometallurgy 2008*, Eds. C.A. Young, P.R. Taylor, C.G. Anderson y Y. Choi, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. (SME), Littleton, Colorado, U.S.A., ISBN: 978-0-87335-266-6, pp. 664-670 (2008b).

Habashi F. *A Textbook of Hydrometallurgy*, Métallurgie Extractive Québec, Enr. 1992.

Hackl R. P., Dresinger D.B., Peters E., King J.A., “*Passivation of chalcopyrite during oxidate leaching in sulfate media*”, *Hydrometallurgy*, 39, 25-48, (1995).

Holgun Q.S., Montoya V. F., Flores V. E., “*Fundamentos de Electroquímica*”, Instituto Politecnico Nacional (1988).

Kim E., Kim M., Lee J., Yoo K., Jeong J., “*Leaching behavior of copper using Electro-Generated chlorine in Hydrochloric acid solution*”. *Hydrometallurgy* 100, 95-102, (2010).

Kul M., Centinkaya U. “*Recovery of Copper by LIX 98N_C from Electroplating rinse Bath Solution*” *Hydrometallurgy* 98, 86-91, (2009).

Levenspiel O., “*Ingeniería de las Reacciones Químicas*”, Reverte Ediciones S.A. de C. V. Segunda Edición, (1992).

Marquez M. M., Ornelas J., Contreras M. G., Hernandez M. A., “*Recuperación de Cu por precipitación y cementación con Fe de soluciones de H₂SO₄ que provienen de la lixiviación de una calamina de baja ley*”, XXVIII Convención Minera Internacional, (2009)

McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriott, P. *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*, McGraw Hill, 7^a Edición, (2007).

Modiano, S., Fugivara, C. S., Benedetti, A. V. “*Effect of citrate ions on the electrochemical behaviour of low-carbon steel in borate buffer solutions*”. *Corros.Sci.* 46 (3): 529-545. (2004).

Muir D. “*The Parker Copper Process- A New Approach Ahead of its Time*”. *Hydrometallurgy*, Proceedings of the Sixth International Symposium, 685-693, (2008).

Muir, D.M., Parker, A.J., Sharp, J.H., Waghorne, W.E. “*Cuprous Hydrometallurgy. Part I. Electrowinning copper via acidic solutions of cuprous sulphate containing organic nitriles*”. *Hydrometallurgy*, 1, 61-77, (1975).

Muir, D.M., Parker, A.J., Sharp, J.H., Waghorne, W.E. “*Cuprous Hydrometallurgy. Part II. Electrowinning of Copper from cuprous sulphate Solutions containing organic nitriles*”. *Hydrometallurgy*, 1, 155-168, (1975).

Muir, D.M., Parker, A.J., Sharp, J.H., Waghorne, W.E. “*Cuprous Hydrometallurgy. Part I. Electrorefining copper via acidic solutions of cuprous sulphate containing organic nitriles*”. Hydrometallurgy, 1, 61-77 (1975).

Muir, D.M., Parker, A.J., Sharp, J.H., Waghorne, W.E. “*Cuprous Hydrometallurgy. Part I. Electrorefining copper via acidic solutions of cuprous sulphate containing organic nitriles*”. Hydrometallurgy, 1, 61-77 (1975).

Padilla R., Rodriguez G., Ruiz M.C., “*Copper and Arsenic Dissolution from Chalcopyrite-Enargite Concentrate by Sulfidation and Pressure Leaching en $H_2SO_4-O_2$* ”. Hydrometallurgy, 100, 152-156, (2010).

Padilla R., Rodriguez G., Ruiz M.C., “*Sulfidation of Chalcopyrite with Elemental Sulfur*”. Metallurgical and Materials Transactions B, Volume 34B, 15-23, (2003).

Parker, A.J., Muir, D.M., Giles, D.E. “*The leaching of copper from sulphur activated chalcopyrite with cupric sulphate in nitrile-water mixtures*”. Hydrometallurgy, 1, 169-181, (1975).

Sasaki K., Takatsugi K., Ishikura K., Hirajima T. “*Spectroscopic Study on Oxidative Dissolution of Chalcopyrite, Enargite and Tennantite at Different pH Values*”. Hydrometallurgy 100. 144-151, (2010).

Shirts M .B., Winter J. K., Bloom P. A. and Potter G. M., “*Aqueous Reduction of Chalcopyrite Concentrate with Metals*”, Report of Investigation 7953, United States Department of the Interior, (1974).

Vilcáez, J., Suto, K., Inoue, C. “*Bioleaching of chalcopyrite with Thermophiles: Temperature-pH-ORP dependence*”. Int. J. Miner. Process, 88, 37-44, (2008).



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00056

Matrícula: 208382199

OXIDACION ACUOSA DE LOS PRODUCTOS DE LA REDUCCION DE LA CALCOPIRITA

En México, D.F., se presentaron a las 16:00 horas del día 15 del mes de octubre del año 2010 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. BENITO SERRANO ROSALES
DRA. LAURA GALICIA LUIS
DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE



Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: OSCAR JOAQUIN SOLIS MARCIAL

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES
HEREDIA

PRESIDENTE

DR. BENITO SERRANO ROSALES

VOCAL

DRA. LAURA GALICIA LUIS

SECRETARIA

DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE