



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**Lixiviación selectiva de cobre  
con EDTA a partir de calcopirita  
en medio ácido**

**TESIS**

Que para obtener el título de

**Ingeniero de Minas y Metalurgista**

**P R E S E N T A**

Carlos Uriel Mendez Velasco

**DIRECTOR DE TESIS**

Dr. Dandy Calla Choque



**Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2023**

**Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos para Innovar y Mejorar la Educación (PAPIME), “Modelado termodinámico: Desarrollo de diagramas de estabilidad y distribución de especies aplicado a los procesos hidro y pirometalúrgicos empelando Excel y software libre”.**

**Clave del proyecto: PE108423**

**Dedicatoria**

A mi madre, por todo su apoyo y ser el pilar más importante en mi vida.

A mi abuela, por todos sus cuidados y el apoyo brindado a lo largo de mi existencia.

A mis tíos, quienes fueron como unos segundos padres y fungieron como mentores en mi desarrollo personal. Además, les tengo cariño y admiración.

A mis hermanos, que me dan razones para mejorar y ser lo más importante en mi vida.

A mi primo, que se convirtió en mi amigo y en un hermano más.

A mis amigos de toda la vida, a los cuales considero hermanos no sanguíneos, por su compañía y apoyo.

A mis amigos de la escuela, por su compañía y todo su apoyo.

A mis profesores, por ser las piezas clave en mi formación académica y por influir en alguna parte de mi persona.

**Agradecimientos**

A la Facultad de Ingeniería de la UNAM por brindarme los recursos necesarios para mi educación y formación académica. Además del apoyo financiero recibido a través del programa UNAM-PAPIME PE108423.

Al laboratorio de Hidrometalurgia de la UAM de Iztapalapa, por abrirme sus puertas y permitirme trabajar en su laboratorio.

A los distinguidos miembros del jurado: Dr. José Enrique Santos Jallath, M.C. José de Jesús Huevo Casillas, Ing. Guadalupe Contreras Ordaz y M. I. Elia Inés Luna Ceballos, les estoy sinceramente agradecido por su valioso tiempo invertido en revisar mi escrito y recomendaciones para enriquecer mi trabajo.

Al Dr. Dandy Calla Choque por sus valiosas asesorías y por darme la oportunidad de participar en este primer proyecto de investigación.

Al equipo de trabajo de hidrometalurgia que conocí en el servicio social, por hacer mis fines de semana más amenos.

---

## Resumen

El cobre se presenta generalmente en forma de minerales, siendo los más comunes la calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), la bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) y la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ); este último se considera la principal mena de cobre del mundo. A pesar de que los procesos de lixiviación de cobre a partir de calcopirita en medio acuoso son objeto de estudio, aún resulta difícil someterlo a un tratamiento hidrometalúrgico debido a su naturaleza refractaria.

Para obtener cobre en solución mediante un proceso hidrometalúrgico, se utilizó un quelante que demostró ser efectivo en la formación de complejos solubles de cobre, según se observó en los diagramas de distribución de especies generados con el software Hydra-Medusa®. Con el objetivo de diseñar un experimento que permita definir un proceso selectivo, se implementó un diseño factorial fraccionado  $3^{3-1}$  a fin de analizar y evaluar los efectos que presenta la concentración del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a pH controlado.

Este trabajo evidencia de manera práctica la efectividad y selectividad del quelante, cuya capacidad para formar complejos está directamente relacionada con su concentración. La condición en la que se logró la mayor selectividad del proceso fue a una concentración de  $6 \times 10^{-4}$  M de EDTA a pH de 4.5, con lo que se obtiene una recuperación de cobre del 20.04% con una disolución de hierro de 0.2% en 10 horas a 25 °C.

Finalmente, esta alternativa permite reducir los tiempos prolongados en la lixiviación del cobre, debido a la facilidad de formar complejos solubles con el EDTA a temperatura ambiente.

---

**Abstract**

Copper occurs in the form of minerals, the most common being chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), and chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ); the latter is considered the principal copper ore in the world. Although copper leaching processes from chalcopyrite in aqueous medium are the subject of study, it is still difficult to subject it to hydrometallurgical treatment due to its refractory nature.

A chelator was used to obtain copper in solution through a hydrometallurgical process that proved effective in forming soluble copper complexes, as observed in the species distribution diagrams generated with the Hydra-Medusa® software. To design an experiment that allows defining a selective process, a  $3^{3-1}$  fractional factorial design was implemented to analyze and evaluate the effects of the concentration of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) at controlled pH.

This work demonstrates the effectiveness and selectivity of the chelator, whose ability to form complexes is related to its concentration. The highest selectivity of the process was achieved at a concentration of  $6 \times 10^{-4}$  M of EDTA, pH 4.5, which obtained a copper recovery of 20.04% with an iron solution of 0.2% in 10 hours at 25 °C.

Finally, this alternative reduces long copper leaching times due to the ease of forming soluble complexes with EDTA at room temperature.

---

**Publicación generada**

**Mendez-Velasco, C. U., Calla-Choque, D., Fuentes-Rubio, J. E., & Reyna-Robelo, M. J. (2023).**

Lixiviación de calcopirita con ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) en medio oxidante.

*EPISTEMUS*, 17(34). <https://doi.org/10.36790/epistemus.v17i34.274>

---

## Índice

<b>Resumen</b> .....	<b>V</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>VI</b>
<b>Publicación generada</b> .....	<b>VII</b>
<b>Índice</b> .....	<b>VIII</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>XI</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>14</b>
<b>Capítulo 1. Generalidades</b> .....	<b>16</b>
1.1. El cobre .....	16
1.2. Minerales de cobre.....	18
1.2.1. Calcopirita .....	20
1.3. Yacimientos de cobre.....	22
1.3.1. Pórfidos de cobre .....	22
1.4. Minería del cobre.....	23
1.5. Principales estadísticas del cobre a nivel mundial según el Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS) .....	24
1.5.1. Reservas mundiales de cobre.....	24
1.5.2. Producción de minerales de cobre a nivel mundial en el 2022 ..	25
1.5.3. Producción de cobre refinado a nivel mundial en el 2022.....	26
1.5.4. Participación de México en la industria del cobre en el 2022.....	27
1.6. Principales estadísticas del cobre a nivel nacional según el INEGI ....	27
1.6.1. Producción de minerales de cobre en el 2022 .....	27
1.6.2. Producción de minerales de cobre y refinado (2000 - 2022).....	28
1.7. Usos del cobre .....	30
1.8. Reciclaje de cobre.....	31
1.9. Proceso de recuperación de cobre.....	32
1.9.1. Preparación y concentración de minerales de cobre .....	33
1.9.1.1. Trituración y molienda .....	33
1.9.1.2. Concentración de cobre.....	33
1.9.2. Procesos pirometalúrgicos del cobre .....	34

---

1.9.2.1. Tostación .....	34
1.9.2.2. Fusión .....	35
1.9.2.3. Conversión .....	35
1.9.2.4. Proceso directo (fusión y conversión).....	36
1.9.2.5. Afino pirometalúrgico .....	36
1.9.3. Procesos hidrometalúrgicos del cobre .....	37
1.9.3.1. Lixiviación .....	37
1.9.3.2. Extracción por solventes.....	38
1.9.4. Electrometalurgia del cobre .....	39
1.9.4.1. Electrorecuperación.....	39
1.9.4.2. Afino electrolítico .....	39
<b>Capítulo 2. Avances en la hidrometalurgia de la calcopirita y alternativas .....</b>	<b>41</b>
2.1. Estabilidad de la calcopirita .....	41
2.2. Avances hidrometalúrgicos en la lixiviación de sulfuros de cobre .....	42
2.2.1. Uso de agentes inorgánicos.....	42
2.2.2. Uso de agentes orgánicos .....	43
2.3. El EDTA como alternativa para la lixiviación de Cu.....	44
2.3.1. Estudio electroquímico.....	44
2.3.2. Diseño factorial .....	45
2.3.2.1. Formulas del diseño factorial.....	45
<b>Capítulo 3. Planteamiento del problema .....</b>	<b>49</b>
3.1. Justificación.....	49
3.2. Objetivos .....	49
3.2.1. General .....	49
3.2.2. Específicos.....	50
3.3. Hipótesis .....	50
<b>Capítulo 4. Metodología experimental .....</b>	<b>51</b>
4.1. Preparación de la muestra mineral.....	51
4.2. Análisis de la muestra mineral.....	51
4.2.1. Análisis cualitativo de la muestra mineral .....	51
4.2.2. Análisis cuantitativo de la muestra mineral .....	51
4.2.2.1. Digestión ácida .....	52

---

4.2.2.2. Preparación de patrones .....	53
4.2.2.3. Parámetros utilizados en el equipo SpectrAA Varian AA220 .....	55
4.2.3. Estudio termodinámico.....	56
4.3. Estudio electroquímico .....	57
4.4. Diseño experimental.....	57
4.5. Sistema de lixiviación .....	59
4.6. Caracterización de los residuos .....	60
<b>Capítulo 5. Resultados experimentales.....</b>	<b>61</b>
5.1. Caracterización del mineral .....	61
5.2. Análisis termodinámico sistema Cu-Fe-EDTA.....	61
5.3. Electroquímica.....	64
5.4. Diseño experimental.....	65
5.4.1. Efecto del pH .....	66
5.5. Comportamiento del sistema.....	68
5.5.1. Análisis de regresión de la recuperación del cobre.....	70
5.5.2. Análisis de regresión para la recuperación del hierro .....	71
5.6. Caracterización de residuos .....	73
<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>75</b>
<b>Referencias .....</b>	<b>76</b>

---

**Lista de figuras**

<b>Figura 1.</b> Diagrama ternario Cu-Fe-S (Pearkins, 2014).....	19
<b>Figura 2.</b> Estructura cristalina, formas y hábitos (Okrusch & Frimmel, 2020).....	20
<b>Figura 3.</b> Calcopirita en forma de cristales (a) (Günther, 2020) e incrustado en roca (b) (Britannica, 2023).....	21
<b>Figura 4.</b> Estructura de un pórfido de cobre (Sillitoe, 2010). ....	22
<b>Figura 5.</b> Mina a cielo abierto de la empresa anglo canadiense Newmont-Goldcorp en Mazapil, Zacatecas (Peñasquito) (Vladimir, 2023). ....	23
<b>Figura 6.</b> Ubicación de las principales reservas de cobre en el mundo (USGS, 2023).....	25
<b>Figura 7.</b> Principales países productores de minerales de cobre (USGS, 2023).....	26
<b>Figura 8.</b> Principales países refinadores de cobre (USGS, 2023). ....	26
<b>Figura 9.</b> Principales estados productores de minerales de cobre (INEGI, 2023). ....	28
<b>Figura 10.</b> Producción anual de minerales de cobre en el país (2000 - 2022) (INEGI, 2023). ....	29
<b>Figura 11.</b> Producción anual de cobre refinado en el país (2000 - 2022) (INEGI, 2023). ....	29
<b>Figura 12.</b> Usos del cobre en el mundo moderno a)Producto semielaborado, b) Uso final (ICSG, 2022). ....	30
<b>Figura 13.</b> Diagramas de flujo para la obtención de cobre a) Proceso pirometalúrgico b) Proceso hidrometalúrgico (Schlesinger et al., 2011). ....	32
<b>Figura 14.</b> Ejemplo de un Voltamperograma cíclico de un concentrado de cobre (Giri & Sarkar, 2016).....	44
<b>Figura 15.</b> Digestión ácida antes de aforarlo en matraz volumétrico.....	53

<b>Figura 16.</b> Sistema de lixiviación. ....	60
<b>Figura 17.</b> Resultados de la lixiviación a) solución obtenida, b) sólidos resultantes.....	60
<b>Figura 18.</b> Difractograma del mineral de cabeza a en 100 exposiciones de 20 segundos.....	61
<b>Figura 19.</b> Diagramas de distribución de especies el sistema EDTA-Cu, $2.8 \times 10^{-3}$ M $\text{Cu}^{2+}$ , a) $6 \times 10^{-2}$ M EDTA, b) $6 \times 10^{-4}$ M EDTA (KTH, 2016).....	62
<b>Figura 20.</b> Diagrama de distribución de especies el sistema EDTA-Fe, $2.8 \times 10^{-3}$ M $\text{Fe}^{3+}$ , a) $6 \times 10^{-2}$ M EDTA, b) $6 \times 10^{-4}$ M EDTA (KTH, 2016). ....	62
<b>Figura 21.</b> Diagrama de distribución de especies el sistema EDTA-Cu-Fe, $2.8 \times 10^{-3}$ M $\text{Cu}^{2+}$ y $2.8 \times 10^{-3}$ M $\text{Fe}^{3+}$ , a) $6 \times 10^{-2}$ M EDTA, b) $6 \times 10^{-4}$ M EDTA (KTH, 2016). ....	63
<b>Figura 22.</b> Diagrama de predominancia del sistema Cu-Fe-EDTA, $2.8 \times 10^{-3}$ M $\text{Cu}^{2+}$ y $2.8 \times 10^{-3}$ M $\text{Fe}^{3+}$ , a) $6 \times 10^{-2}$ M EDTA, b) $6 \times 10^{-4}$ M EDTA (KTH, 2016).....	64
<b>Figura 23.</b> Voltamperograma sistema $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-EDTA}$ , pH 4 a $25^\circ\text{C}$ . ....	65
<b>Figura 24.</b> Cobre en solución a 0.6 M de $\text{H}_2\text{O}_2$ y $6 \times 10^{-4}$ M de EDTA.....	67
<b>Figura 25.</b> Hierro en solución a 0.6 M de $\text{H}_2\text{O}_2$ y $6 \times 10^{-4}$ M de EDTA.....	68
<b>Figura 26.</b> Gráfica de efectos principales para el cobre, a) $\text{H}_2\text{O}_2$ , b) EDTA, c) pH. ....	69
<b>Figura 27.</b> Grafica de efectos principales para el hierro, a) $\text{H}_2\text{O}_2$ , b) EDTA, c) pH. ....	69
<b>Figura 28.</b> Diagrama de Pareto, Valor T graficado. ....	73
<b>Figura 29.</b> Caracterización del residuo de la lixiviación por MEB. ....	74

---

**Lista de tablas**

<b>Tabla 1.</b> Propiedades químicas del cobre (Sancho et al., 2000).....	16
<b>Tabla 2.</b> Propiedades físicas del cobre a 25 °C (Sancho et al., 2000).....	17
<b>Tabla 3.</b> Propiedades de transporte del cobre (Sancho et al., 2000).....	17
<b>Tabla 4.</b> Propiedades mecánicas del cobre (Sancho et al., 2000).....	17
<b>Tabla 5.</b> Minerales de cobre (Neukirchen & Ries, 2020).....	18
<b>Tabla 6.</b> Características físicas y químicas de la calcopirita (Hurlbut Jr., 1960). ....	21
<b>Tabla 7.</b> Requisitos energéticos para la recuperación de cobre (Rosso & Vaughan, 2006). ....	31
<b>Tabla 8.</b> Fuentes para el reciclado de cobre (Khan et al., 2022). ....	31
<b>Tabla 9.</b> Resumen de la lixiviación de calcopirita con agentes inorgánicos.....	42
<b>Tabla 10.</b> Resumen de la lixiviación de calcopirita con agentes orgánicos.....	43
<b>Tabla 11.</b> Condiciones de trabajo para el cobre (Cu).....	56
<b>Tabla 12.</b> Condiciones de trabajo para el hierro (Fe).....	56
<b>Tabla 13.</b> Factores y niveles .....	58
<b>Tabla 14.</b> Resultados de las pruebas experimentales para la lixiviación de $\text{CuFeS}_2$ a 25 °C en 10 h. ....	66
<b>Tabla 15.</b> Análisis de varianza del cobre. ....	70
<b>Tabla 16.</b> Varianza y R-Cuadrada de las recuperaciones del cobre.....	70
<b>Tabla 17.</b> Coeficientes de las recuperaciones del cobre.....	71
<b>Tabla 18.</b> Análisis de varianza del hierro. ....	71
<b>Tabla 19.</b> Varianza y R-Cuadrada de las diluciones de hierro. ....	72
<b>Tabla 20.</b> Coeficientes de las diluciones del hierro.....	72

## Introducción

El cobre proviene de la palabra latina *cuprum* o *cyprium*, debido a que dicho metal fue encontrado por los romanos en la isla de Chipre (Cyprus), ubicada en el mar mediterráneo (Krebs, 2006). Cuando el cobre fue descubierto se trabajaba en frío por su maleabilidad, con el paso del tiempo se inventaron métodos como el recocido, fundición y método de la cera perdida. Aunque al inicio se trabajaba “puro”, se comenzaron a desarrollar aleaciones en distintos lugares del mundo, como el bronce (Cu-Sn) en la península de los Balcanes y el latón (Cu-Zn) en la Antigua Grecia, aleaciones que aún siguen vigentes por sus propiedades físicas (Okrusch & Frimmel, 2020).

La principal característica que hace que el cobre sea muy utilizado es su fácil procesado, sin olvidar que también posee una buena conductividad eléctrica, térmica y resistencia a la corrosión (Neukirchen & Ries, 2020).

El cobre suele presentarse en conjunto con otros elementos químicos en forma de minerales, los cuales presentan propiedades diferentes entre sí; donde la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) es uno de los más comunes debido a que está presente en la gran mayoría de depósitos de cobre y es catalogada como la mena más importante para la obtención de cobre.

Actualmente, los pórfidos de cobre representan la fuente principal del metal, teniendo una participación cercana al 75% en la producción mundial, esta clase de pórfidos se caracterizan por presentar bajas leyes en un gran volumen de mineral (Neukirchen & Ries, 2020).

Los minerales de cobre pueden ser extraídos por métodos subterráneos o a cielo abierto; debido a que la mayoría de yacimientos son del tipo pórfido, lo usual es recurrir a métodos de explotación de alto volumen de producción y bajos costos unitarios, como es el caso de la minería a cielo abierto (Darling, 2011).

El cobre se extrae de los minerales mediante procesos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos. En el caso de los procesos pirometalúrgicos, es necesario contar con concentrados de cobre, estos se tuestan y oxidan químicamente para producir dióxido de

azufre y una mata de cobre en otra etapa, la mata se somete a un proceso de conversión y reducción a cobre metálico. Finalmente, el cobre se refina electrolíticamente en medio acuoso con ácido sulfúrico para obtener cobre de alta pureza. Por otro lado, en la hidrometalurgia, el mineral se somete a un proceso de disolución ácida (lixiviación) y después pasa por un proceso de purificación y concentración, el cobre concentrado en solución se recupera mediante electroobtención, para mejorar la pureza del metal resultante (Khan et al., 2022).

La recuperación de cobre mediante la vía hidrometalúrgica ofrece numerosas ventajas en comparación con la pirometalurgia, entre ellas destaca su viabilidad para el tratamiento de menas de baja ley (casi marginales), el poder recuperar metales a partir de menas complejas y su bajo costo de operación, entre otros beneficios. En cuanto a los aspectos ambientales, la hidrometalurgia presenta una ventaja significativa al producir una baja polución atmosférica en comparación con las emisiones de dióxido de azufre generadas en la pirometalurgia. Sin embargo, es importante mencionar que debido a que es un método de alta producción genera grandes cantidades de residuos sólidos y líquidos, que, de no recibir un tratamiento adecuado, estos residuos podrían ocasionar problemas ambientales (Ballester et al., 2000).

El cobre también puede obtenerse de manera secundaria por medio del reciclaje sin perder sus características debido a sus propiedades físico-químicas, acercándose al 40% del volumen total del cobre producido (Ekman et al., 2017).

Con el paso del tiempo se ha incrementado la demanda del cobre y se han disminuido notablemente los yacimientos de alta ley, por lo que se ha optado por emplear menas de bajo contenido metálico. Debido a esta razón, es importante el estudio de las alternativas hidrometalúrgicas para hacer más eficiente este método de recuperación.

## Capítulo 1. Generalidades

### 1.1. El cobre

El cobre es un elemento catalogado dentro del grupo de los metales no ferrosos, esto debido que no tienen una cantidad considerable de hierro y no son magnéticos. Los metales no ferrosos más utilizados son el aluminio, cobre, zinc, plomo, estaño, titanio, magnesio, etc. (Khan et al., 2022). Normalmente, los metales no ferrosos son resistentes a la tracción, maleables y más ligeros que los materiales ferrosos. Además, son resistentes a la corrosión debido a la ausencia de hierro. Los metales no ferrosos pueden combinarse para formar aleaciones con el objetivo de aumentar su resistencia y flexibilidad, aunque a menudo se recurre a las aleaciones de hierro debido a su accesibilidad, facilidad de reciclaje y costos (Mahmoodian, 2018).

Debido a que comparte muchas características físicas con los metales no ferrosos y sus características químicas, hacen al cobre un metal indispensable en diversas industrias como la eléctrica/electrónica, de construcción, etc. Las propiedades químicas del cobre se detallan en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Propiedades químicas del cobre (Sancho et al., 2000).

Propiedad	Unidad	Valor
Sistema Periódico		Grupo 1B
Número atómico		29
Configuración electrónica		[ Ar ] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Valencias		+1 y +2
Peso atómico		63.54
Radio atómico	nm	0.128
Sistema cristalino		Cúbico centrado en las caras, C=12, a=0.138
Isótopos		<sup>63</sup> Cu (68.94 %) y <sup>65</sup> Cu (31.06 %)
Radio iónico	nm	(+1): 0.096; (+2): 0.069
Equivalente electroquímico (+2)	G · A <sup>-1</sup> · h <sup>-1</sup>	1.18537
Potencial de reducción estándar	V	Cu <sup>+2</sup> / Cu <sup>0</sup> = +0.338; Cu <sup>+</sup> /Cu <sup>0</sup> = +0.512
Electronegatividad		1.9

Las propiedades físicas que presenta el cobre a diferente temperatura (Tabla 2), de transporte (Tabla 3) y mecánicas (Tabla 4) son particulares para todas sus aplicaciones.

**Tabla 2.** Propiedades físicas del cobre a 25 °C (Sancho et al., 2000).

Propiedad	Unidad	Valor
Densidad	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Teórica: $y = 9.0981 - 5.7385 \cdot 10^{-4} \cdot T$ Puro: 8.96 (99.999% Cu) a 20 °C Líquido: 7.99 a 1,083 °C
Punto de fusión	°C	1,083
Punto de ebullición	°C	2,595
Calor latente de fusión	$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	211
Calor latente de volatilización	$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	4,813
Presión de vapor (p.f.)	Pa	0.073
Calor específico medio	$\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.385
Conductividad térmica	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	393.6
Tensión superficial líquido	$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	11.25 (1,150 °C)
Viscosidad dinámica	$\text{mPa} \cdot \text{s}$	3.5 (1,100 °C)
Susceptibilidad magnética	$\text{cm}^3 \cdot \text{s}$	$- 0.085 \times 10^{-6}$ (20 °C)
Coefficiente de expansión lineal	$\text{K}^{-1}$	$16.9 \times 10^{-6}$ (0 - 100°C)

**Tabla 3.** Propiedades de transporte del cobre (Sancho et al., 2000).

Propiedad	Unidad	Temperatura (°C)				
		-100	0	20	100	200
Conductividad térmica	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	435	398	394	385	381
Conductividad eléctrica	$\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$	110	60	58	44	34

**Tabla 4.** Propiedades mecánicas del cobre (Sancho et al., 2000).

Tipo de cobre	Unidad	Recocido	Trabajado en frío
Dureza Brinell	HB	40 - 50	80 - 110
Módulo de Young	GPa	100 - 120	120 - 130
Elongación	%	30 - 40	3 - 5
Resistencia a la tracción	Mpa	200 - 250	300 - 360

## 1.2. Minerales de cobre

Según Klein y Hurlbut Jr. (1996) la composición química es el parámetro más importante para la clasificación de los minerales. Los minerales se dividen en familias según el anión o grupo aniónico dominante, luego en grupos en relación con su similitud cristalográfica y estructural, después en especies que forman series entre sí, y finalmente en variedades que reflejan la presencia de cantidades poco usuales de componentes químicos.

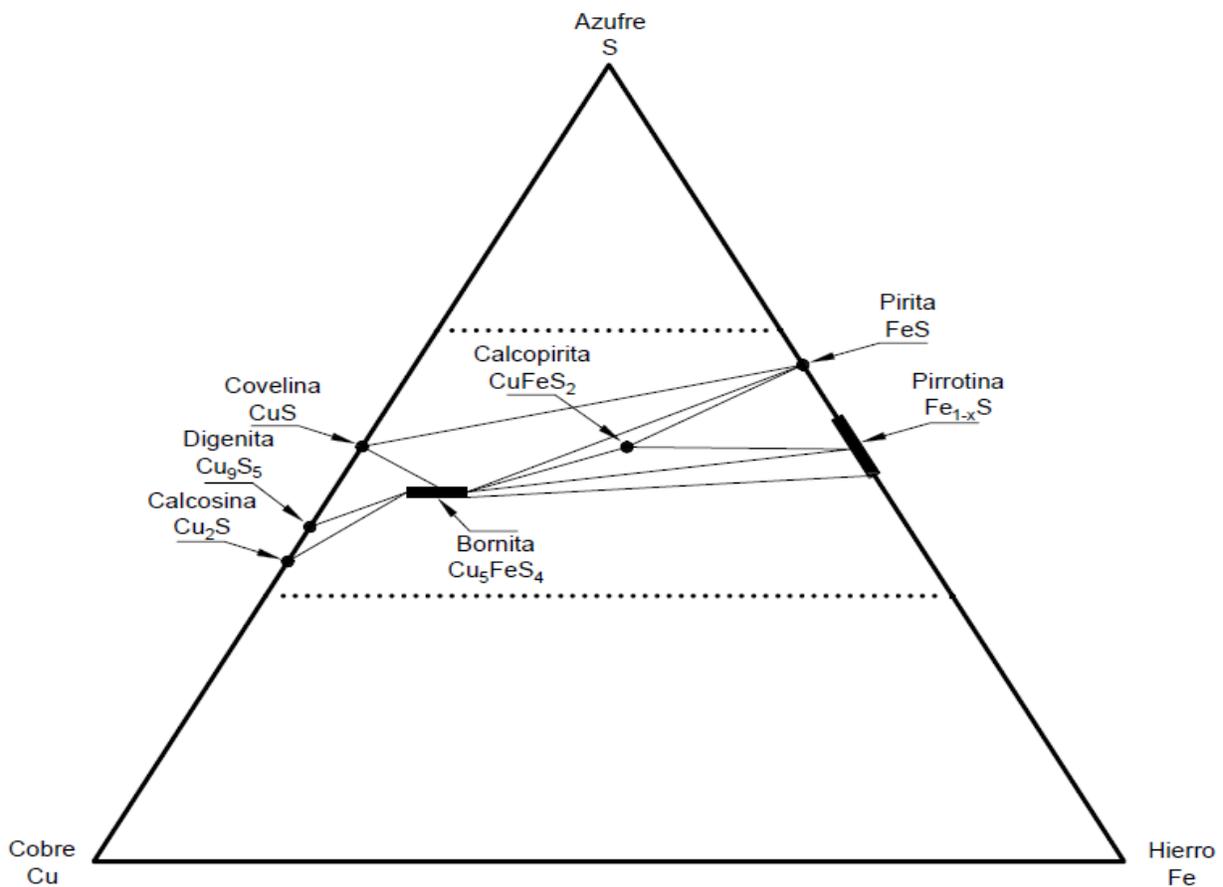
Las familias más importantes de los principales minerales de cobre son los elementos nativos, los cuales pueden encontrarse en la naturaleza como elementos puros; los sulfuros, presentes en la mayoría de las menas minerales e incluyen los sulfoarseniuros, arseniuros y telurios; finalmente, los óxidos, en los cuales el oxígeno se une con uno o más metales y se dividen en hidróxidos, óxidos simples y múltiples (Tabla 5).

**Tabla 5.** Minerales de cobre (Neukirchen & Ries, 2020).

Nombre del Mineral	Fórmula Química	Contenido de Cobre (%)
Cobre Nativo	Cu	100
Calcosina	Cu <sub>2</sub> S	80
Digenita	Cu <sub>9</sub> S <sub>5</sub>	79
Covelina	CuS	66
Bornita	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	63
Tetraedrita - Tennantita	Cu <sub>12</sub> (As, Sb) <sub>4</sub> S <sub>13</sub> con Fe, Zn, Ag, Hg	35-50
Enargita	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	48
Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>	34
Cuprita	Cu <sub>2</sub> O	88
Malaquita	Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>	57
Azurita	Cu <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	55

Es importante aclarar que, si bien existe diversidad en cuanto a minerales de cobre, la mayoría de los minerales más importantes se encuentran en menas sulfuradas, por lo que, si dichas menas presentan una composición primaria de cobre y hierro, se pueden utilizar diagramas ternarios para interpretar o predecir los posibles comportamientos de las especies mineralógicas formadas. La mineralogía de los sulfuros Cu-Fe es compleja debido

a su similitud. En el diagrama ternario de Cu-Fe-S (Figura 1), se muestran las especies más comunes que pueden formarse con estos elementos. Las líneas continuas que unen las especies indican la compatibilidad entre ellas para encontrarse juntas, siendo el máximo de hasta tres especies diferentes y formando triángulos más pequeños dentro del diagrama (Pearkins, 2014).



**Figura 1.** Diagrama ternario Cu-Fe-S (Pearkins, 2014).

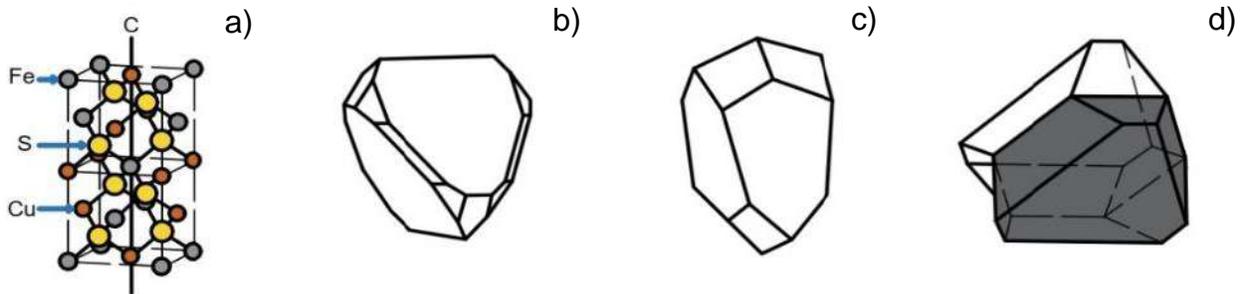
En el diagrama anterior (Figura 1) las especies minerales representadas con los puntos (●, CuS,  $Cu_9S_5$ ,  $Cu_2S$ ,  $CuFeS_2$  y FeS) indican una composición regular, mientras que las especies representadas con rectángulos (■,  $Cu_5FeS_4$ ,  $Fe_{1-x}S$ ) indican irregularidades en cuanto a su composición química. Cuando los minerales sulfurados son expuestos a la intemperie, ocurre un proceso de oxidación debido a la presencia de oxígeno y humedad. Esta oxidación provoca cambios en la estructura del mineral en consecuencia se forman nuevas especies minerales que reemplazan gradualmente su composición anterior.

### 1.2.1. Calcopirita

La palabra calcopirita proviene de la palabra griega *Chalkos* (cobre) y *Pyrites* (fuego), lo que podría significar fuego de cobre (Pearkins, 2014). La importancia de este mineral radica en que es la fuente más común de cobre, representando alrededor de la mitad del cobre que se produce (Marghany, 2022).

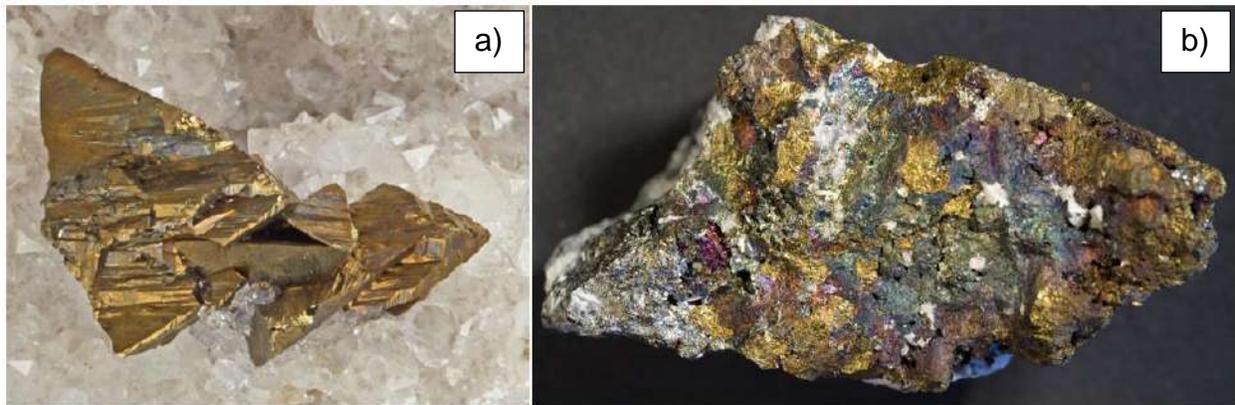
La forma de organización del cobre y del hierro dentro de la estructura de la calcopirita, es formando un patrón cubico centrado en las caras, en la que dichos elementos se alternan con los azufres formando tetraedros, lo usual es encontrarse con pequeñas cantidades de Ag, Au, Zn y otros elementos (Pearkins, 2014).

La calcopirita está íntimamente relacionada con su estructura cristalina (Figura 2a), por lo que tiende a formar cuerpos geométricos establecidos como el conocido disfenoides tetragonal (Figura 2b) o en combinación como un escalenoedro tetragonal (Figura 2c). Cuando se encuentran cristales de calcopirita, es muy común que presenten maclas (Figura 2d).



**Figura 2.** Estructura cristalina, formas y hábitos (Okrusch & Frimmel, 2020).

Es poco común encontrarse con cristales puros de calcopirita (Figura 3a), lo usual es que se presente en forma de una cubierta granular en rocas sulfuradas (Figura 3b), acompañadas en conjunto con otros minerales, como la bornita, pirita, galena, esfalerita y otros. Debido a que la calcopirita posee propiedades químicas definidas, en consecuencia, cuenta con propiedades físicas que la hacen susceptible a ser identificada, dichas características se presentan en la Tabla 6.



**Figura 3.** Calcopirita en forma de cristales (a) (Günther, 2020) e incrustado en roca (b) (Britannica, 2023).

**Tabla 6.** Características físicas y químicas de la calcopirita (Hurlbut Jr., 1960).

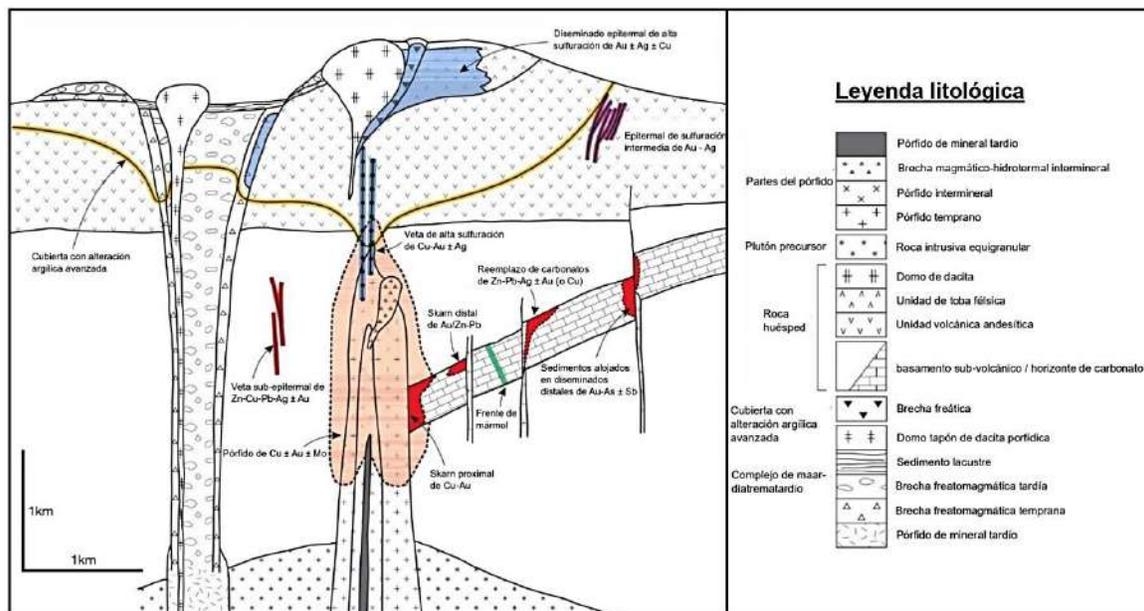
<b>Calcopirita, Pirita de Cobre u Oro Loco</b>	
Formula química:	$\text{CuFeS}_2$
Composición:	Cu = 34.5%, Fe = 30.5%, S = 35%. Puede variar su porcentaje debido a la mezcla con otros sulfuros.
Cristalografía:	Tetragonal, escalenoédrico, seudotetraédrico por la presencia de caras esfenoidales. Normalmente en masa.
Estructura:	Tipo blenda, con celda doble por la no equivalencia del Fe y Cu en la estructura. $A_0 = 5.27 \text{ \AA}$ , $c_0 = 10.38 \text{ \AA}$ .
Dureza (Escala de Mohs):	3.5 - 4
Peso específico ( $\text{g/cm}^3$ ):	4.1 – 4.3
Brillo:	Metálico
Tenacidad:	Frágil
Color:	Amarillo latón, con pátina bronceada o iridiscente
Raya:	Negra verdosa
Fractura:	Irregular, concoidea
Hábito:	Masivo, a forma de cristales tetragonales, disfenoides.

### 1.3. Yacimientos de cobre

Si bien existen varios tipos de depósitos en los cuales puede estar alojado los minerales de cobre, los depósitos de pórfidos de cobre son los más importantes, debido a que alrededor de tres cuartas partes de cobre producido mundialmente provienen de esta clase de yacimientos, al igual que la mitad del molibdeno, la quinta parte del oro y casi todo el renio y selenio registrado, el resto de depósitos de cobre se encuentran distribuidos en los depósitos de sulfuro masivo, depósitos exhalativo-sedimentarios, depósitos de óxido-Fe-Cu-Au, depósitos alojados en sedimentos estratiformes, skarns, vetas y a modo de impregnación en rocas (Neukirchen & Ries, 2020).

#### 1.3.1. Pórfidos de cobre

Los yacimientos de tipo pórfido son grandes cuerpos que van de los 10 km<sup>3</sup> a 100 km<sup>3</sup>, que pueden contener Skarn, reemplazo de carbonatos, sedimentos alojados, depósitos epitermales y minerales preciosos como se observa en la Figura 4. Estos depósitos aunque de gigantescos volúmenes, son de bajo contenido metálico, por lo que las leyes de cobre rondan entre 0.5% y 1.5% (Neukirchen & Ries, 2020).



**Figura 4.** Estructura de un pórfido de cobre (Sillitoe, 2010).

#### 1.4. Minería del cobre

Para la extracción de minerales, se puede optar por la minería a cielo abierto, subterránea o marítima. Según Darling (2011), existen diversos factores que influyen en la elección del método de trabajo; como el tamaño, la forma y la profundidad de los depósitos; la estructura geológica y las condiciones geomecánicas; la productividad y la capacidad de la maquinaria; el capital y los costos operativos; las recuperaciones del mineral y los ingresos; los impactos ambientales, los requisitos y los costos de remediación ambiental, entre otros.

Como se mencionó anteriormente, la mayoría de los yacimientos de cobre son del tipo pórfido, que se caracterizan por ser de gran extensión y baja ley. Para que la extracción sea económicamente viable, se recurre a métodos de alto volumen de producción y bajos costos unitarios, como la minería a cielo abierto y a veces, métodos subterráneos (Darling, 2011). Por esta razón, la mayoría de las operaciones de extracción de cobre se realizan a cielo abierto. La Figura 5 presenta una mina a cielo abierto ubicado en Zacatecas-México.



**Figura 5.** Mina a cielo abierto de la empresa anglo canadiense Newmont-Goldcorp en Mazapil, Zacatecas (Peñasquito) (Vladimir, 2023).

## **1.5. Principales estadísticas del cobre a nivel mundial según el Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS)**

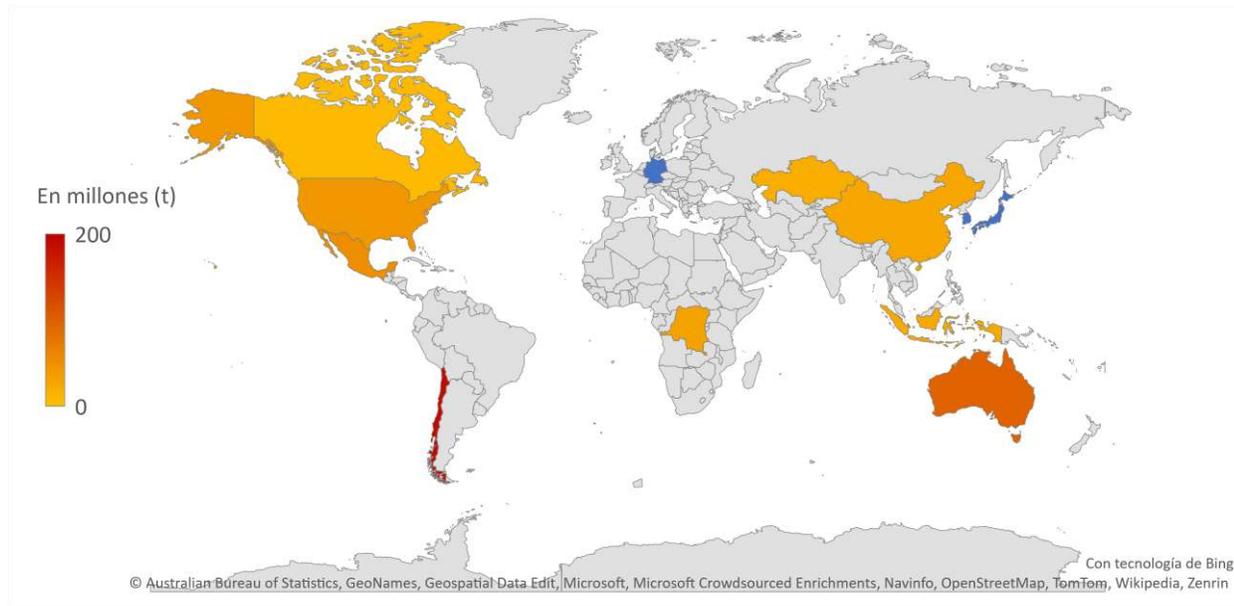
El cobre es un recurso importante, pero no todos los países del mundo cuentan con este recurso para su extracción, por lo que el Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS) solamente cataloga a 16 países como de alto impacto en la industria del cobre. Sin embargo, si bien la participación de los demás países es baja, no deja de ser significativa debido a que en conjunto se colocan en el primer lugar en cuanto a reservas y en el segundo lugar en producción.

Los países de mayor importancia en las estadísticas del cobre son Canadá, Japón, Estados Unidos, México, Rusia, Australia, Chile, Corea, Indonesia, Kazajistán, Polonia, Zambia, Perú, Congo, Alemania y China.

### **1.5.1. Reservas mundiales de cobre**

Los países que se perfilan como los principales proveedores de cobre a nivel mundial en el futuro son los que se mencionaron anteriormente, a excepción de Japón, Alemania y Corea. Dichos países no reportaron reservas existentes, pero son relevantes en cuanto producción de refinados de cobre, debido a sus grandes importaciones transformadas por su sector industrial. Es importante aclarar que, si bien los 13 países restantes tienen un papel importante como suministro de cobre en futuro, aún existen reservas de poco tonelaje distribuidas alrededor del mundo y que en conjunto suman 200 millones de toneladas, superando a los 190 millones de toneladas reportadas por Chile, el cual ostenta el primer puesto en reservas mundiales de cobre.

La distribución de las principales reservas mundiales de cobre se observa en la Figura 6, siendo los países marcados en azul los grandes productores de cobre refinado, pero sin reservas reportadas.



**Figura 6.** Ubicación de las principales reservas de cobre en el mundo (USGS, 2023).

### 1.5.2. Producción de minerales de cobre a nivel mundial en el 2022

A pesar de que Japón, Alemania y Corea no producen minerales de cobre, cada uno tiene historia minera. En su momento, Japón tuvo la mina de cobre más grande del mundo (Besshi) en la ciudad de Niihama en la década de 1880 y fue en declive poco a poco por el decremento de su rentabilidad, hasta que dejó de producir y pasó a convertirse en un atractivo turístico (Minetopia-Besshi, 2023). Alemania por su parte, tuvo en su poder el complejo minero de Rammelsberg en la ciudad de Goslar, catalogado como el depósito minero más grande del mundo en su momento y funcionó por más de 1,000 años, hasta cerrar y convertirse en patrimonio de la humanidad (GOSLAR, 2023). Corea obtiene cobre de manera indirecta como elemento secundario del beneficio de minerales de plomo-zinc, recurso que se ha visto mermado con el paso del tiempo y de ahí su importación (USGS, 2022). La producción mundial de minerales de cobre del año 2021 fue de 21.2 millones de toneladas y del año 2022 fue de 22 millones de toneladas (USGS, 2023), manteniéndose como principal productor Chile (Figura 7).

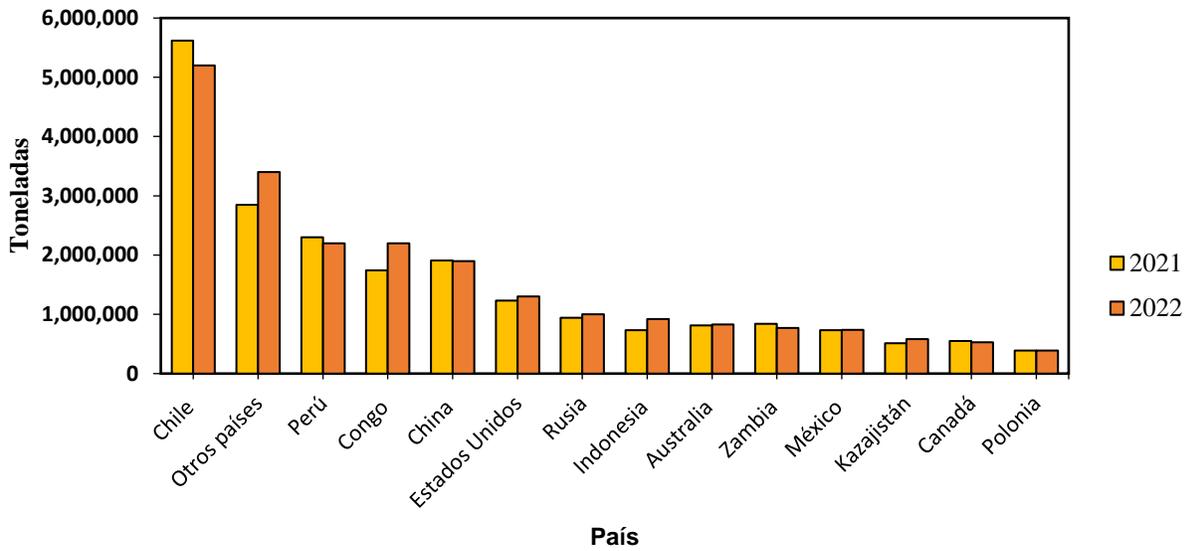


Figura 7. Principales países productores de minerales de cobre (USGS, 2023).

1.5.3. Producción de cobre refinado a nivel mundial en el 2022

El principal productor de cobre refinado es China (Figura 8), debido en gran parte a las importaciones de minerales que realiza, impulsadas en gran medida por su rápido y constante desarrollo a lo largo del tiempo. La producción mundial de cobre refinado fue de 25 millones de toneladas en 2021 y de 26 millones de toneladas en 2022. (USGS, 2023).

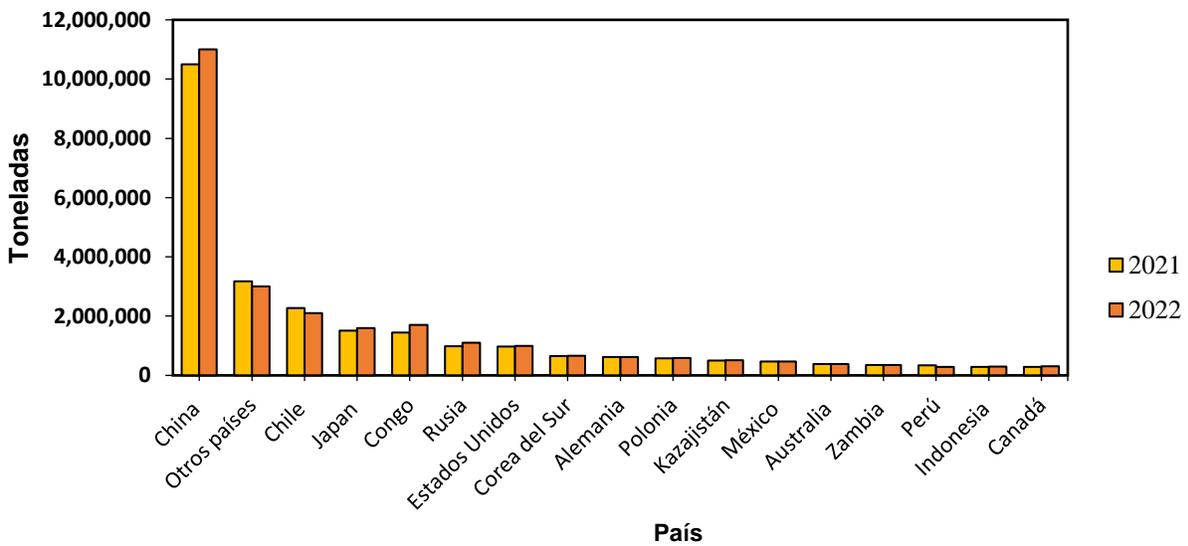


Figura 8. Principales países refinadores de cobre (USGS, 2023).

#### **1.5.4. Participación de México en la industria del cobre en el 2022**

Según los datos proporcionados por la USGS en 2022, México produjo alrededor de 740 mil toneladas de minerales de cobre, lo que le permitió ocupar el décimo lugar en cuanto a la producción minera a nivel mundial, con una participación del 3.3%. A su vez, en cuanto a la producción de cobre refinado, el país produjo unas 470 mil toneladas, lo que lo posicionó en el onceavo lugar a nivel mundial, con una participación del 1.8%. Por otro lado, México cuenta con una importante reserva de cobre, que asciende a 53 millones de toneladas, situándolo como la quinta reserva más importante del mundo y el 5.9% de cobre registrado.

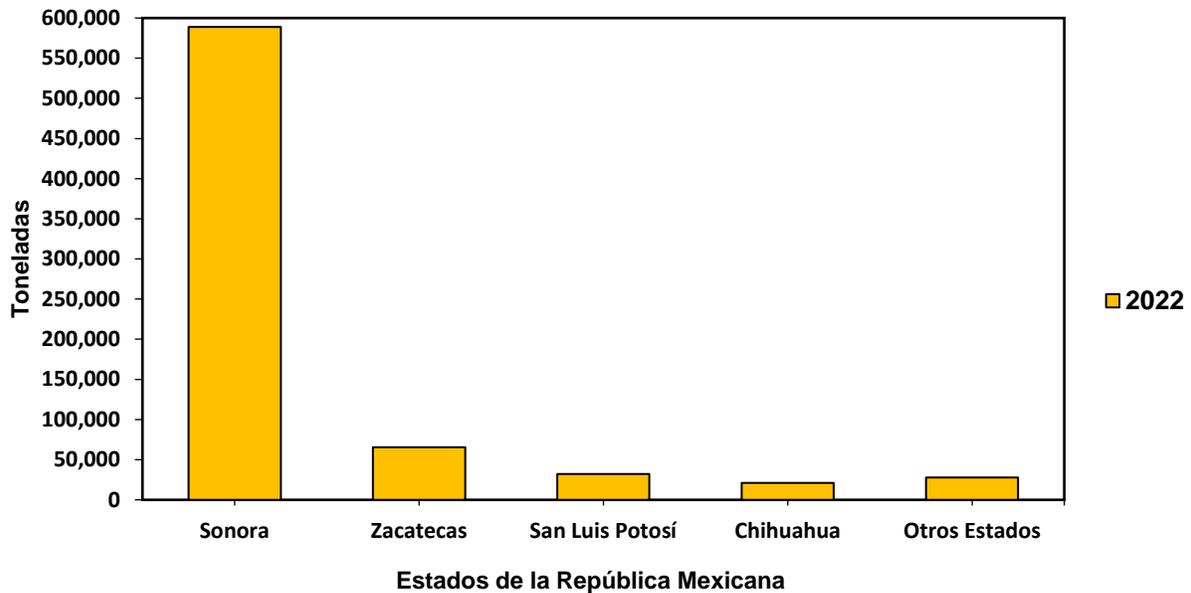
#### **1.6. Principales estadísticas del cobre a nivel nacional según el INEGI**

El Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS) es una agencia que puede ofrecer información valiosa en cuanto a datos internacionales, sin embargo, en algunos casos maneja información preliminar y criterios propios de redondeo, por lo que información más precisa relacionada a estadística, geográfica y económica de los Estados Unidos Mexicanos la brindaría el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI).

##### **1.6.1. Producción de minerales de cobre en el 2022**

Según cifras del INEGI en 2022, México produjo 734,988 toneladas de minerales de cobre, pero pocos estados de la república mexicana produjeron más de 500 toneladas en 2022.

Entre los estados que produjeron más de 500 toneladas anuales se encuentra: Sonora (588,774 toneladas) seguido de Zacatecas (65,405 toneladas), San Luis Potosí (32,090 toneladas), Chihuahua (21,066 toneladas) y otros estados con menor producción como Durango (4,813 toneladas), Hidalgo (4,028 toneladas), Estado de México (890 toneladas) y Sinaloa (628 toneladas) (Figura 9).



**Figura 9.** Principales estados productores de minerales de cobre (INEGI, 2023).

### 1.6.2. Producción de minerales de cobre y refinado (2000 - 2022)

Poco antes de comenzar el siglo XXI, la producción de minerales de cobre en el país oscilaba entre las 300,000 y 400,000 toneladas anuales, al igual que el refinado. Sin embargo, en 2007 se produjo una caída en la producción debido a las huelgas que se suscitaron en tres unidades mineras pertenecientes al consorcio industrial y minero de Grupo México: Cananea (Sonora), Taxco (Guerrero) y Sombrerete (Zacatecas). Estas huelgas se prolongaron hasta 2010, cuando finalmente terminaron (Senado, 2012).

A partir del año 2010, sumado al incremento de la demanda por parte de las economías emergentes y el precio del metal (Donoso, 2013), la producción tuvo un incremento acelerado hasta 2016, manteniéndose la producción de minerales de cobre por encima de las 700,000 toneladas de mineral pero sin sobrepasar las 800,000 toneladas como se muestra en la Figura 10 y casi llegando a las 500,000 toneladas en el caso de cobre refinado sin llegar a superarlas como se muestra en la Figura 11.

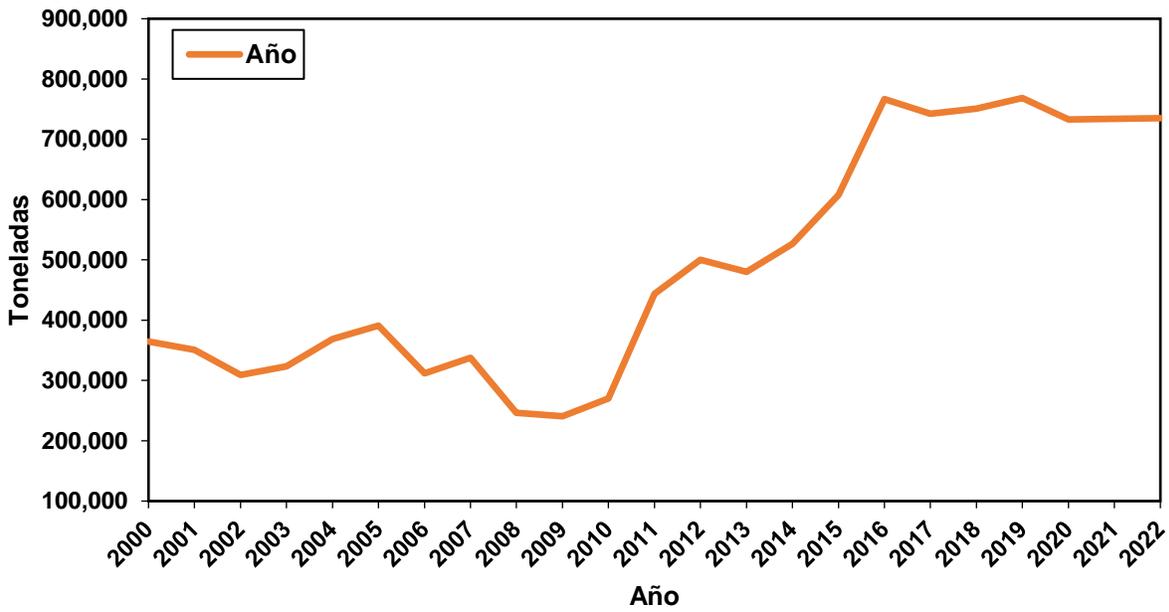


Figura 10. Producción anual de minerales de cobre en el país (2000 - 2022) (INEGI, 2023).

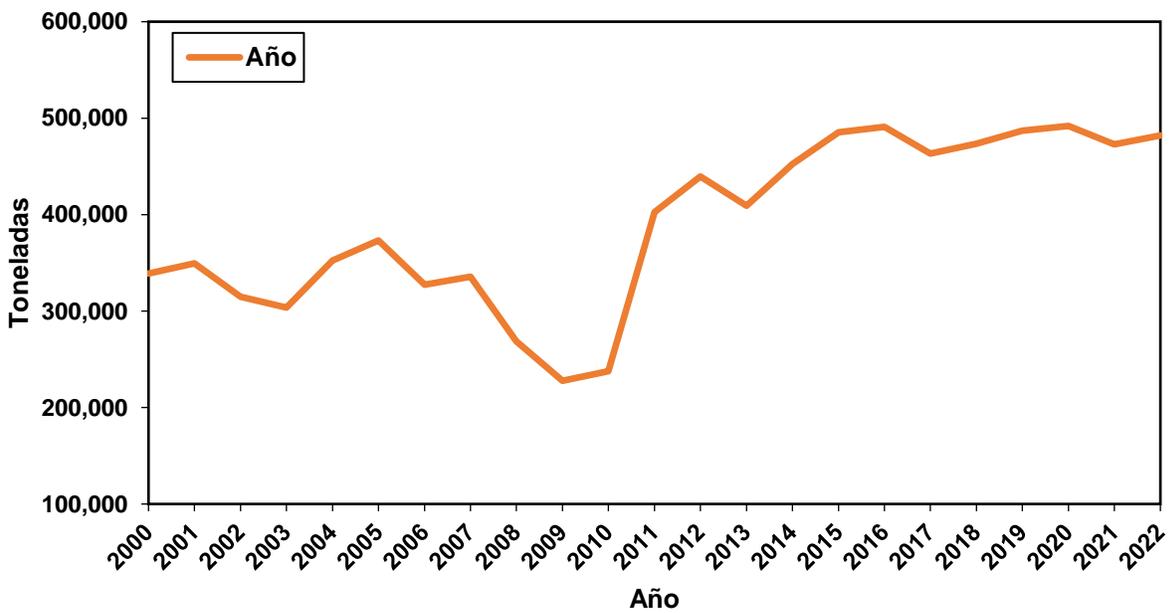


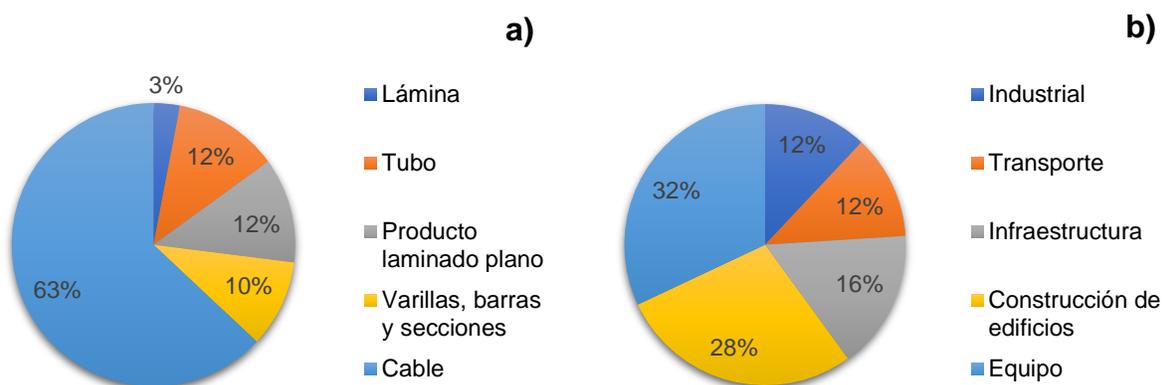
Figura 11. Producción anual de cobre refinado en el país (2000 - 2022) (INEGI, 2023).

### 1.7. Usos del cobre

El cobre es un metal utilizado por ser duradero, esto debido a que es resistente a la corrosión y presenta resistencia a la intemperie, debido a que cuando es expuesto a la humedad, forma una capa de óxido que funciona como una barrera protectora que previene la corrosión adicional que puede sufrir con el paso del tiempo, dicha capa o “patina” formada es de color verde-azulado (Okrusch & Frimmel, 2020).

El cobre es un metal versátil y ampliamente utilizado en diversas industrias debido a sus usos y propiedades. Se emplea en la fabricación de monedas y productos de latón para la construcción. Es clave en la generación y distribución eléctrica, utilizado en cables y nuevas tecnologías de transmisión de datos. También tiene usos en la creación de arte, joyería y utensilios de cocina. Además, juega un papel importante en el transporte, como automóviles, trenes, aviones y barcos, ya que se utiliza en sistemas eléctricos. También se ha encontrado nuevos usos en áreas como la medicina y la agricultura, donde actúa como elemento microbicida. El cobre es un metal versátil y está presente en una amplia variedad de industrias y sectores (México Minero, 2023).

En la Figura 12a se presentan los principales productos fabricados a partir de cobre, mientras que en la Figura 12b se señala los principales usos comerciales que tienen estos productos de cobre.



**Figura 12.** Usos del cobre en el mundo moderno a) Producto semielaborado, b) Uso final (ICSG, 2022).

### 1.8. Reciclaje de cobre

Los metales no ferrosos pueden reciclarse ilimitadamente sin perder sus propiedades debido a sus características fisicoquímicas pero aún representan una pequeña parte del mercado en términos de volumen (Khan et al., 2022). La producción secundaria de cobre solo representa el 40% de la producción actual de cobre debido a su alta demanda (Ekman Nilsson et al., 2017). Además, la producción secundaria de cobre requiere menos energía y tiene una huella de carbono inferior a la producción primaria (Tabla 7).

**Tabla 7.** Requisitos energéticos para la recuperación de cobre (Rosso & Vaughan, 2006).

Método de recuperación de cobre	Requisitos de energía (MJ/kg)	Huella de carbono (tCO <sub>2</sub> /t)
Pirometalurgia (producción primaria)	25.5	1.57
Hidrometalurgia (producción primaria)	16.9	1.25
Reciclaje (producción secundaria)	6.3	0.44

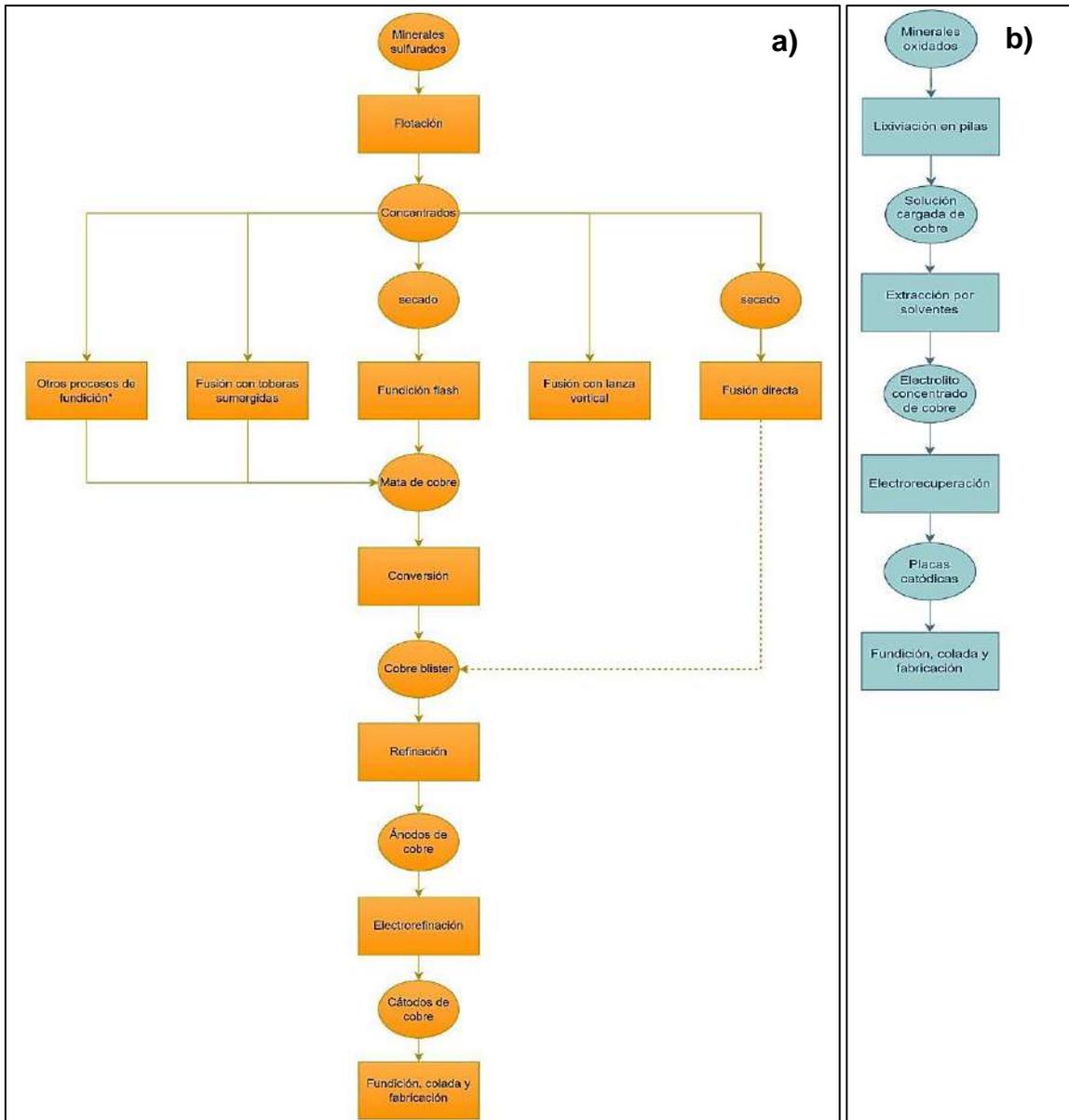
El cobre reciclado proviene de diversas fuentes y en consecuencia influye en su contenido (Tabla 8).

**Tabla 8.** Fuentes para el reciclado de cobre (Khan et al., 2022).

Materiales	Cu (% en peso)	Fuentes
Chatarra de cobre puro (No.1)	99%	Productos semiacabados, alambre, lámina, recortes
Chatarra de cobre (No. 2)	94% - 98%	Alambres sin aleación (variado)
Chatarra de cobre ligero	88% - 92%	Hoja, canaletas, calderas, cables aleados
Chatarra de latón	75% - 85%	Válvulas, piezas de maquinaria
Material triturado	60% - 65%	Carros
Chatarra electrónica	5% - 30%	Electrónica
Escoria de cobre	1% - 8%	Escoria de fundición de cobre
Polvo de cobre	1% - 50%	Polvos de fundición de cobre

### 1.9. Proceso de recuperación de cobre

Para obtener cobre en forma metálica, se necesita un proceso de recuperación, el cual puede ser por métodos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos, para después pasar por un proceso de refinación y obtener un cobre de alta pureza (Sancho et al., 2000), como se muestra en la Figura 13.



**Figura 13.** Diagramas de flujo para la obtención de cobre a) Proceso pirometalúrgico b) Proceso hidrometalúrgico (Schlesinger et al., 2011).

Es fundamental resaltar que el diagrama presentado anteriormente (Figura 13) constituye una representación de carácter teórico, ilustrando un esquema convencional para la recuperación del cobre. La elección de la ruta a seguir se encuentra en gran medida determinada por la ley del mineral en cuestión, aunque también se ajusta en función de otros componentes metálicos de valor, como el oro y la plata. Además, se consideran las impurezas presentes, como el arsénico o el mercurio, las cuales podrían generar complicaciones en los procesos metalúrgicos. Estos últimos aspectos adquieren relevancia dado que, al venderse como concentrados, las impurezas son penalizadas.

### **1.9.1. Preparación y concentración de minerales de cobre**

#### **1.9.1.1. Trituración y molienda**

El mineral extraído de la mina se somete a un proceso de trituración y molienda con el fin de alcanzar un tamaño óptimo que permita la máxima liberación de los contenidos metálicos presentes en el mineral. Este tamaño adecuado oscila entre 10  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$ . Durante este proceso, el mineral es reducido a partículas más pequeñas para facilitar la separación y concentración de los metales valiosos que contiene. De esta manera, se logra una preparación eficiente del mineral antes de seguir con las etapas posteriores del proceso de extracción y refinación.

#### **1.9.1.2. Concentración de cobre**

Dado que la mayoría de las menas de cobre tienen una baja ley, es fundamental someterlas a un proceso de concentración para aumentar el contenido del metal de interés. Este proceso, conocido como flotación, puede ir en dos etapas: la flotación masiva y la flotación selectiva o diferencial.

En la flotación masiva, se lleva a cabo la concentración de todos los minerales que componen la mena, lo que permite obtener un concentrado más rico en contenido metálico. Posteriormente, en la etapa de flotación selectiva, se procede a separar los distintos minerales presentes en la mena, lo que resulta en concentrados específicos de cada mineral. Los concentrados finales de cobre pueden variar según los minerales presentes en la mena, y es por ello que el contenido promedio de cobre en estos concentrados ronda el 30%.

### 1.9.2. Procesos pirometalúrgicos del cobre

La pirometalurgia es un proceso metalúrgico que hace uso del calor para tratar el mineral de interés y recuperar su contenido metálico, lo usual es que se empleen procesos de concentración de menas sulfuradas para antes de utilizar este método.

#### 1.9.2.1. Tostación

El proceso de tostación es utilizado para reducir el contenido de azufre presente en el concentrado de cobre, logrando su oxidación. Dependiendo de la composición del concentrado, se formarán silicatos o ferritas, que posteriormente se convertirán en parte de las escorias en procesos pirometalúrgicos, o serán insolubles en procesos hidrometalúrgicos. En la hidrometalurgia, la tostación es esencial para la formación de óxidos que puedan ser lixiviados.

El proceso de tostación se puede clasificar de dos maneras: según la composición final y según el grado de oxidación. La primera clasificación se divide en dos: la tostación sulfatante (cuando se producen sulfatos) y tostación clorurante (cuando se forman sales cloruradas). En la segunda clasificación, se considera la "tostación a muerte", que tiene como objetivo la formación total de óxidos a partir de los sulfuros presentes en el concentrado. Por otro lado, se encuentra la tostación parcial, en la cual no se completa el proceso de oxidación del concentrado.

En la pirometalurgia, no es conveniente emplear una tostación completa debido al alto consumo de combustible. En cambio, se opta por la tostación parcial, ya que en los procesos de fundición se obtiene cobre crudo con un alto nivel de impurezas, y la escoria resultante es rica en cobre. En los procesos actuales, se utiliza la tostación parcial con la adición de fundentes durante la etapa de fundición, lo que genera dos fases inmiscibles: una fase más densa, conocida como "mata", que contiene la mayoría de los sulfuros y es rica en cobre, y una fase menos densa, que contiene óxidos ricos en hierro, llamada "escoria". En algunos casos, la oxidación puede ocurrir simultáneamente con la fusión para reducir el consumo energético durante el proceso.

El dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) producido en la tostación se dirige a plantas para su transformación en ácido sulfúrico, con una concentración mínima del 6%.

### 1.9.2.2. Fusión

La obtención de cobre en forma metálica después de los procesos mencionados ofrece diversas alternativas, incluyendo la fusión tradicional, la fusión instantánea o nuevos procesos en desarrollo.

En el método de fusión tradicional, se suele tostar los concentrados de sulfuro y luego fundir el producto en hornos, dando lugar a la formación de una "mata" que podía ser tratada posteriormente en convertidores como Pierce-Smith. La fusión tradicional involucra hornos de reverbero, hornos eléctricos y hornos de cuba, junto con los procesos de Noranda y el Teniente. Sin embargo, la fusión tradicional ha sido reemplazada por la fusión instantánea.

En los procesos de fusión instantánea, las etapas de tostación y fundición oxidante se llevan a cabo en un único proceso. En este proceso, se emplea aire precalentado y enriquecido con oxígeno como comburente, junto con el concentrado provoca una reacción exotérmica. Si la reacción exotérmica es lo suficientemente intensa como para separar la "mata" y la "escoria" sin necesidad de una fuente adicional de calor, se considera que el proceso es "autógeno"; en caso contrario, si se requiere un aporte adicional de calor mediante quemadores, se clasifica como "no autógeno". Actualmente, el único proceso catalogado como autógeno es el proceso INCO. Los métodos de fusión instantánea incluyen procesos como Outokumpu, la fusión instantánea INCO y la fusión ciclónica KIVCET.

### 1.9.2.3. Conversión

La conversión es un proceso esencial en el cual se realiza la oxidación tanto del azufre como del hierro presente en la mata, con el fin de obtener el metal blanco, el cual será sometido a soplado para finalmente obtener el cobre blister (también conocido como cobre ampollado). Durante este proceso, algunos metales como el níquel y el cobalto permanecen junto al cobre blister, mientras que el zinc se adhiere a la escoria. Por otro lado, el estaño, el plomo y el bismuto se desprenden en forma de polvos o se quedan en la escoria.

El proceso de conversión se caracteriza por su fuerte exotermicidad debido a las reacciones oxidantes, lo que lo convierte en un proceso autógeno. Esta propiedad permite la carga de diferentes materiales como chatarras, cementados de cobre o concentrados. Para la conversión se puede utilizar cualquiera de los siguientes hornos: el horno convertidor

Pierce-Smith, el convertidor rotatorio de soplado superior (TBRC), el convertidor Siros melt y el convertidor instantáneo Outokumpu-Kennecott.

#### **1.9.2.4. Proceso directo (fusión y conversión)**

En su momento, se consideró la idea de combinar los procesos de fusión primaria y conversión en uno solo, lo que llevó a varias compañías a enfocarse en tecnologías que permitieran obtener cobre blister en un solo horno de manera autógena. Sin embargo, a pesar del interés en estas tecnologías, su implementación para un proceso de fusión continua, por la complejidad que representa no se logra producir cobre blíster de alta calidad; además, reduce significativamente la vida útil de los revestimientos, que normalmente duran meses pasando a solo semanas.

Los procesos que consideran una fusión instantánea para la producción de cobre son los siguientes: proceso Noranda, proceso Workra, proceso Q-S, proceso KHD-Contop, fusión directa Outokumpu y proceso Mitsubishi. Es importante destacar que la fusión instantánea ha sido objeto de atención y estudio en la metalurgia del cobre debido a su potencial para simplificar y optimizar los procesos de producción.

#### **1.9.2.5. Afino pirometalúrgico**

El proceso de afino pirometalúrgico es utilizado para preparar el cobre antes de su colada en ánodos, y su objetivo principal es reducir los niveles de oxígeno y azufre presentes. Este método involucra el uso de hornos para cargar el cobre blister (cobre impuro) y fundirlo. Durante esta etapa, ocurren reacciones de oxidación y reducción que facilitan la aglomeración de las impurezas en forma de escoria o incluso su volatilización. Las escorias producidas en este proceso se reciclan nuevamente en la fusión debido a su contenido significativo de cobre.

Una vez que el cobre ha sido afinado, se vierte en moldes cuadrados, también conocidos como ánodos. Estos ánodos tienen "orejas" que sirven como soporte en la cuba de electrólisis. Para evitar que el cobre se adhiera a los moldes, estos se recubren con una pintura antiadherente y luego se enfrían mediante rociado de agua en la parte inferior. Así, los ánodos obtenidos están listos para ser utilizados en el proceso de electrólisis.

### 1.9.3. Procesos hidrometalúrgicos del cobre

La hidrometalurgia es la contraparte del proceso pirometalúrgico, esta se distingue por hacer uso de soluciones lixiviantes para recuperar metales, esta alternativa tiene la característica para ser utilizada para menas de baja ley a bajos precios unitarios.

#### 1.9.3.1. Lixiviación

Es un proceso que se refiere a la disolución de la mena, permitiendo separar el metal a través de un ataque químico. Existen varios métodos dentro de este proceso, entre ellos se encuentran:

**Lixiviación in situ:** Este método se aplica a masas minerales de baja ley. La lixiviación in situ se lleva a cabo en el mismo lugar donde se encuentra la mineralización. Utilizando sondeos, es posible estimar la concentración media del mineral. Si los estudios hidrológicos y estratigráficos son favorables, se pueden diseñar pozos que permitan la inyección de la solución lixiviante y la recuperación del mineral lixiviado.

**Lixiviación en terreros y pilas:** Este tipo de lixiviación se aplica a material apilado. Si se utilizan pilas de una actividad minera abandonada y estas son adaptadas para ser lixiviadas in situ mediante el uso de tuberías, aspersores, bombas, canales y balsas de recolección, se conoce como lixiviación en escombreras. Para llevar a cabo la lixiviación por montones o pilas, es necesario aplanar el suelo, impermeabilizarlo y colocar recubrimientos plásticos que permitan depositar sobre esta base el mineral triturado. Una vez que el mineral está apilado, se vierte la solución lixiviante sobre las pilas mediante riego por goteo o aspersores, lo que disolverá el cobre. Luego, la solución se recogerá a través de un sistema de drenaje y se almacenará para su posterior tratamiento.

**La lixiviación en bateas:** Es un método que requiere la construcción de estructuras de hormigón impermeabilizadas. Previo a su deposición en estos contenedores, el mineral debe pasar por un tratamiento de trituración y molienda para asegurar un depósito eficiente y uniforme, evitando desperdiciar espacio. Dado que el mineral utilizado en este proceso es de alta ley, en ocasiones es necesario llevar a cabo un proceso de concentración. Gracias a estas etapas previas, es posible tratar grandes cantidades de mineral de manera relativamente rápida, obteniendo una solución rica en cobre.

La lixiviación por agitación: Es una forma de trabajo que demanda un tratamiento adicional del mineral, que incluye trituración, molienda, concentración y en algunos casos, tostación. Estos minerales preparados son cargados en reactores de gran volumen, donde la agitación forzada permite un contacto efectivo del mineral con la solución lixivante, logrando la disolución del cobre y, posteriormente, su recuperación en forma metálica mediante tratamientos específicos.

Lixiviación bacteriana: Este método emplea menas de cobre de baja ley o en desechos industriales que serán tratadas con bacterias, estas actúan a través de enzimas para acelerar el proceso de oxidación de sulfuros, generando lixiviados ricos en cobre que son recolectados para su posterior tratamiento. Estas lixivitaciones se llevan a cabo a temperaturas comprendidas entre los 25 °C y 40 °C y en ambientes ácidos en pH (1.5 - 3.5).

### **1.9.3.2. Extracción por solventes**

La solución obtenida después de un proceso hidrometalúrgico contiene unos pocos gramos de cobre puro disuelto por litro, junto con impurezas. Para lograr la recuperación del cobre en su forma metálica, es necesario que la solución cargada con cobre pase a través de disolventes orgánicos que permitan concentrarlo y eliminar las impurezas antes de someterlo a un proceso de extracción.

En este procedimiento, se emplean compuestos orgánicos de diferentes tipos, como salicilaldoximas y ketoximas, los cuales suelen ser diluidos en queroseno por su baja solubilidad. La extracción implica aumentar aún más la concentración de cobre mediante el contacto entre la fase acuosa inorgánica y orgánica, en esta fase el cobre migra a la fase orgánica, con un pH diferente. Esto se revierte en el proceso de reextracción donde la solución acuosa cargada con el Cu migra del orgánico al inorgánico que posteriormente se trata mediante el proceso electrometalúrgico.

Es importante mencionar que existen otros métodos menos utilizados para la recuperación de cobre. Entre ellos se encuentran los métodos de intercambio iónico, cementación y precipitación por reducción gaseosa. En la recuperación mediante intercambio iónico se utilizan resinas que selectivamente absorben el cobre. En la recuperación por cementación,

se busca reducir el cobre disuelto mediante un agente reductor, como el hierro o aluminio, para obtener cobre en forma sólida. Por otro lado, la recuperación por reducción gaseosa se basa en precipitar el cobre en forma de polvo a partir de autoclaves mediante el uso de gases a altas presiones y temperaturas.

#### **1.9.4. Electrometalurgia del cobre**

La electrometalurgia del cobre es un proceso posterior a los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, en estos procesos se emplea corrientes eléctricas para recuperar u obtener metal de alta pureza.

##### **1.9.4.1. Electrorecuperación**

El proceso de electrorecuperación parte de una solución rica en cobre y emplea corrientes eléctricas, para reducir el cobre a su forma metálica y es depositada sobre hojas catódicas, utilizando ánodos inertes. Sin embargo, es importante tener en cuenta que las impurezas presentes en los ánodos y en el electrolito pueden contribuir a un mayor consumo energético.

Los ánodos utilizados comúnmente en este proceso están fabricados con plomo aleado, aunque también existe la posibilidad de utilizar ánodos de titanio platinado para reducir el potencial del oxígeno y, por ende, aumentar la eficiencia de la corriente suministrada.

El funcionamiento de estas plantas es muy similar al proceso de afino electrolítico, pero con producciones menores en términos de cantidad de cobre refinado obtenido. Es decir, esta técnica se emplea principalmente para producciones más modestas de cobre metálico.

##### **1.9.4.2. Afino electrolítico**

Para el afino electrolítico es necesario el uso de electrolitos ricos en cobre con muy bajas impurezas a fin de que puedan ser utilizadas estas soluciones para la obtención del cobre en forma metálica, por lo que esta clase de procesos logran cátodos de cobre con más de un 99.99% de pureza y muy poco porcentaje de lodos anódicos. Para el afino electrolítico se emplean cubas electrolíticas de forma rectangular, construidas en hormigón recubiertos de plomo o fabricadas con polímeros duros.

Con el paso del tiempo se han ido mejorando la tecnología empleada en el proceso de afino electrolítico, un par de ejemplos es que las “láminas de inicio” han podido ser sustituidas por láminas de acero inoxidable sin que se den pegaduras y aumentar la capacidad de las celdas para bajar la caída de tensión en el electrolito y conseguir un ahorro de energía.

## Capítulo 2. Avances en la hidrometalurgia de la calcopirita y alternativas

En este capítulo se presentan los principales avances en la hidrometalurgia de la calcopirita y se analiza de forma termodinámica al EDTA como alternativa hidrometalúrgica para la recuperación de cobre a partir de calcopirita.

### 2.1. Estabilidad de la calcopirita

El término "pasivación" se ha utilizado desde la década de 1830 para describir la menor reactividad de los metales después de la exposición a ácidos fuertemente oxidantes, la pasivación es causada por la formación de una capa estable, generalmente un óxido o hidróxido que lo protege de la corrosión (Kelly et al., 2003; O'Connor & Eksteen, 2020; Uhlig, 1979).

La pasivación en la lixiviación ácida de calcopirita es propuesta con la acumulación de  $\text{Cu}_2\text{S}$  en una red porosa de azufre que cubre la superficie y la bloquea gradualmente (McCafferty, 2010), este modelo tiene algunas controversias para su aplicación e incluye el término "polisulfuro deficiente en metales", donde indica que la pasivación de la calcopirita es relacionada a la formación de una película de polisulfuro inestable (Dutrizac et al., 1970). Además, se ha argumentado que los polisulfuros no se encuentran presentes en la superficie pasiva; en su lugar, los sulfuros con déficit de metales son los que desempeñan un papel importante en la pasivación. Esta conclusión se derivó de la manipulación de un electrodo de calcopirita por debajo del potencial de corrosión libre (OCP) hasta la zona trans-pasiva. Este proceso tenía el propósito de generar una capa superficial adecuada para su análisis mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Adicionalmente, se corroboró que un componente de polisulfuro y azufre elemental no ejercen un efecto pasivante, ya que su presencia se manifestó por encima de 850 V (vs SHE), donde se observó una disolución activa (O'Connor & Eksteen, 2020).

Finalmente, se atribuye a la pasivación causada por la acumulación de productos de reacción en la superficie de la calcopirita sin lixiviar a la formación de azufre elemental, capas de polisulfuro deficientes en metal, óxidos de hierro y jarosita en la mayoría de los sistemas de lixiviación ácida.

## 2.2. Avances hidrometalúrgicos en la lixiviación de sulfuros de cobre

Con el paso del tiempo se han desarrollado nuevas formas de recuperar cobre por vía hidrometalúrgica haciendo uso de agentes inorgánicos y orgánicos.

### 2.2.1. Uso de agentes inorgánicos

Existen diversos sistemas y avances haciendo usos de agentes inorgánicos (Tabla 9), tal es el caso de la lixiviación de la calcopirita con ácido sulfúrico, este sistema logra la extracción de cobre con el incremento de la temperatura, la concentración de ácido sulfúrico y la presión total en tanques.

Un parámetro importante en la lixiviación de calcopirita con ácido sulfúrico es el aumento de la densidad de pulpa, esta ocasiona una disminución en la extracción de cobre debido a una mayor viscosidad de la suspensión y resistencia en la transferencia de masa por difusión de los reactivos, por ejemplo, a una relación sólido/líquido de 100 g/L a 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 160 °C y 1.0 MPa de presión total, se reportaron extracciones altas de cobre y hierro de 97.55% y 95.37%, respectivamente y se consigue la precipitación de cobre por sulfuración con NaSH con una recuperación del 99.9% del cobre en una relación molar Cu:NaSH de 1:1.8 (Godirilwe et al., 2021).

**Tabla 9.** Resumen de la lixiviación de calcopirita con agentes inorgánicos

Sistema	Condiciones	Referencia
HCl – Fe <sup>3+</sup>	0.2 M FeCl <sub>3</sub> & 0.2 M HCl.	Dutrizac (1978), Palmer et al. (1981).
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup> - H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.25 M Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> & 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	Munoz et al. (1979).
NaOCl	76.5% (0.85 M NaClO, 53 a 74 μm, 55 °C) en 1 h.	R. K. Garlapalli et al. (2010).
HCl	92.5% (0.228 M HClO, 65 a 100 μm, 23 °C) en 1 h.	Ha Cho (1987).
NH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> /Cu <sup>2+</sup>	- 100% (1.8 M NH <sub>3</sub> , 30 g/L Cu <sup>2+</sup> , 37 x 44 μm, 90 °C) en 2 h.	Beckstead y Miller (1977), Moyo et al. (2019).

### 2.2.2. Uso de agentes orgánicos

El uso de agente orgánicos para la lixiviación de calcopirita es una alternativa interesante debido a que no requieren tiempos tan prolongados como la lixiviación con agentes inorgánicos (Tabla 10).

Un caso interesante es la glicina, esta logra extracciones altas de cobre para tamaños de partícula fino y un alto contenido de O<sub>2</sub>, pero produce resultados variables en la lixiviación de otros minerales de cobre presentes en el mineral de cabeza. El uso de hipocloritos y ácido metanosulfónico (MSA) resultan efectivos en la extracción de cobre, aunque conlleva un alto consumo de reactivos.

**Tabla 10.** Resumen de la lixiviación de calcopirita con agentes orgánicos.

Sistema	Condiciones	Referencia
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> - O <sub>2</sub> .	75.8% (0.5 M Glicina, - 10 μm, 60 °C) en 48 h.	Tanda et al. (2019), Eksteen et al. (2017).
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	14.3% (1 M Glicina, 3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , P80 40 μm, 25 °C) en 96 h.	Shin et al. (2019).
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S – Fe <sup>3+</sup>	86.6% (100% v/v bmim <sup>+</sup> (HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ), 70 °C) en 24 h.	Whitehead et al. (2007).
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	98% (10% v/v bmim <sup>+</sup> (HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ), 25% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 45 μm, 45 °C) en 2 h.	Hu et al. (2016).
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S – Aire	88% (60% v/v bmim <sup>+</sup> (HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ), 65 × 74 μm, 70 °C) en 24 h.	Dong et al. (2009).
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H – Fe <sup>3+</sup>	100% (0.5 M MSA, 3 M FeCl <sub>3</sub> , > 60 °C) en 168 h.	Hidalgo et al. (2019).
CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H – H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	84.5% (30 g/L MSA, 10% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , P80 40 μm, 25 °C) en 24 h.	Ahn et al. (2019), Wu et al. (2021)
NaClO	76.5% (0.85 M NaClO, 53 × 74 μm, 55 °C) en 1 h.	R. Garlapalli et al. (2010).

### 2.3. El EDTA como alternativa para la lixiviación de Cu

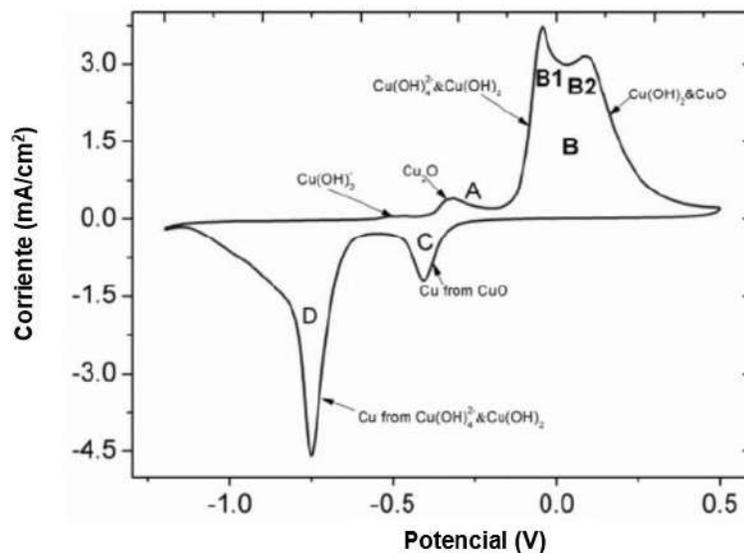
El EDTA es un compuesto orgánico, utilizado en diversas industrias y sectores por sus propiedades quelantes, este compuesto consta de átomos de hidrogeno y carbono que forman anillos, lo que permite que se una a iones metálicos. Debido a las propiedades anteriormente comentadas, podría usarse en la lixiviación de la calcopirita.

#### 2.3.1. Estudio electroquímico

Las pruebas de voltamperometría son técnicas electroquímicas que se emplean para estudiar procesos redox, utilizadas para la caracterización de cinética, mecanismos redox, entre otras.

Para la lixiviación, el uso de los voltamperogramas es de interés, debido a que ayuda a identificar las reacciones que ocurren entre el electrodo y el medio lixivante al variar el potencial a diferente velocidad, caracterizadas por picos o valles.

Un ejemplo de un voltamperograma para un concentrado de cobre se muestra en la Figura 14, en la cual cada valle o pico representa la formación de una especie, pudiéndose observar óxidos e hidróxidos.



**Figura 14.** Ejemplo de un Voltamperograma cíclico de un concentrado de cobre (Giri & Sarkar, 2016).

Para determinar las especies de un voltamperograma se requieren métodos complementarios como técnicas analíticas o teóricas.

### 2.3.2. Diseño factorial

Un diseño factorial fraccionado es una versión modificada del diseño factorial, que se emplea cuando el número total de combinaciones posibles es excesivo para llevar a cabo un experimento completo. Debido a esto, se elige únicamente una porción de ellas para realizar el estudio. Por lo que en este trabajo es de interés debido a que se pueden estudiar varios efectos presentes en el sistema de lixiviación  $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-EDTA}$  a temperatura ambiente, con la finalidad de llegar a un proceso de lixiviación selectivo para el cobre.

#### 2.3.2.1. Formulas del diseño factorial

Para la estadística del diseño factorial se puede optar por formulas descritas por Montgomery (1991) y Neter et al. (1985):

- **Suma de cuadrados (SC):**

$$SC(A) = nb \sum_i (\bar{Y}_A - \bar{Y}_{MG})^2$$

$$SC(B) = na \sum_j (\bar{Y}_B - \bar{Y}_{MG})^2$$

$$SC(\text{Efectos principales}) = SC(A) + SC(B)$$

$$SC(AB) = SC \text{ Total} - \text{Error de SC} - SC(A) - SC(B)$$

$$\text{Error de SC} = SC \text{ Total} - SC(A) - SC(B) - SC(AB)$$

$$SC \text{ Total} = \sum_i \sum_j \sum_k (\bar{Y}_{ijk} - \bar{Y}_k)^2$$

Donde:

a= número de niveles en el factor A

$b$  = número de niveles en el factor  $B$

$n$  = número total de réplicas

$\bar{Y}_{MG}$  = Media general de todas las observaciones

$\bar{Y}_A$  = media del  $i^{\text{ésimo}}$  nivel del factor  $A$

$\bar{Y}_B$  = Media del  $j^{\text{ésimo}}$  nivel del factor  $B$

$Y_{ijk}$  = Observación en el  $i^{\text{ésimo}}$  nivel del factor  $A$ , Observación en el  $j^{\text{ésimo}}$  nivel del factor  $B$  y la  $k^{\text{ésima}}$  réplica

$\bar{Y}_K$  = media del  $i^{\text{ésimo}}$  nivel del factor  $A$  y el  $j^{\text{ésimo}}$  nivel del factor  $B$

- **Suma ajustada de cuadrados:**

$$SSR(X3 | X1, X2) = SSR(X1, X2, X3) - SSR(X1, X2)$$

$$SSR(X2, X3 | X1) = SSE(X1) - SSE(X1, X2, X3)$$

Donde:

$SSR(X3 | X1, X2)$  = Suma ajustada de los cuadrados para  $X3$ , dado  $X1$  y  $X2$

$SSR(X2, X3 | X1)$  = Suma ajustada de los cuadrados para  $X2$  y  $X3$ , dado  $X1$

- **Grados de Libertad (GL):**

$$GL(A) = a - 1$$

$$GL(B) = b - 1$$

$$\text{Bloque GL} = c - 1$$

$$\text{Error GL} = n - p$$

$$\text{Error puro GL} = \sum_j (n_i - 1)$$

$$\text{GL Total} = n - 1$$

$$\text{GL (AB)} = (a - 1)(b - 1)$$

$$\text{Efectos principales GL} = \text{GL(A)} + \text{GL(B)}$$

Donde:

a = Número de niveles en el factor A

b = Número de niveles en el factor B

c = Número de bloques

n = número total de observaciones

$n_i$  = número de observaciones para la  $i$ -ésima combinación de nivel de factores

p = Número de parámetros

- **Cuadrados medios (CM) ajustados:**

$$\text{Término de los cuadrados medios (CM) ajustados} = \frac{\text{Término de la SC ajustado}}{\text{Término de GL}}$$

- **Distribución F**

$$F = \frac{\text{CM Término}}{\text{Error CM}}$$

- **Valor p**

$$1 - P(F \leq f_j)$$

Donde:

$P(F \leq f)$  = Función de distribución acumulada para la distribución F

$f$  = Estadístico F para la prueba con grados de libertad basados en el número total de observaciones menos el número total de grupos (para la variabilidad dentro de los grupos) y con grados de libertad basados en el número de grupos menos uno (para la variabilidad entre grupos).

---

## Capítulo 3. Planteamiento del problema

### 3.1. Justificación

El consumo de cobre ha aumentado notablemente en estas últimas décadas por todos los países, tenemos por ejemplo el caso de China que ha duplicado su demanda desde el 2000 y actualmente consume casi un tercio de la producción mundial, debido a sus aplicaciones y a que es base en el desarrollo tecnológico, ha llegado a ser el tercer metal más consumido (Neukirchen & Ries, 2020).

El interés por la hidrometalurgia ha surgido como respuesta a yacimientos cada vez más pobres. Sin embargo, enfrentamos un desafío importante debido a la naturaleza altamente refractaria de la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) lo que dificulta su lixiviación. A pesar de que se ha avanzado en el desarrollo y el estudio de procesos hidrometalúrgicos, su éxito ha sido limitado debido a las conclusiones divergentes sobre los mecanismos de reacción, cinética y la presencia de pasivación durante la lixiviación que limita la extracción del cobre (Barton & Hiskey, 2022).

Existen varias técnicas hidrometalúrgicas alternativas para el tratamiento de menas sulfuradas, cada una con sus particularidades y resultados. Entre estas técnicas, es interesante el uso del EDTA como un complejante debido a su facilidad para formar complejos metálicos solubles, pero no se ha estudiado la lixiviación directa, si no en etapas. En una primera etapa, se descompone la calcopirita con ácido oxálico para promover la formación de oxalato de cobre en forma sólida y en la segunda etapa se lixivia el oxalato de cobre con EDTA (Ruiz-Sánchez et al., 2020), por lo que es necesario investigar el comportamiento del EDTA de manera individual.

### 3.2. Objetivos

#### 3.2.1. General

Estudiar la lixiviación de cobre con EDTA mediante un diseño factorial para encontrar condiciones adecuadas que permitan la lixiviación selectiva de cobre presente en el mineral de calcopirita.

### 3.2.2. Específicos

- Evaluar los efectos de la concentración del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) y pH en el proceso de lixiviación de cobre a partir de calcopirita en medio ácido.
- Determinar las mejores condiciones de trabajo (concentración de EDTA,  $H_2O_2$  y pH) para obtener un proceso de recuperación de cobre selectivo a temperatura ambiente.

### 3.3. Hipótesis

Es posible lograr la lixiviación de un mineral refractario como la calcopirita ( $CuFeS_2$ ) utilizando el quelante conocido como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) en combinación con peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ). En este contexto, el diseño factorial puede convertirse en una herramienta eficaz para identificar las condiciones óptimas en el proceso de lixiviación selectiva de cobre a temperatura ambiente a partir de calcopirita. Además, el diseño factorial puede contribuir a una comprensión más profunda de los efectos del EDTA,  $H_2O_2$  y el pH en el proceso de lixiviación de la calcopirita.

## **Capítulo 4. Metodología experimental**

En esta sección se presentan las condiciones de trabajo o parámetros que se desarrollan para las pruebas de lixiviación y caracterización del mineral de calcopirita.

### **4.1. Preparación de la muestra mineral**

Como mineral de cabeza, se utilizaron cristales de calcopirita de alta pureza. Estos cristales fueron sometidos a procesos de conminución, que incluyeron trituración y molienda, con el objetivo de aumentar el área de contacto de las partículas y así favorecer los tiempos de lixiviación. Se evitó llegar al tamaño de partícula ultrafino para evitar posibles malinterpretaciones y evaluar de manera adecuada la efectividad del agente lixivante. Después de reducir el tamaño de las partículas mediante trituración y molienda en un mortero de agata, se procedió a separar los tamaños de partícula de la muestra mineral utilizando tamices con aberturas de 53 y 45  $\mu\text{m}$ , correspondientes a las mallas 270 y 375, respectivamente. Una vez tamizada, la muestra se almacenó en un recipiente hermético.

### **4.2. Análisis de la muestra mineral**

#### **4.2.1. Análisis cualitativo de la muestra mineral**

Para analizar cualitativamente la muestra, se utilizaron 5 gramos que fueron analizados en un analizador portátil XRD-XRF TERRA, Olympus, se realizó un escaneo de 100 exposiciones de 20 segundos en intervalos angulares de  $5^\circ$  a  $55^\circ$ , utilizando una fuente de radiación de cobalto, este equipo utiliza el software "XPowder Ver. 2010.01.35 PRO" con una base de datos PDF2. Mediante este análisis, se determinaron las especies presentes en la muestra.

#### **4.2.2. Análisis cuantitativo de la muestra mineral**

Para realizar el análisis cualitativo de la muestra mineral, se llevó a cabo una digestión ácida con el objetivo de disolver el mineral. Posteriormente, se realizaron lecturas de la solución y la determinación de los valores metálicos utilizando el método de espectroscopía de absorción atómica en el equipo SpectrAA Varian AA220.

#### 4.2.2.1. Digestión ácida

Se llevaron a cabo dos digestiones ácidas, utilizando una muestra mineral de 1 gramo y otra de 0.5 gramos. La primera digestión se realizó para obtener la concentración en partes por millón (ppm) de los valores metálicos presentes en la muestra mineral, mientras que la segunda digestión se llevó a cabo como una comprobación de los valores obtenidos previamente.

El equipo y los consumibles necesarios para la digestión ácida fueron los siguientes: balanza analítica (OHAUS®), vaso de precipitados de 250 mL (PYREX®), muestra mineral (1 g y 0.5 g), probeta graduada de 250 mL (PYREX®), parrilla eléctrica (OHAUS®), barra agitadora magnética, reactivos de grado analítico (MEYER®): HCl y HNO<sub>3</sub>, matraz volumétrico de 100 mL (PYREX®), piseta de 250 mL con agua desionizada.

Procedimiento: Se colocó el vaso de precipitados con la muestra (1 y 0.5 g). Después se utilizó una probeta graduada para medir 120 mL de ácido clorhídrico (HCl) y otra probeta graduada para medir 40 mL de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), manteniendo una relación 3:1 en volumen con respecto a los ácidos. Con la muestra mineral en el vaso de precipitados, se añadió el ácido clorhídrico (HCl) y se enjuagaron las paredes de la probeta graduada con un poco de agua desionizada, depositando el contenido en el vaso de precipitados. De manera gradual, se añadió el ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) en el vaso de precipitados y una vez vaciado por completo el contenido de la probeta, se limpiaron las paredes con agua desionizada. La mezcla resultante se calentó en la parrilla eléctrica y se mantuvo en agitación. Posteriormente, la mezcla se aforó en un matraz volumétrico a un volumen determinado (Figura 15). Finalmente se realizó la lectura en el equipo de absorción atómica.



**Figura 15.** Digestión ácida antes de aforarlo en matraz volumétrico.

Es fundamental destacar que se siguieron todas las medidas de seguridad pertinentes y se llevó a cabo el proceso de preparación del agua regia de manera lenta y cuidadosa. Esto se debe a que durante la reacción se generan gases y se produce una reacción exotérmica.

#### 4.2.2.2. Preparación de patrones

Para realizar las lecturas de los contenidos metálicos presentes en la digestión ácida y en la lixiviación, se prepararon patrones adecuados para trazar la curva de calibración. Los patrones son soluciones con cierto contenido metálico en solución y la curva es necesaria para que el equipo de absorción atómica realice las lecturas de manera adecuada.

Para calcular cuantas partes por millón aproximadas están presentes tanto en la primera como segunda digestión a fin de definir los patrones, la digestión de más alto contenido metálico contendría los siguientes valores.

$$(1 \text{ g de CuFeS}_2) \left( \frac{1 \text{ mol CuFeS}_2}{183.521 \text{ g CuFeS}_2} \right) \left( \frac{1 \text{ mol Cu}}{1 \text{ mol CuFeS}_2} \right) \left( \frac{63.546 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} \right) = 0.346260 \text{ g de Cu}$$

$$(1 \text{ g de CuFeS}_2) \left( \frac{1 \text{ mol CuFeS}_2}{183.521 \text{ g CuFeS}_2} \right) \left( \frac{1 \text{ mol Cu}}{1 \text{ mol CuFeS}_2} \right) \left( \frac{55.845 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} \right) = 0.304297 \text{ g de Fe}$$

Partes por millón (ppm) en la solución de 0.1 L.

$$\text{ppm de Cu} = \frac{346.260 \text{ mg}}{0.1 \text{ L}} = 3,462.60 \text{ ppm de Cu}$$

$$\text{ppm de Fe} = \frac{304.297 \text{ mg}}{0.1 \text{ L}} = 3,042.97 \text{ ppm de Fe}$$

Debido a que cuentan con patrones estándar de 1,000 ppm y que el equipo trabaja por rangos de calibración, es necesario hacer diluciones a fin de disminuir el contenido metálico presente en la solución y poder obtener los resultados cuantitativos de la digestión ácida.

Para hacer una dilución es necesario tomar una alícuota de volumen conocido y depositarla en un matraz volumétrico, para finalmente aforarla con agua desionizada.

En la primera dilución se tomaron 5 mL de la primera digestión ácida y se aforo a 100 mL, lo que en teoría nos debió dar:

$$\frac{3,462.60 \text{ ppm}}{100 \text{ mL}} = \frac{\text{Cu ppm}}{5 \text{ mL}} ; \text{Cu ppm} = \frac{(3,462.60 \text{ ppm})(5 \text{ mL})}{100 \text{ mL}} ; \text{Cu ppm} = 173.13 \text{ ppm}$$

$$\frac{3,042.97 \text{ ppm}}{100 \text{ mL}} = \frac{\text{Fe ppm}}{5 \text{ mL}} ; \text{Fe ppm} = \frac{(3,042.97 \text{ ppm})(5 \text{ mL})}{100 \text{ mL}} ; \text{Fe ppm} = 152.14 \text{ ppm}$$

En la segunda dilución se tomaron 10 mL de la segunda digestión ácida y se aforo a 100 mL, considerando la mitad de las partes por millón (ppm) de la primera digestión debido a que su peso fue de 0.5 g de mineral a comparación de la primera en la que se utilizó 1 g, en teoría nos debió dar:

$$\frac{1,731.3 \text{ ppm}}{100 \text{ mL}} = \frac{\text{Cu ppm}}{10 \text{ mL}} ; \text{Cu ppm} = \frac{(1,731.3 \text{ ppm})(10 \text{ mL})}{100 \text{ mL}} ; \text{Cu ppm} = 173.13 \text{ ppm}$$

$$\frac{1,521.4 \text{ ppm}}{100 \text{ mL}} = \frac{\text{Fe ppm}}{10 \text{ mL}} ; \text{Fe ppm} = \frac{(1,521.4 \text{ ppm})(10 \text{ mL})}{100 \text{ mL}} ; \text{Fe ppm} = 152.14 \text{ ppm}$$

A partir de estos cálculos teóricos y considerando que existe un rango de calibración para el cobre que va de 1 ppm a 280 ppm y para el hierro de 1.5 ppm a 200 ppm, el manual del equipo SpectrAA Varian AA220, se realizaron patrones dentro de estos rangos: 3 ppm, 5

ppm, 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm y 200 ppm, partiendo de estándares de 1,000 ppm de Cu y Fe:

$$\frac{V_{ne}}{X \text{ ppm}} = \frac{100 \text{ mL}}{1,000 \text{ ppm}} ; V_{ne} = \frac{(100 \text{ mL})(X \text{ ppm})}{1,000 \text{ ppm}}$$

Donde:

$V_{ne}$  = Volumen requerido del estándar en mL antes del aforo

X = Número de patrón a crear (3 ppm, 5 ppm, 20 ppm, etc.)

El equipo y los consumibles necesarios para hacer los patrones fueron: matraz volumétrico de 100 mL (PYREX®), micropipeta de 5 mL (Omega®), micropipeta de 1000 µl (Four E's Scientific®), estándares de 1,000 ppm Fe y Cu (Hycl®), piseta de 250 mL con agua desionizada.

Procedimiento: Se tomó el matraz volumétrico y se le depositó aproximadamente una cuarta parte de agua desionizada con la piseta. El volumen necesario para preparar el patrón requerido (calculado previamente), se depositó en el matraz volumétrico utilizando las micropipetas. Después se terminó de aforar el resto con agua desionizada, posteriormente se agitó herméticamente el matraz volumétrico. El contenido del matraz se depositó en recipientes de plástico, a fin de ser utilizados en las calibraciones posteriores.

Con los patrones y las diluciones de la primera y segunda digestión, se procedió a hacer uso del método de espectroscopia de absorción atómica.

#### 4.2.2.3. Parámetros utilizados en el equipo SpectrAA Varian AA220

Para tomar las lecturas de las soluciones resultantes en las digestiones y lixiviaciones, fue necesario considerar los parámetros proporcionados en el manual de usuario del equipo de absorción atómica. Para las lecturas cobre y hierro en solución se siguieron los parámetros presentados en la Tabla 11 y Tabla 12, los cuales cuentan con condiciones fijas de trabajo (por elemento químico) y condiciones variables (según el rango de trabajo en relación a la concentración).

**Tabla 11.** Condiciones de trabajo para el cobre (Cu)

<b>Condiciones de trabajo (fijas)</b>		
Corriente de lámpara:	4 mA	
Combustible:	Acetileno	
Apoyo:	Aire	
Estequiometría de llama:	Oxidante	
<b>Condiciones de trabajo (variables)</b>		
Longitud de onda (nm)	Ancho de ranura (nm)	Rango de trabajo óptimo (µl/mL)
222.6	0.2	1-280

**Tabla 12.** Condiciones de trabajo para el hierro (Fe)

<b>Condiciones de trabajo (fijas)</b>		
Corriente de lámpara:	5 mA	
Combustible:	Acetileno	
Apoyo:	Aire	
Estequiometría de llama:	Oxidante	
<b>Condiciones de trabajo (variables)</b>		
Longitud de onda (nm)	Ancho de ranura (nm)	Rango de trabajo óptimo (µl/mL)
386.0	0.2	1.5-200

#### 4.2.3. Estudio termodinámico

Para la realización de los diagramas termodinámicos, se utilizó el software libre del “Royal Institute of Technology (KTH)” conocido como Hydra/Medusa. Dichos diagramas contemplan el efecto de la concentración del EDTA a diferente pH, en la formación de complejos estables con el cobre en medio acuoso.

En un primer estudio se contempló un diagrama de distribución de especies, el cual indica cómo varía la fracción molar de cada especie presente en función de su pH, a fin de estudiar el sistema de la lixiviación de la calcopirita. En un segundo estudio, se tomaron en cuenta los diagramas de Pourbaix, para determinar las zonas de estabilidad termodinámica de las especies químicas en relación con su potencial de oxidación/reducción (Eh).

### 4.3. Estudio electroquímico

Para el estudio electroquímico se utilizó un equipo Parstat 2273 (potenciostato/galvanostato/FRA) empleando 3 electrodos: un electrodo de mineral ( $\text{CuFeS}_2$ ), un electrodo de calomel saturado de KCl como primera referencia y un electrodo de grafito como contrarreferencia. Con una concentración molar 0.001 de EDTA a pH 4, a diferente rango de barrido, antes de cada barrido se burbujeo con nitrógeno durante 20 minutos.

### 4.4. Diseño experimental

El diseño de experimentos se hizo para examinar simultáneamente el impacto de dos o más variables independientes (EDTA, pH y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), denominadas factores, sobre una variable dependiente de interés (% Recuperación de Cu). En este tipo de enfoque, se investigan todas las posibles combinaciones de niveles de los factores con el fin de obtener una visión de cómo interactúan entre sí. Para comprobar el efecto del EDTA en la recuperación de cobre a partir de calcopirita, se usó la técnica estadística conocida como “diseño factorial” y evaluar en conjunto el efecto de la concentración del EDTA, pH y concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

En el caso de la lixiviación de la calcopirita, es de interés el estudio del efecto de la concentración molar del EDTA, la concentración del agente oxidante, como el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), iones férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) o el disulfuro de formamidina (Calla & Nava-Alonso, 2020). Además, también es importante el pH debido a que influye en la formación de especies químicas solubles, sólidas o gaseosas.

Debido al número de variables de interés y teniendo en cuenta que la calcopirita es un mineral de lenta lixiviación, se puede optar por un diseño factorial fraccionado.

Se consideró un diseño factorial fraccionado para disminuir el número de pruebas y el tiempo que llevaría la realización de un diseño factorial completo. Los efectos estudiados son la concentración del EDTA, la concentración del  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el pH en el proceso de lixiviación de la calcopirita, por lo que dicho diseño factorial ( $3^{(3-1)}$ ) consistió en 27 pruebas de dos bloques (pruebas y replicas), con 3 factores y 3 niveles.

Debido a que en la industria los tiempos de lixiviación son largos se consideró un tiempo de trabajo de 10 horas y una relación sólido/líquido de 0.6 gramos por litro en la lixiviación del mineral, a temperatura ambiente (25 °C).

Con ayuda de los diagramas de distribución de especies se identificó el rango de trabajo con relación al pH (4, 4.5 y 5). Estas condiciones de pH fueron validadas con pruebas experimentales preliminares, donde se observó que a un valor de pH menor que 3.5 o menos se forman precipitados. Estos precipitados se deben a la interacción entre los grupos aminos (-NH<sub>2</sub>) del EDTA con el ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) utilizado para disminuir el pH, lo que da lugar a la formación de una sal. Esta interacción afecta los H<sup>+</sup> en solución, lo que provocaba un incremento del pH y una disminución en la concentración del EDTA al formar precipitados, este comportamiento afecta la recuperación de cobre en el proceso de lixiviación. Además, al trabajar con valores de pH mayor que 5, no se produce la lixiviación de la calcopirita usada en este trabajo. Para regular el pH se utilizó alícuotas de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y Ca(OH)<sub>2</sub> diluidos, debido a sus costos industriales en relación a otros ácidos o bases.

Debido a que es requerido un oxidante para realizar el proceso de lixiviación, se adicionó cada 30 minutos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con la finalidad de mantenerlo presente en el tiempo de lixiviación, ya que es un compuesto fotosensible y se descompone en presencia del Fe<sup>3+</sup> liberado del mineral. La molaridad final de este oxidante se muestra en la Tabla 13. Las variaciones en relación con la concentración molar del EDTA se hicieron en relación a los diagramas de distribución de especies.

**Tabla 13.** Factores y niveles

	Factor		
	EDTA (M)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (M)	pH
Nivel bajo	0.0006	0.2	4
Nivel medio	0.006	0.4	4.5
Nivel Alto	0.06	0.6	5

#### 4.5. Sistema de lixiviación

Para efectuar las pruebas de lixiviación fue requerido: Agitador mecánico (CAFRAMO BDC-250), parrilla eléctrica (OHAUS®), balanza analítica (OHAUS®), mineral, medidor multiparámetro (Hanna S5521), vaso de precipitados de 250 mL (PYREX®), charola de polietileno, cristalizadores, tubos de ensayo (PYREX®), micropipeta de 5 mL (Omega®), micropipeta de 1000  $\mu$ l (Four E's Scientific®), reactivos de grado analítico (MEYER®): EDTA,  $H_2SO_4$ ,  $Ca(OH)_2$  y  $H_2O_2$ . bomba de filtración de vacío, matraz Erlenmeyer de 250 mL con salida lateral, embudo Buchner de Porcelana 200 mm, papel filtro, matraz volumétrico de 100 mL (PYREX®).

Procedimiento: Se pesó la muestra de mineral y el EDTA para llevar a cabo el proceso de lixiviación sobre la parrilla eléctrica donde se colocaron cristalizadores con agua con la finalidad de mantener la temperatura constante y un el vaso de precipitados con mineral y EDTA en solución. El agitador mecánico se ajustó de tal manera en que sus aspas estuvieran dentro del vaso de precipitados y tuvieran una separación con el fondo de aproximadamente 1 cm.

El contenido del matraz volumétrico se depositó en los vasos de precipitados, el agitador mecánico se ajustó a 600 revoluciones por minuto (RPM) y se inició el proceso de lixiviación (Figura 16). Se adiciono el peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) al inicio y cada 30 minutos, según la cantidad requerida para cada prueba, el pH se ajustó al inicio y cada 30 minutos con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e hidróxido de calcio ( $Ca(OH)_2$ ) según el pH de la prueba. Finalmente, se tomaron alícuotas cada 30 minutos y se regulo la temperatura.

Al final de las pruebas se retiraron los vasos de precipitado y se filtraron con un papel filtro colocado en un embudo Buchner, el cuál fue colocado sobre un matraz Erlenmeyer de salida lateral conectado a una bomba de vacío. El líquido (Figura17a) se almacenó para su lectura por el método de espectroscopia de absorción atómica y el sólido se guardó para su caracterización (Figura17b).

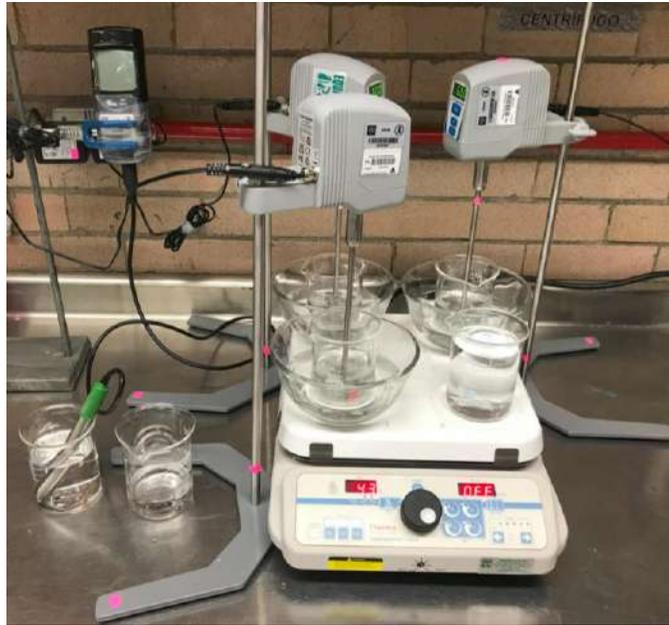


Figura 16. Sistema de lixiviación.

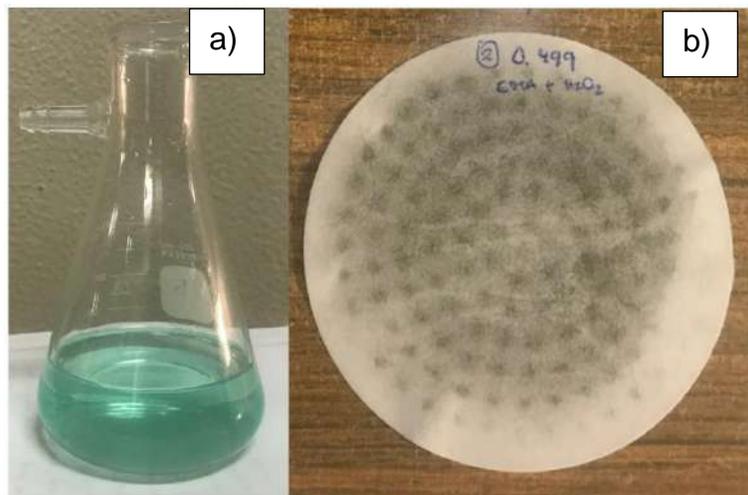


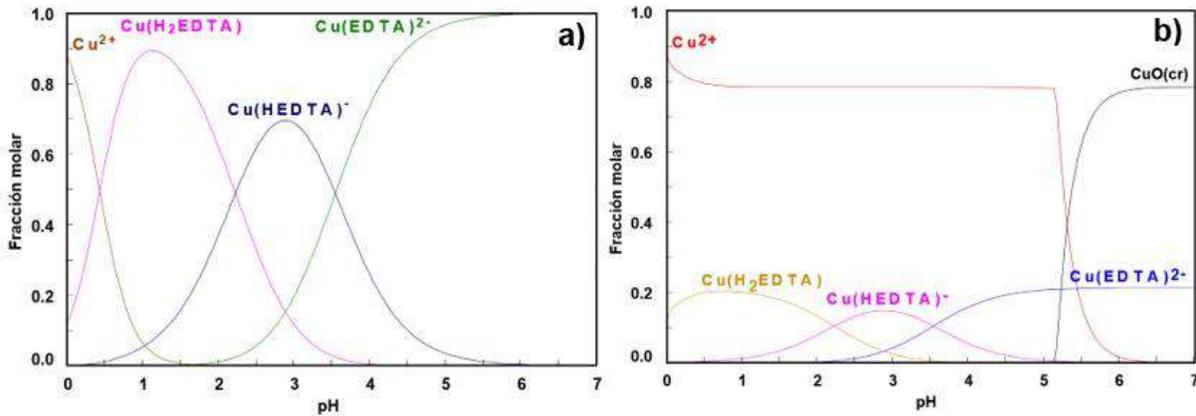
Figura 17. Resultados de la lixiviación a) solución obtenida, b) sólidos resultantes.

#### 4.6. Caracterización de los residuos

La caracterización de los residuos se realizó en un microscopio electrónico de barrido de mesa Hitachi TM-1000, con una tensión de aceleración de 15 kV y ampliación máxima de 10,000x.

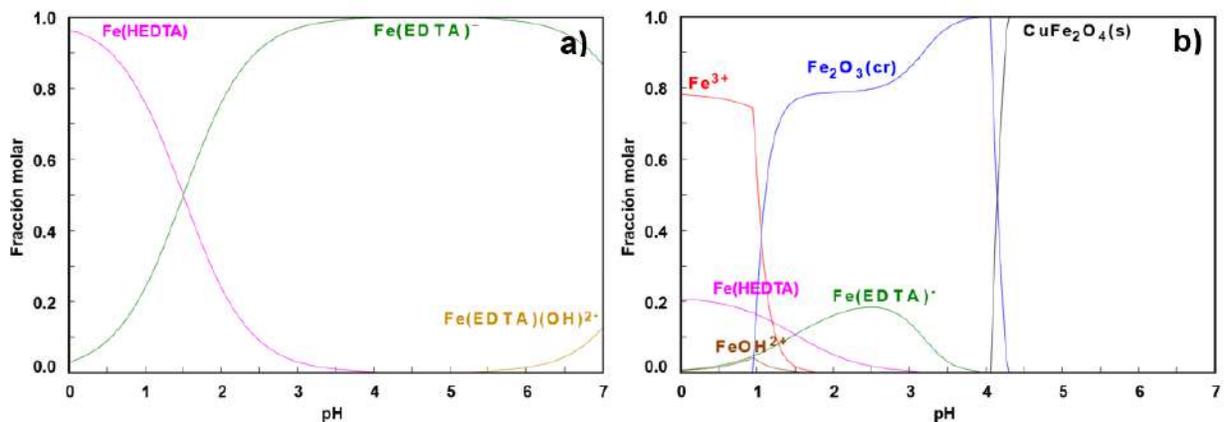


7) a una concentración de  $6 \times 10^{-2}$  M EDTA, la Figura 19b indica que al reducir la concentración de  $6 \times 10^{-2}$  a  $6 \times 10^{-4}$  M de EDTA se forma CuO en forma sólida a pH mayor que 5 y en un rango de pH menor que 5 se tiene al cobre en forma iónica ( $\text{Cu}^{2+}$ ) y formando complejos solubles con el EDTA.



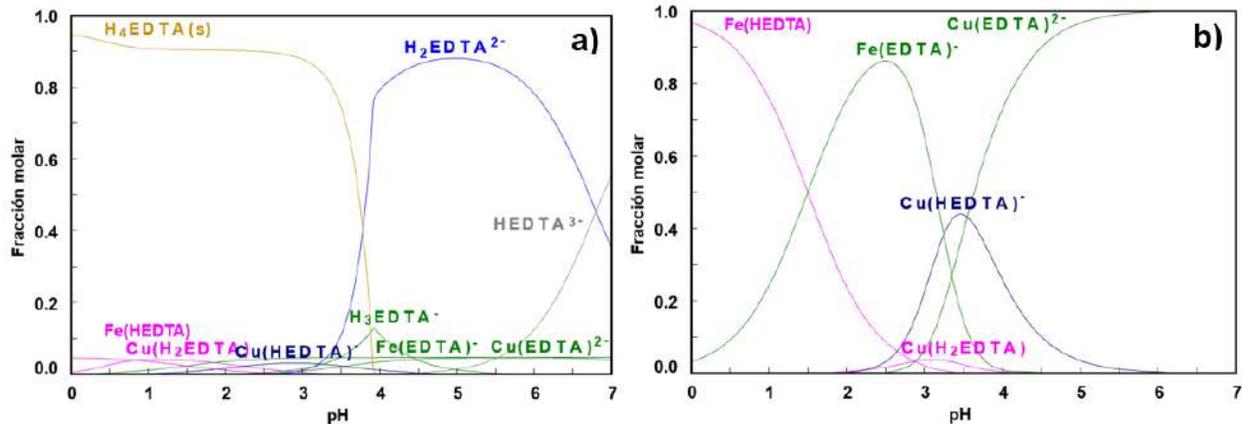
**Figura 19.** Diagramas de distribución de especies el sistema EDTA-Cu,  $2.8 \times 10^{-3}$  M  $\text{Cu}^{2+}$ , a)  $6 \times 10^{-2}$  M EDTA, b)  $6 \times 10^{-4}$  M EDTA (KTH, 2016).

De acuerdo con la Figura 20 los complejos solubles de hierro interaccionan igual que el cobre con el EDTA, es decir, a una concentración de  $6 \times 10^{-4}$  M EDTA se tiene al hierro en forma soluble (Figura 20a), sin embargo, cuando la concentración de EDTA disminuye a  $6 \times 10^{-4}$  M (Figura 20b) los compuestos solubles entre el Fe-EDTA se encuentra únicamente pH menor que 4.



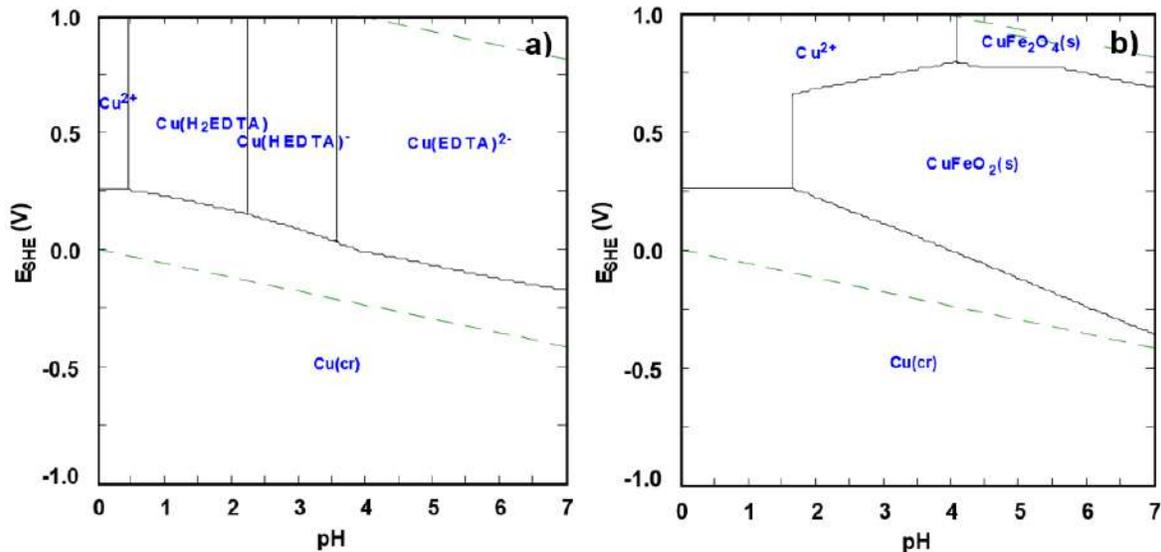
**Figura 20.** Diagrama de distribución de especies el sistema EDTA-Fe,  $2.8 \times 10^{-3}$  M  $\text{Fe}^{3+}$ , a)  $6 \times 10^{-2}$  M EDTA, b)  $6 \times 10^{-4}$  M EDTA (KTH, 2016).

Si se tienen la presencia de cobre y hierro en el sistema con EDTA a una concentración alta ( $6 \times 10^{-2}$  M), el EDTA podría ser susceptible a precipitación en forma de  $H_4EDTA$  (Figura 21a) y reducir la posibilidad de formar compuestos solubles con Cu y Fe. En cambio, si se reduce la concentración de EDTA ( $6 \times 10^{-4}$  M) se promueve la formación de complejos con el hierro a pH menor que 4 y la formación de complejos estables en una mayor concentración en un rango de pH de 3 a 4 (ver Figura 21b).



**Figura 21.** Diagrama de distribución de especies el sistema EDTA-Cu-Fe,  $2.8 \times 10^{-3}$  M  $Cu^{2+}$  y  $2.8 \times 10^{-3}$  M  $Fe^{3+}$ , a)  $6 \times 10^{-2}$  M EDTA, b)  $6 \times 10^{-4}$  M EDTA (KTH, 2016).

Los diagramas de predominancia para el sistema Cu-Fe-EDTA se presentan en la Figura 22, a mayor concentración de EDTA ( $6 \times 10^{-2}$  M, Figura 22a), indica que las especies solubles de cobre están presentes en un potencial oxidante (mayor que 0.25 V vs SHE), por otro lado, si la concentración de EDTA disminuye a  $6 \times 10^{-4}$  M se promueve la formación de  $CuFeO_2$  en forma sólida (Figura 22b).



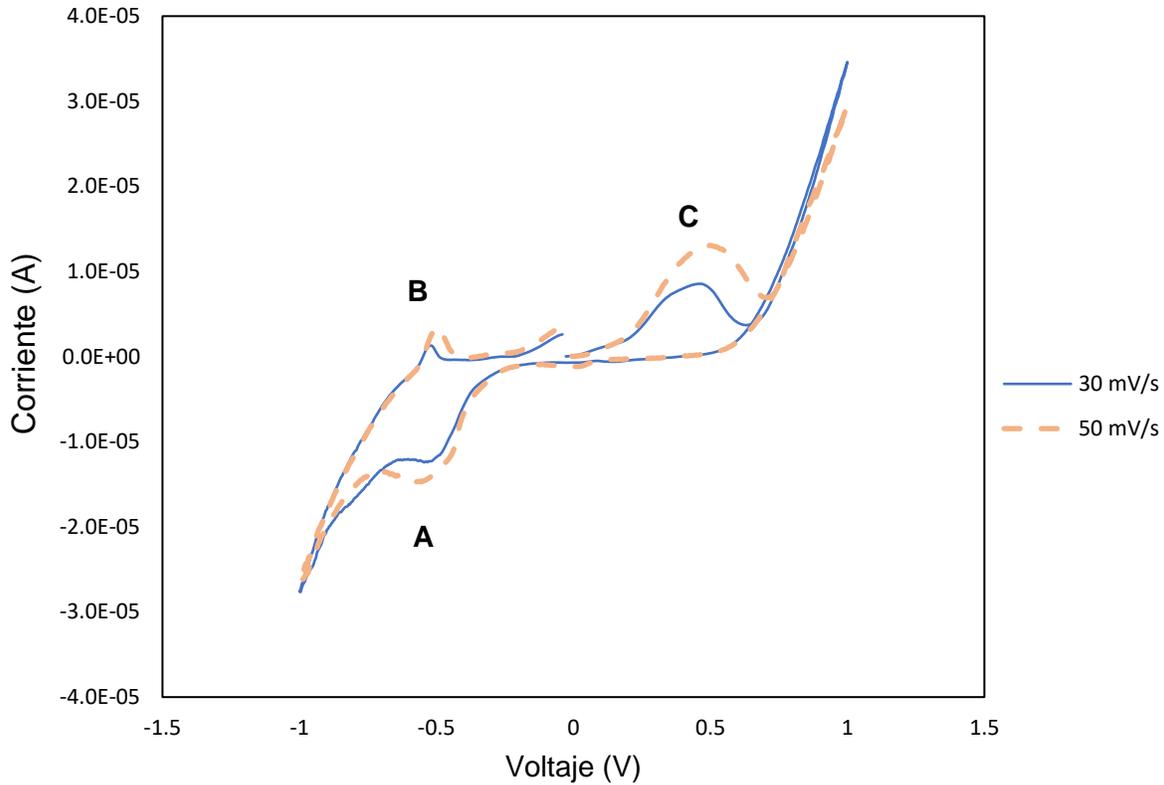
**Figura 22.** Diagrama de predominancia del sistema Cu-Fe-EDTA,  $2.8 \times 10^{-3}$  M  $\text{Cu}^{2+}$  y  $2.8 \times 10^{-3}$  M  $\text{Fe}^{3+}$ , a)  $6 \times 10^{-2}$  M EDTA, b)  $6 \times 10^{-4}$  M EDTA (KTH, 2016).

De acuerdo con los diagramas presentados, se puede decir que la lixiviación de calcopirita es posible en presencia de EDTA en medio oxidante debido a que el EDTA forma complejos estables con el cobre, además a baja concentración de EDTA ( $6 \times 10^{-4}$  M) se promueve selectividad del cobre, sin embargo, es necesario tomar en cuenta la formación de  $\text{CuFeO}_2$  en forma sólida debido a que puede llegar a ser perjudicial durante el proceso de lixiviación del cobre a partir de la calcopirita.

### 5.3. Electroquímica

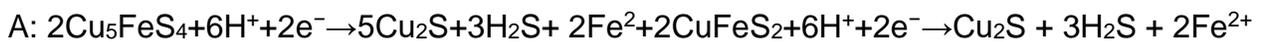
Para las pruebas electroquímicas se consideró el comportamiento del sistema  $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-EDTA}$  a diferentes velocidades de barrido (30 y 50 mV/s).

Para el sistema  $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-EDTA}$ , los picos de oxidación y reducción en la calcopirita a pH 4 presentan una asimetría en los picos de oxidación y reducción, donde la presencia de EDTA en el sistema promueve una reacción irreversible, además existen 3 picos importantes dos de oxidación (B y C) y uno de reducción (A, Figura 23).



**Figura 23.** Voltamperograma sistema  $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-EDTA}$ , pH 4 a  $25^\circ\text{C}$ .

Según Tian et al. (2021) los picos de oxidación (C y D) y reducción (A) están representados por las siguientes reacciones.



Finalmente, no se observaron otras especies de interés en el voltamperograma a los que se les podría atribuir la pasivación de la calcopirita.

#### 5.4. Diseño experimental

Los resultados de las pruebas de lixiviación (Tabla 13) en un tiempo de 10 horas a una temperatura promedio de  $25^\circ\text{C}$  se muestra en la Tabla 14.

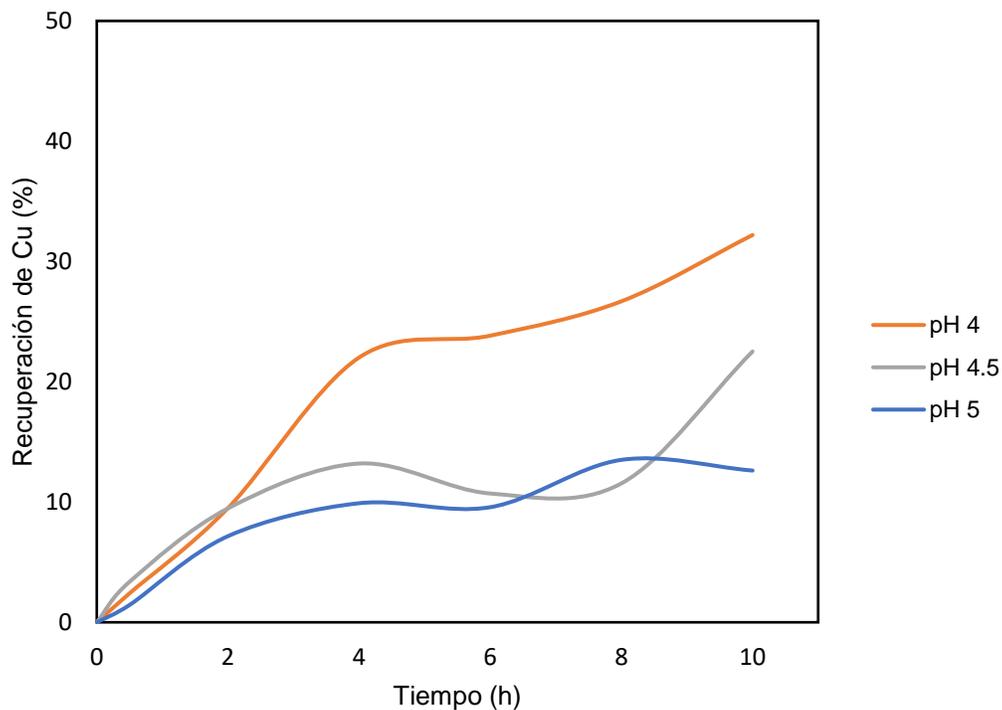
**Tabla 14.** Resultados de las pruebas experimentales para la lixiviación de  $\text{CuFeS}_2$  a 25 °C en 10 h.

Prueba	Efectos			Resultados		
	$\text{H}_2\text{O}_2$ (M)	EDTA (M)	pH	ORP	Cu (%)	Fe (%)
1	0.2	$6 \times 10^{-4}$	4.0	418	28.40	3.59
2	0.2	$6 \times 10^{-4}$	4.5	401	33.09	8.86
3	0.2	$6 \times 10^{-4}$	5.0	367	16.89	1.40
4	0.2	$6 \times 10^{-3}$	4.0	404	40.46	40.91
5	0.2	$6 \times 10^{-3}$	4.5	383	27.16	20.23
6	0.2	$6 \times 10^{-3}$	5.0	350	24.27	21.63
7	0.2	$6 \times 10^{-2}$	4.0	401	51.66	55.47
8	0.2	$6 \times 10^{-2}$	4.5	379	34.12	34.24
9	0.2	$6 \times 10^{-2}$	5.0	358	36.74	34.40
10	0.4	$6 \times 10^{-4}$	4.0	402	27.30	1.06
11	0.4	$6 \times 10^{-4}$	4.5	368	16.84	0.29
12	0.4	$6 \times 10^{-4}$	5.0	361	13.13	0.15
13	0.4	$6 \times 10^{-3}$	4.0	402	36.96	28.69
14	0.4	$6 \times 10^{-3}$	4.5	380	32.44	19.71
15	0.4	$6 \times 10^{-3}$	5.0	363	22.34	0.68
16	0.4	$6 \times 10^{-2}$	4.0	408	38.98	31.90
17	0.4	$6 \times 10^{-2}$	4.5	389	32.92	21.13
18	0.4	$6 \times 10^{-2}$	5.0	369	22.90	20.60
19	0.6	$6 \times 10^{-4}$	4.0	397	26.96	0.88
20	0.6	$6 \times 10^{-4}$	4.5	383	20.04	0.20
21	0.6	$6 \times 10^{-4}$	5.0	371	12.83	0.15
22	0.6	$6 \times 10^{-3}$	4.0	400	41.14	23.44
23	0.6	$6 \times 10^{-3}$	4.5	379	28.66	1.22
24	0.6	$6 \times 10^{-3}$	5.0	359	18.55	0.33
25	0.6	$6 \times 10^{-2}$	4.0	411	44.45	20.58
26	0.6	$6 \times 10^{-2}$	4.5	389	41.29	29.00
27	0.6	$6 \times 10^{-2}$	5.0	367	18.18	15.22

#### 5.4.1. Efecto del pH

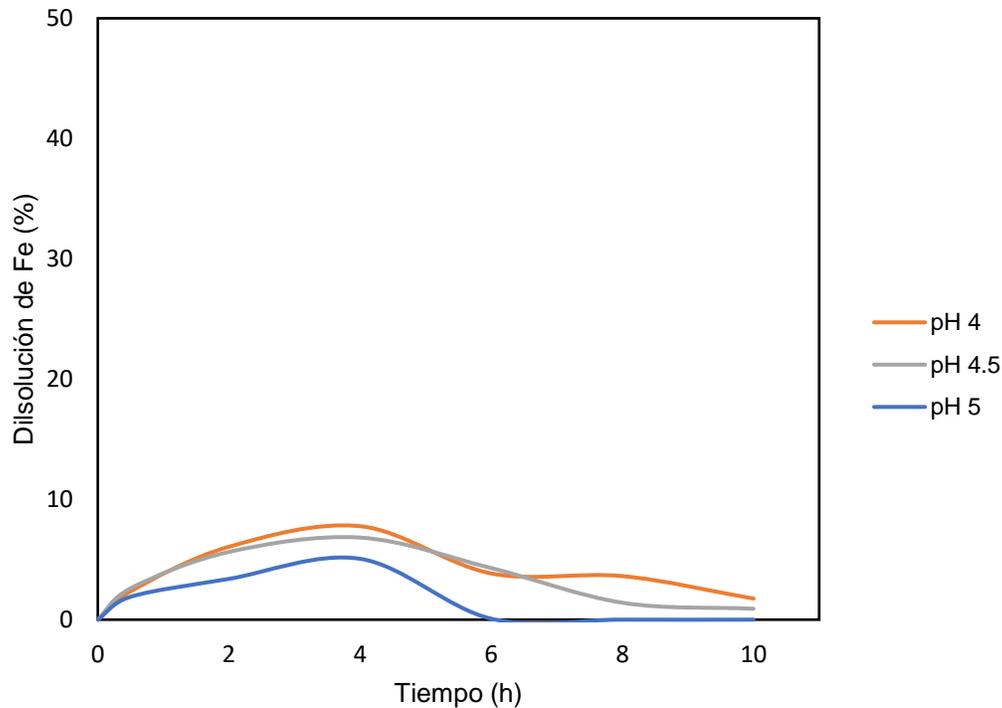
Teniendo en cuenta que el cobre es el elemento económico del mineral, la relación Cu/Fe muestra una mayor selectividad en la prueba 20 (0.6 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $6 \times 10^{-4}$  M de EDTA y pH 4.5) con una recuperación de cobre del 20.4% y una disolución de 0.2% de hierro. Pero si

consideramos una disolución de hierro inferior al 1%, las mejores condiciones están presentes en la prueba 19 (0.6 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $6 \times 10^{-4}$  M de EDTA y pH 4.5) con una recuperación de cobre del 26.9% y una disolución de 0.8% de hierro. La Figura 25 y 26 presentan el efecto del pH en la lixiviación del cobre (Figura 24) y del hierro (Figura 25) con respecto al tiempo, en la medida que se incrementa el tiempo se favorece la recuperación de Cu a pH 4 (32.4%) con una menor disolución de Fe (0.9 %) en un tiempo de 10 horas de iniciado la prueba de lixiviación en la medida que se incrementa el valor del pH de 4.5 a 5 se tiene una menor recuperación de cobre así como la selectividad de proceso se muestra afectada en menor medida, este comportamiento está relacionado a la formación de complejos sólidos (Figura 20) y la naturaleza refractaria de la calcopirita.



**Figura 24.** Cobre en solución a 0.6 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $6 \times 10^{-4}$  M de EDTA.

La Figura 25 muestra la disolución del hierro presente en la solución, donde conforme incrementa el tiempo, la concentración de hierro disminuye este comportamiento está asociado a la formación de  $\text{Fe}^{3+}$  y la formación de óxidos en forma sólida que reducen su concentración en el medio acuoso.



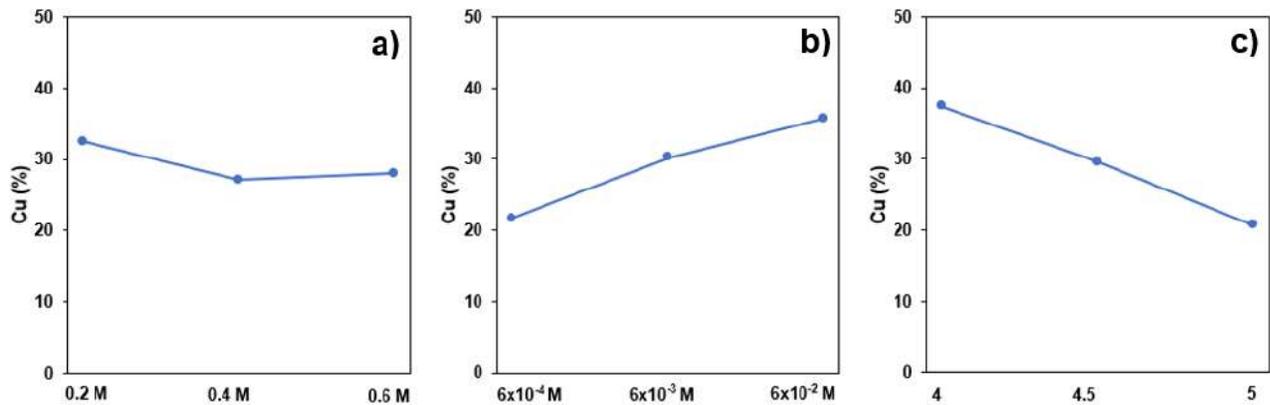
**Figura 25.** Hierro en solución a 0.6 M de  $H_2O_2$  y  $6 \times 10^{-4}$  M de EDTA.

### 5.5. Comportamiento del sistema

De acuerdo con los datos experimentales, se puede hacer la comparativa de los resultados a fin de entender el comportamiento del EDTA a cada pH en relación con los elementos de interés (Cu y Fe).

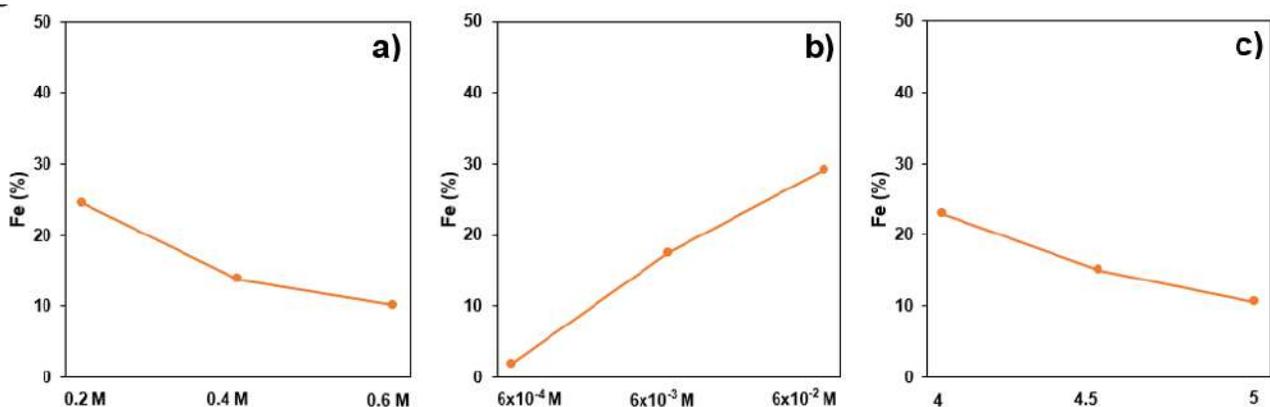
De acuerdo con la Figura 26a, al incrementar la concentración del peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) en el sistema resulta contraproducente en la recuperación de Cu. Se podría esperar que a mayor cantidad de oxidante se mejorara la disolución del cobre a partir de calcopirita, este fenómeno puede atribuírsele a que, el hierro en solución se precipita junto al cobre en forma sólida.

La recuperación de cobre se ve favorecida por el incremento del EDTA en solución (Figura 26b), al favorecer la formación de complejos solubles. En cambio, el incremento del pH reduce recuperación de cobre (Figura 26c).



**Figura 26.** Gráfica de efectos principales para el cobre, a)  $H_2O_2$ , b) EDTA, c) pH.

En cuanto a las disoluciones de hierro (Figura 27), el peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) (Figura 27a) favorece la selectividad del proceso, debido a que el oxidante podría favorecer la formación de complejos sólidos con el hierro, por lo tanto, reducen sus concentraciones en el sistema.



**Figura 27.** Gráfica de efectos principales para el hierro, a)  $H_2O_2$ , b) EDTA, c) pH.

Un comportamiento interesante es que el hierro tiene un comportamiento similar al cobre, a mayor concentración de EDTA (Figura 27b) se promueve una mayor formación de complejos solubles entre el Fe-EDTA. Además, la recuperación de Fe se ve reducida al incrementar el pH, por lo que la disolución selectiva del cobre se favorece al disminuir el pH (Figura 27c).

### 5.5.1. Análisis de regresión de la recuperación del cobre

Para el análisis de regresión del cobre se consideró un nivel de significancia del 15% ( $\alpha$  0.15), esto con respecto a las recuperaciones finales de cobre para analizar los efectos del peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ), el EDTA y pH. Los resultados del análisis de varianza se muestran en la Tabla 15.

**Tabla 15.** Análisis de varianza del cobre.

	Grados de libertad	Suma ajustada de los cuadrados	Cuadrados medios ajustados	Valor F	Valor p
Regresión	3	1985.98	661.99	21.24	0.000
$H_2O_2$	1	91.98	91.98	2.95	0.099
EDTA	1	635.99	635.99	20.40	0.000
pH	1	1258.01	1258.01	40.35	0.000
Error	23	717.01	31.17		
Total	26	2702.99			

Considerando que el valor p es menor que el nivel de significancia en los tres efectos de estudio se puede concluir que el peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ), EDTA y pH, son estadísticamente significativos y tienen efecto en la recuperación de cobre.

**Tabla 16.** Varianza y R-Cuadrada de las recuperaciones del cobre.

S	R-Cuadrada	R-Cuadrada (ajustada)	R-Cuadrada (predicha)
5.58341	73.47%	70.01%	63.05%

La Tabla 16 indica que, los efectos de estudio pueden explicar el 73% de la varianza en cuanto a las recuperaciones de cobre.

Los coeficientes obtenidos para obtener la ecuación de regresión del cobre se muestran en la Tabla 17.

**Tabla 17.** Coeficientes de las recuperaciones del cobre.

<b>Término</b>	<b>Coeficiente</b>	<b>EE del coeficiente</b>	<b>Valor T</b>	<b>Valor p</b>
Constante	105.0	12.2	8.59	0.000
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-11.30	6.58	-1.72	0.099
EDTA	181.0	40.1	4.52	0.000
pH	-16.72	2.63	-6.35	0.000

La ecuación de regresión que describe al proceso de recuperación de cobre teniendo en cuenta los efectos del peróxido de hidrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), el EDTA y el pH para un modelo experimental:

$$\text{Cu (\%)} = 105.0 - 11.30 \text{ H}_2\text{O}_2 + 181.0 \text{ EDTA} - 16.72 \text{ pH}$$

### 5.5.2. Análisis de regresión para la recuperación del hierro

Para el análisis de regresión del hierro se consideró un nivel de significancia del 15% ( $\alpha$  0.15) al igual que el cobre, esto con respecto a las diluciones finales de hierro para analizar los efectos del peróxido de hidrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), el EDTA y pH. Los resultados del análisis de varianza se muestran en la Tabla 18.

**Tabla 18.** Análisis de varianza del hierro.

	<b>Grados de libertad</b>	<b>Suma ajustada de los cuadrados</b>	<b>Cuadrados medios ajustados</b>	<b>Valor F</b>	<b>Valor p</b>
Regresión	3	4172.3	1390.77	15.88	0.000
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	934.7	934.70	10.67	0.003
EDTA	1	2541.2	2541.18	29.01	0.000
pH	1	696.4	696.42	7.95	0.010
Error	23	2014.9	87.60		
Total	26	6187.2			

Debido a que el valor p es menor que el nivel de significancia en los tres efectos de estudio se puede concluir que el peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ), EDTA y pH, son estadísticamente significativos y tienen un efecto en la dilución de hierro presente en la calcopirita. Teniendo en cuenta los resultados de la R-Cuadrada de la Tabla 19, se puede indicar que los efectos de estudio pueden explicar el 67% de la varianza en cuanto a las diluciones de hierro.

**Tabla 19.** Varianza y R-Cuadrada de las diluciones de hierro.

S	R-Cuadrada	R-Cuadrada (ajustada)	R-Cuadrada (predicha)
9.35967	67.43%	63.19%	54.47%

Los coeficientes obtenidos para obtener la ecuación de regresión del hierro se muestran en la Tabla 20.

**Tabla 20.** Coeficientes de las diluciones del hierro.

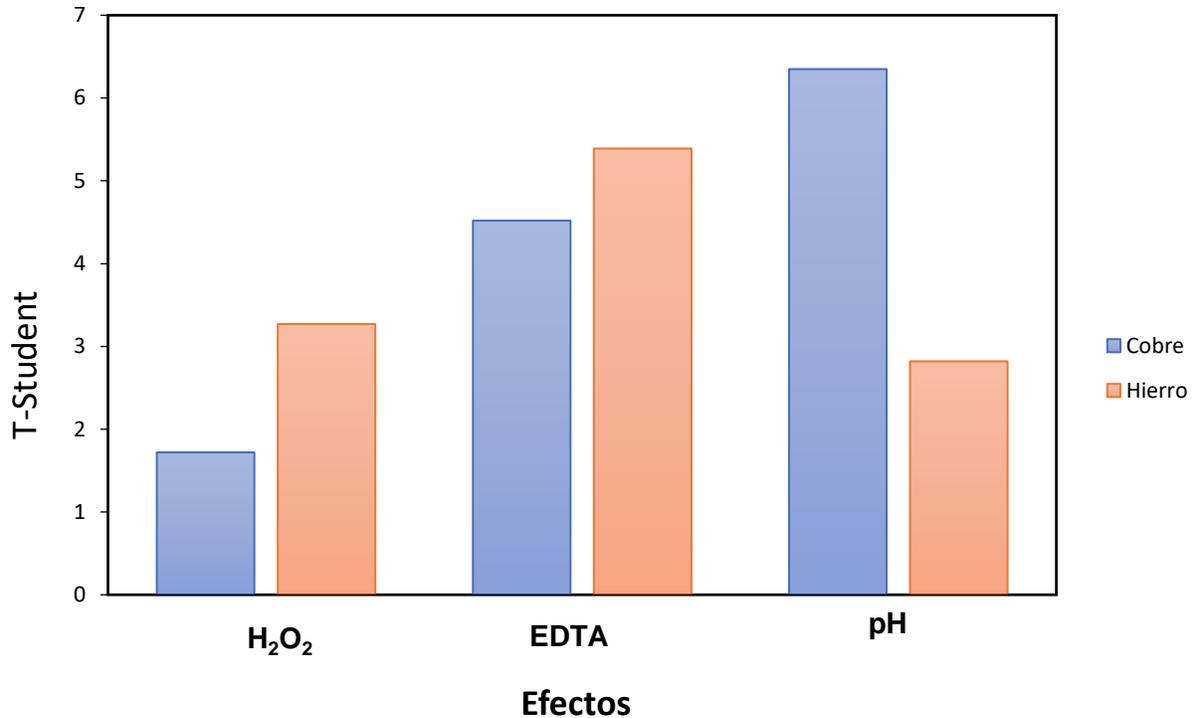
Término	Coefficiente	EE del coeficiente	Valor T	Valor p
Constante	78.5	20.5	3.83	0.001
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-36.0	11.0	-3.27	0.003
EDTA	361.7	67.2	5.39	0.000
pH	-12.44	4.41	-2.82	0.010

La ecuación de regresión que describiría al proceso de las diluciones de hierro teniendo en cuenta los efectos del peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ), el EDTA y el pH para el modelo experimental:

Ecuación de regresión

$$Fe (\%) = 78.5 - 36.0 H_2O_2 + 361.7 EDTA - 12.44 pH$$

De los coeficientes antes obtenidos, se tomaron los valores t de Student (Tabla 17 y Tabla 20) y se realizó el diagrama de Pareto para observar la significancia de los diferentes efectos de estudio.

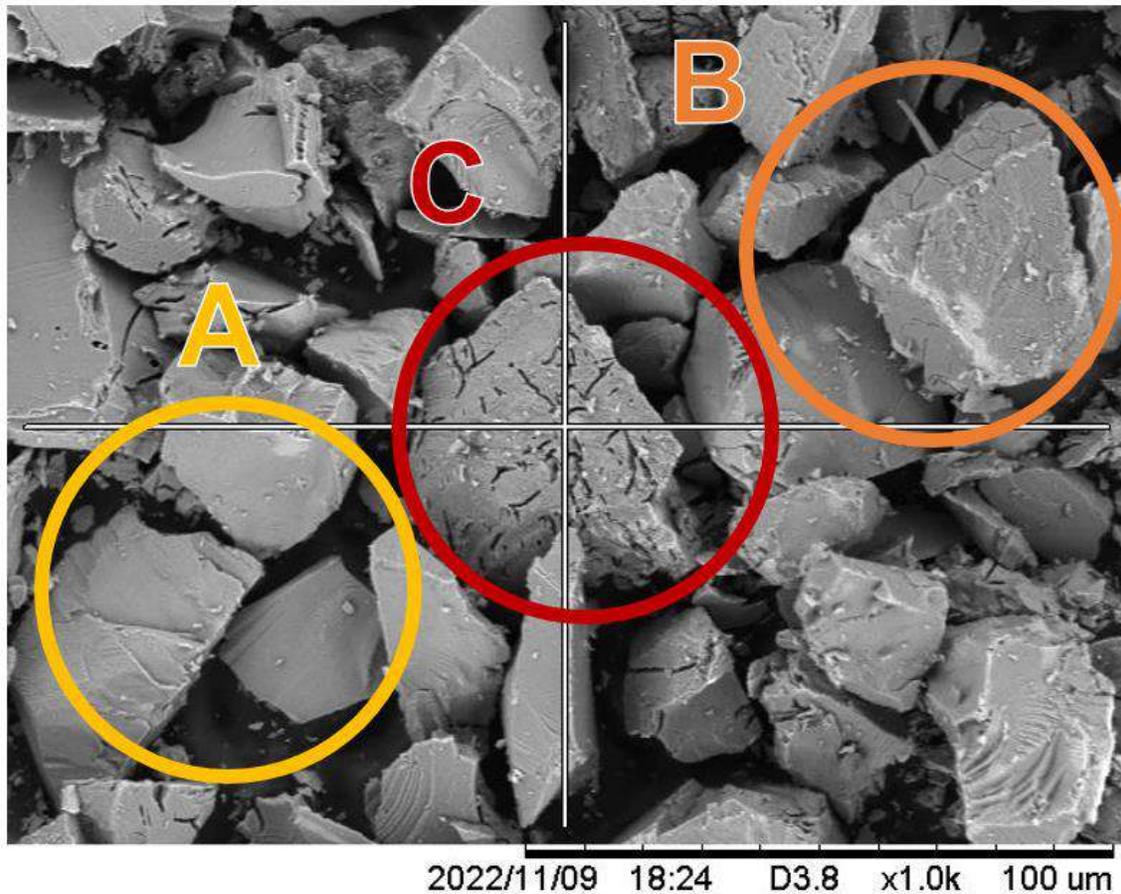


**Figura 28.** Diagrama de Pareto, Valor T graficado.

La Figura 28 indica la significancia de cada efecto en el diseño experimental propuesto, para el caso de las diluciones de hierro, las variaciones en las concentraciones del peróxido de hidrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y EDTA influyen en gran medida a comparación de las recuperaciones de cobre. En cambio, el pH es un efecto que afecta en gran medida a la recuperación de cobre.

### 5.6. Caracterización de residuos

La Figura 29, muestra la caracterización de los residuos obtenidos durante las pruebas de lixiviación de la calcopirita, el análisis se realizó por medio de microscopia de barrido electrónico, se puede observar una partícula de la muestra sin reaccionar (A), una partícula del mineral en proceso de reacción (B) y finalmente una partícula de mineral atacado, pero no lixiviado completamente (C).



**Figura 29.** Caracterización del residuo de la lixiviación por MEB.

Los resultados presentados en este trabajo demuestran que la calcopirita es un mineral de difícil disolución debido a sus características refractarias a la lixiviación a temperatura ambiente en presencia de peróxido y EDTA a temperatura ambiente (Figura 29), a pesar de contar con un tamaño de partícula fino ( $-53 \mu\text{m}/+45 \mu\text{m}$ ), por lo que si se incrementa el área de contacto (al disminuir el tamaño de partícula), bajo las condiciones ensayadas es posible incrementar la lixiviación de la calcopirita con EDTA en un tiempo inferior a las 10 h al incrementar el área superficial disminuyendo aún más el tamaño de partícula (Ruiz-Sánchez et al., 2020), pero se tendría el inconveniente de incrementar el consumo energético para el procesamiento de este tipo de minerales.

### Conclusiones y recomendaciones

El diseño factorial realizado ( $3^{3-1}$ ) permite proponer los parámetros de trabajo donde el sistema se comporta de manera selectiva en la lixiviación de cobre, además de evaluar la influencia que tienen los tres factores de estudio (pH, EDTA,  $H_2O_2$ ) en la eficiencia de la lixiviación de la calcopirita. Dichos factores son de importancia en la eficiencia del proceso, debido a que el control de estas variables promueve una mayor o menor recuperación de cobre con baja disolución de hierro.

La concentración de EDTA permite la formación de complejos estables entre el Cu, así como con el Fe en presencia de peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ), el incremento de la concentración de  $H_2O_2$  favorece la disolución de calcopirita, ayudando a la formación de complejos solubles con el cobre y la formación de sólidos de hierro en el sistema de lixiviación. El pH del sistema promueve la disolución de calcopirita en presencia de EDTA a pH 4 y pH 5; y se favorece cuando se disminuye el pH.

Las mejores condiciones para la recuperación de cobre de forma selectiva a temperatura ambiente se llevan a cabo a 0.6 M de peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) y  $6 \times 10^{-4}$  M de EDTA a pH 4.5, con una recuperación de cobre del 26.9% y una disolución de hierro del 0.8% en 10 horas. De acuerdo con los diagramas de distribución de especies, este comportamiento fue ocasionado por la precipitación del hierro en forma sólida, así como la formación de complejos cobre-hierro en la misma fase que limita la recuperación del cobre.

Es importante seguir buscando alternativas hidrometalúrgicas para recuperar cobre, a fin de mejorar la recuperación de cobre a partir de minerales refractarios como la calcopirita y reducir el impacto que conlleva su extracción.

---

### Referencias

- Ahn, J., Wu, J., & Lee, J. (2019). Investigation on chalcopyrite leaching with methanesulfonic acid (MSA) and hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy*, 187, 54-62. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.05.001>
- Ballester, A., Verdeja, L. F., & Sancho, J. (2000). *Metalurgia Extractiva: Fundamentos* (G. Calleja Pardo, Ed. Vol. 1). Síntesis.
- Barton, I. F., & Hiskey, J. B. (2022). Chemical, crystallographic, and electromagnetic variability in natural chalcopyrite and implications for leaching. *Minerals Engineering*, 189, 107867. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107867>
- Beckstead, L. W., & Miller, J. D. (1977). Ammonia, oxidation leaching of chalcopyrite — surface deposit effects. *Metallurgical Transactions B*, 8(1), 31-38. <https://doi.org/10.1007/BF02656348>
- Encyclopædia Britannica Incorporated. (10 de Junio de 2023). *Chalcopyrite*. Encyclopedia Britannica: <https://www.britannica.com/facts/chalcopyrite>
- Calla, D., & Nava-Alonso, F. (2020). Thiourea Determination for the Precious Metals Leaching Process by Iodate Titration. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 19, 275-284. <https://doi.org/10.24275/rmiq/IA539>
- Darling, P. (2011). *Mining Engineering Handbook* (3 ed.). SME.
- Dong, T., Hua, Y., Zhang, Q., & Zhou, D. (2009). Leaching of chalcopyrite with Brønsted acidic ionic liquid. *Hydrometallurgy*, 99, 33-38. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.06.001>
- Donoso, M. J. (2013). El mercado del cobre a nivel mundial: evolución, riesgos, características y potencialidades futuras. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, 21, 248-261. [http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0718-33052013000200008&nrm=iso](http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-33052013000200008&nrm=iso)
- Dutrizac, J. E. (1978). The kinetics of dissolution of chalcopyrite in ferric ion media. *Metallurgical Transactions B*, 9(3), 431-439. <https://doi.org/10.1007/BF02654418>
- Dutrizac, J. E., MacDonald, R. J. C., & Ingraham, T. R. (1970). The kinetics of dissolution of cubanite in aqueous acidic ferric sulfate solutions. *Metallurgical Transactions*, 1(11), 3083-3088. <https://doi.org/10.1007/BF03038422>
- Ekman, A., Macias, M., Arroyo, F., Dunon, V., Angel, H., Komnitsas, K., & Willquist, K.

- (2017). A Review of the Carbon Footprint of Cu and Zn Production from Primary and Secondary Sources. *Minerals*, 7(9). <https://doi.org/10.3390/min7090168>
- Ekman Nilsson, A., Macias Aragonés, M., Arroyo Torralvo, F., Dunon, V., Angel, H., Komnitsas, K., & Willquist, K. (2017). A Review of the Carbon Footprint of Cu and Zn Production from Primary and Secondary Sources. *Minerals*, 7(9). <https://doi.org/10.3390/min7090168>
- Eksteen, J. J., Oraby, E. A., & Tanda, B. C. (2017). A conceptual process for copper extraction from chalcopyrite in alkaline glycinate solutions. *Minerals Engineering*, 108, 53-66. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.02.001>
- Garlapalli, R., Cho, E., & Yang, R. (2010). Leaching of Chalcopyrite with Sodium Hypochlorite. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 41, 308-317. <https://doi.org/10.1007/s11663-009-9328-x>
- Garlapalli, R. K., Cho, E. H., & Yang, R. Y. K. (2010). Leaching of Chalcopyrite with Sodium Hypochlorite. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 41(2), 308-317. <https://doi.org/10.1007/s11663-009-9328-x>
- Giri, S., & Sarkar, A. (2016). Electrochemical Study of Bulk and Monolayer Copper in Alkaline Solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 163, H252-H259. <https://doi.org/10.1149/2.0071605jes>
- Godirilwe, L. L., Magwaneng, R. S., Sagami, R., Haga, K., Batnasan, A., Aoki, S., Kawasaki, T., Matsuoka, H., Mitsuhashi, K., Kawata, M., & Shibayama, A. (2021). Extraction of copper from complex carbonaceous sulfide ore by direct high-pressure leaching. *Minerals Engineering*, 173, 107181. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107181>
- GOSLAR Marketing GmbH. (20 de Abril de 2023). *World Heritage Rammelsberg Mining Museum*. GOSLAR: <https://www.goslar.de/sightseeing/museums/333-world-heritage-rammelsberg-mining-museum>
- Günther, M. (2020). *Chalcopyrite on quartz* [Foto]. Archive Mineralogical Collections of the TU Berlin. Oberlahr, Westerwald, Alemania.
- Ha Cho, E. (1987). Leaching studies of chalcopyrite and sphalerite with hypochlorous acid. *Metallurgical Transactions B*, 18(2), 315-323. <https://doi.org/10.1007/BF02656149>
- Hidalgo, T., Kuhar, L., Beinlich, A., & Putnis, A. (2019). Kinetics and mineralogical analysis of copper dissolution from a bornite/chalcopyrite composite sample in ferric-chloride

- and methanesulfonic-acid solutions. *Hydrometallurgy*, 188, 140-156.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.06.009>
- Hu, J., Tian, G., Zi, F., & Hu, X. (2016). Leaching of chalcopyrite with hydrogen peroxide in 1-hexyl-3-methyl-imidazolium hydrogen sulfate ionic liquid aqueous solution. *Hydrometallurgy*, 169. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.12.001>
- Hurlbut Jr., C. S. (1960). *Manual de Mineralogía de Dana* (2 ed.). Reverté.
- International Copper Study Group (ICSG) (2022) The World Copper FactBook 2022 (Report). *The World Copper FactBook*, 68. <https://icsg.org/copper-factbook/>
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (25 de abril de 2023). *Banco de Información Económica* (BIE). INEGI:  
<https://www.inegi.org.mx/app/indicadores/default.aspx?tm=0>
- Kelly, R., Scully, J., Shoesmith, D., & Buchheit, R. (2003). Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering. <https://doi.org/10.1201/9780203909133>
- Khan, W. S., Asmatulu, E., Uddin, M. N., & Asmatulu, R. (2022). 10 - Recycling and reusing of nonferrous metals. In W. S. Khan, E. Asmatulu, M. N. Uddin, & R. Asmatulu (Eds.), *Recycling and Reusing of Engineering Materials* (pp. 181-195). Elsevier.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822461-8.00015-2>
- Klein, C., & Hurlbut Jr., C. S. (1996). *Manual de Mineralogía* (4 ed., Vol. 2). Reverté.
- Krebs, R. E. (2006). *The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide* (2 ed.). Greenwood Press.
- Royal Institute of Technology (KTH). (2016). HYDRA/MEDUSA. (V.1) [Software]. Recuperado de <https://www.kth.se/che/medusa/downloads-1.386254>
- Mahmoodian, M. (2018). Chapter 1 - Introduction. In M. Mahmoodian (Ed.), *Reliability and Maintainability of In-Service Pipelines* (pp. 1-48). Gulf Professional Publishing.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813578-5.00001-9>
- Marghany, M. (2022). *Remote Sensing and Image Processing in Mineralogy* (1 ed.). CRC Press.
- McCafferty, E. (2010). *Introduction to Corrosion Science*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0455-3>
- México Minero. (15 de Junio de 2023). *Cobre*. mexicominero.org:  
<https://mexicominero.org/tipos-de-minerales/cobre-nuevo/>
- Minetopia-Besshi Company Limited. (20 de Abril de 2023). *MINETOPIA BESSHI* | Sitio

- Oficial*. MINETOPIA BESSHI: <https://www.besshi.com/>
- Montgomery, D. C. (1991). *Design And Analysis Of Experiments* (3 ed.). John Wiley & Sons.
- Moyo, T., Petersen, J., & Nicol, M. J. (2019). The electrochemistry and kinetics of the oxidative dissolution of chalcopyrite in ammoniacal solutions. Part II – Cathodic reactions. *Hydrometallurgy*, 184, 67-74. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.12.020>
- Munoz, P. B., Miller, J. D., & Wadsworth, M. E. (1979). Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcopyrite. *Metallurgical Transactions B*, 10(2), 149-158. <https://doi.org/10.1007/BF02652458>
- Neter, J., Wasserman, W., & Kutner, M. H. (1985). *Applied Linear Statistical Models: Regression, Analysis of Variance, and Experimental Designs* (2 ed.). Irwin, Inc.
- Neukirchen, F., & Ries, G. (2020). *The World of Mineral Deposits: A Beginner's Guide to Economic Geology* (1 ed.). Springer. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-030-34346-0>
- O'Connor, G. M., & Eksteen, J. J. (2020). A critical review of the passivation and semiconductor mechanisms of chalcopyrite leaching. *Minerals Engineering*, 154, 106401. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106401>
- Okrusch, M., & Frimmel, H. E. (2020). *Mineralogy: An Introduction to Minerals, Rocks, and Mineral Deposits*. Springer. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-662-57316-7>
- Palmer, B. R., Nebo, C. O., Rau, M. F., & Fuerstenau, M. C. (1981). Rate phenomena involved in the dissolution of chalcopyrite in chloride bearing lixiviants. *Metallurgical Transactions B*, 12(3), 595-601. <https://doi.org/10.1007/BF02654332>
- Pearkins, D. (2014). *Mineralogy* (3 ed.). PEARSON.
- Rosso, K. M., & Vaughan, D. J. (2006). Sulfide Mineral Surfaces. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 61. <https://doi.org/10.2138/rmg.2006.61.9>
- Ruiz-Sánchez, A., Lázaro, I., & Lapidus, G. T. (2020). Improvement effect of organic ligands on chalcopyrite leaching in the aqueous medium of sulfuric acid-hydrogen peroxide-ethylene glycol. *Hydrometallurgy*, 193, 105293. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105293>
- Sancho, J., Verdeja, L. F., & Ballester, A. (2000). *Metalurgia Extractiva: Procesos de Obtención* (G. Calleja Pardo, Ed. Vol. 2). Síntesis.

- Schlesinger, M. E., King, M. J., Sole, K. C., & Davenport, W. G. (2011). *Extractive Metallurgy of Copper* (5 ed.). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/C2010-0-64841-3>
- Senado de la República. *Gaceta del Senado / Documento: LXI/3SPO-387-1187/35251*. SENADO: [https://www.senado.gob.mx/65/gaceta\\_del\\_senado/documento/35251#](https://www.senado.gob.mx/65/gaceta_del_senado/documento/35251#)
- Shin, D., Ahn, J., & Lee, J. (2019). Kinetic study of copper leaching from chalcopyrite concentrate in alkaline glycine solution. *Hydrometallurgy*, 183, 71-78. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.021>
- Sillitoe, R. H. (2010). Porphyry Copper Systems. *Economic Geology*, 105(1), 3-41. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.1.3>
- Tanda, B. C., Eksteen, J. J., Oraby, E. A., & O'Connor, G. M. (2019). The kinetics of chalcopyrite leaching in alkaline glycine/glycinate solutions. *Minerals Engineering*, 135, 118-128. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.02.035>
- Tian, Z., Li, H., Wei, Q., Qin, W., & Yang, C. (2021). Effects of redox potential on chalcopyrite leaching: An overview. *Minerals Engineering*, 172, 107135. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107135>
- Uhlig, H. H. (1979). Passivity in metals and alloys. *Corrosion Science*, 19(11), 777-791. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(79\)80104-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0010-938X(79)80104-3)
- U.S. Geological Survey (2022) Republic of Korea [Advance Release] (Report). 2017 - 2018 *Minerals Yearbook*, 10. <https://pubs.usgs.gov/myb/vol3/2017-18/myb3-2017-18-korea-south.pdf>
- U.S. Geological Survey (2023) Mineral commodity summaries 2023 (Report). *Mineral Commodity Summaries*, 210. <https://doi.org/10.3133/mcs2023>
- Vladimir, A. (2023). *Una mina de la empresa anglo canadiense Newmont-Goldcorp*. El País. Mazapil, Zacatecas, México. <https://elpais.com/mexico/2023-04-27/la-batalla-por-la-reforma-a-la-ley-minera-enfrenta-a-los-millonarios-de-mexico-con-el-gobierno-de-lopez-obrador.html>
- Whitehead, J. A., Zhang, J., Pereira, N., McCluskey, A., & Lawrance, G. A. (2007). Application of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores. *Hydrometallurgy*, 88(1), 109-120. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.03.009>
- Wu, J., Ahn, J., & Lee, J. (2021). Kinetic and Mechanism Studies Using Shrinking Core Model for Copper Leaching from Chalcopyrite in Methanesulfonic Acid with Hydrogen

---

Peroxide. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 42(1), 38-45.

<https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1795850>