NUEVAS ORIENTACIONES EN LA HIDROMETALURGIA DEL COBRE

Ing. César Sotillo

NUEVAS ORIENTACIONES EN LA HIDROMETALURGIA DEL COBRE

Por: Ing. César Sotillo

Revisión de los procesos Hidrometalúrgicos en uso; Nuevas posibilidades presentadas por algunos procesos de lixiviación, tanto en forma independiente como en combinaciones secuenciales. Consideraciones iniciales sobre la lixiviación bacteriana.

Es de conocimiento general que la ley promedio de los yacimientos de cobre decrece notablemente a medida que incrementa la demanda por el metal rojo pues nuestra moderna civilización extrae cada vez más cobre de la corteza terrestre. Se estima que durante la historia de la humanidad se ha consumido una cifra del orden de 200 millones de toneladas de cobre. Al comienzo se trató el cobre nativo y los minerales con leyes que fluctuaban entre 10 y 50 o/o; a medida que fueron agotándose los depósitos de alta ley y que fueron desarrollándose nuevas tecnologías para procesar los minerales de cobre de leyes en ese entonces marginales, el límite inferior de la ley tratable fue disminuyendo y así a comienzos de este siglo ya se había pasado la barrera del 2 o/o de cobre y después de la segunda Guerra Mundial, este límite crítico bajó a un rango de 1 a 0.5 o/o

Este continuo agotamiento de los más ricos depósitos así como la demanda cada día incrementada del cobre y sus aleaciones han actuado como incentivo para desarrollar nuevas tecnologías destinadas a incrementar la recuperación de los metales a partir de menas de baja ley.

De otro lado, la dación de leyes estrictas de control ambiental dictando normas para regular las emisiones de gases en las fundiciones ha tenido un impacto dramático en la industria metalúrgica de los no ferrosos, dando como resultado no solamente altos gastos de capital y de operación para la reducción de las emisiones de anhídrido sulfuroso de los procesos convencionales de fundición sino que también ha conducido a realizar un mayor esfuerzo de parte de muchas compañías para comercializar procesos hidrometalúrgicos. Los procesos hidrometalúrgicos evitan liberar a la atmósfera el anhídrido sulfuroso y reducen substancialmente la extracción del azufre tanto por la eliminación de su extracción de las piritas como por su parcial extracción en los minerales metálicos.

Para poder extraer el cobre de sus minerales, en la práctica puesta en uso hasta nuestros días, se ha

tomado en consideración la forma como se presenta el cobre en la naturaleza y de una manera general se han clasificado sus minerales en minerales oxidados y minerales sulfurados, comprendiendo los primeros tanto los óxidos de cobre como los sulfatos, carbonatos, oxicloruros y silicatos; mientras que los segundos se refieren a los sulfatos simples, dobles o complejos así como a las sulfosales de cobre que son generalmente sulfoarseniuros o sulfoantimoniuros. En tanto que los minerales oxidados pueden entregar el cobre que contienen haciéndolos disolver con un solvente apropiado, ácido sulfúrico, amoníaco, solución de cianuro, operación que se conoce como lixiviación, y posteriormente reduciendo el ión cúprico soluble a cobre metálico ya sea por precipitación galvánica con chatarra de cobre o por deposición electrolítica o por reducción con hidrógeno, los minerales sulfurados que son difíciles de disolver por estos medios precisan para liberar su cobre de procesos metalúrgicos que involucrean uso de combustible y elevación de temperatura llamándose a estos procesos pirometalúrgicos o de fundición y conversión. La diseminación de los minerales sulfurados en la matriz que rellena las vetas agrega una operación previa a la fundición de estos minerales sulfurados y que consiste en concentrar la especie mineral sulfurada eliminando material que incrementaría innecesariamente el costo de la fundición.

El proceso de fundición al descomponer la especie mineral sulfurada produce vapor de los compuestos oxidados que se obtienen, los cuales son gases o se han evaporizado a la temperatura de operación; tal es el caso de producción de anhídrido sulfuroso, SO_2, y los vapores de anhídridos arseniosos y de antimonio, As_2O_3 y Sb_2O_3 cuando se trata de sulfosales de cobre. La emisión de estos gases a la atmósfera crea un problema de polución ambiental en el aire cuyo control para defensa de la salud de la humanidad ha exigido las estrictas legislaciones sobre el medio ambiente, que hemos mencionado anteriormente.

No obstante, la mayoría del cobre recuperado hoy en día es obtenido por flotación seguida de la fundición y si bien se producen considerables tonelajes por operaciones de lixiviación, es muy raro que estos últimos procesos de realicen como alternativas económicas de la fundición. Mas bien la lixiviación se aplica a menas oxidadas de baja ley o minerales mixtos, oxidados mas sulfuros, que no son económicamente concentrados para la fundición, constituyendo así procesos complementarios de los pirometalúrgicos.

En un párrafo anterior he mencionado que la preocupación causada por el problema de control de la polución que se traduce en un problema económico que puede entorpecer la producción siguiendo los procesos clásicos ha conducido a incrementar el interés por los métodos que impiden la emisión de gases dañinos y la investigación se ha volcado a la búsqueda de los disolventes apropiados de los minerales sulfurados ya que son éstos los que producen en el procesamiento clásico los gases que intentamos eliminar. Se ha llegado así a los procesos de lixiviación de los metales básicos. En estos procesos, para hacer entrar en solución a los minerales sulfurados se precisa de un agente oxidante que cambie el número de oxidación de ión sulfuro y a veces del ión metálico, y de un solvente que cambie el estado de agregación del producto resultante de sólido a líquido. Atendiendo a la clase de agente oxidante empleado y al tipo de solvente utilizado se puede presentar la siguiente clasificación de los procesos:

Sistema de Lixiviación Oxidante

Agente Oxidante	Solvente
1. Oxígeno	Amoníaco
1. Ión Férrico - oxígeno -electrolítico	ión cloruro
2. Cloro	
1. Ión Férrico - Oxígeno	ión sulfato
2. Acido Sulfúrico - Oxígeno	
3. Acido nítrico	
4. Bacterias - oxígeno	
1. Oxígeno	ión cianuro.

Los oxidantes importantes son el oxígeno, el cloro, el ácido nítrico o las reacciones anódicas. En muchos casos, la oxidación es asistida ya sea por la reacción ferroso - férrica o por acción de la bacteria.

Los principales solventes son el amoníaco, el ión cloruro, el ión sulfato y en menor extensión el ión cianuro.

El método de eliminación del azufre depende de un conjunto de factores interrelacionados que incluyen el sistema de lixiviación escogido, las condiciones de reacción y el estado deseado de oxidación del azufre.

Se sabe que los procesos de lixiviación que usan el oxígeno como agente oxidante pueden rendir una variedad de compuestos de azufre incluyendo azufre elemental, thiosulfato, thionatos, sulfito, sulfato y si está presente el amoníaco, sulfamatos.

Por su mayor estabilidad y por convenir a su más fácil disolución debe tratar de maximizarse la producción del sulfato o en caso de no ser posible ésto, tratar de obtener azufre elemental. Es por consiguiente importante la selección cuidadosa de las condiciones de lixiviación. Aunque la física y la química de los procesos de lixiviación no han sido suficientemente comprendidos, como una regla general la formación del sulfato es favorecida por un máximo del agente oxidante, un pH mayor de 2.5 y en muchos ejemplos el uso de altas temperaturas. De otro lado, la formación de azufre elemental se favorece por un mínimo del oxidador, una alta concentración férrica o ácida, un pH de 2.5 y una temperatura en el rango de 100º a 120º C.

Hemos dicho que la formación del sulfato requiere grandes cantidades de oxidantes, (aproximadamente 2 Kgs. de oxígeno por Kg. azufre). Además por efecto de la oxidación se produce calor que es necesario extraer. Por último la producción del sulfato contribuye en etapa posterior a incrementar significativamente el residuo si es que se va a disponer como yeso el exceso de sulfato producido.

En la mayoría de las lixiviaciones oxidantes, se forman en sus primeras etapas compuestos de thiosulfatos que llegan a veces hasta el 15 o/o del azufre extraído. Para convertir el thiosulfato o sulfato se emplea generalmente reacciones de oxidación e hidrólisis.

Los procesos hidrometalúrgicos están siendo usados comercialmente para recuperar un amplio rango de metales incluyendo aluminio, cobalto, cobre, oro, molibdeno, níquel, plata, tungsteno y uranio. Sin embargo, solamente hay dos procesos comerciales que actualmente lixivian concentrados de sulfuros, y éstos son el Proceso de Sherritt Gordon aplicado al níquel y el Proceso Arbite de Anaconda para el cobre. Se han diseñado varios nuevos procesos para tratar concentrados de cobre y otros metales básicos que están en la etapa de construcción. Ejemplos de éstos son el Proceso Cyment con su planta demostrativa en la Mina Pima, Arizona y el Proceso CLEAR (Duval) en Esperanza, Arizona.

La lixiviación con ácido sulfúrico y oxígeno ha sido comercialmente empleada para tratar diferentes concentrados y en muchos casos ofrece condiciones económicamente favorables para la extracción de los metales. Bajo condiciones especiales se producen sulfatos de metal y azufre elemental. Mientras que la producción del azufre elemental es deseable, algo del azufre extraído puede pasar a sulfato o en algunos casos sulfato básico de fierro. Esto puede conducir a la necesidad de tener dos desfogues. A altas temperaturas el sulfato es la única forma de azufre extraído. Un proceso conocido como el Proceso Chemico de la Calera Mining Co. en la Refinería Garfield en Utah lixivia concentrados de arseniuros y arseniosulfuros de Co y Ni y es quizás el único ejemplo del empleo del sistema ácido sulfúrico - oxígeno como agente oxidante.

En adición a la lixiviación con el sistema ácido sulfúrico y oxígeno, se emplea el sistema ácido sulfúrico y clorato de sodio en la lixiviación de los minerales de uranio efectuada por la Kerr-Mc-Gee Nuclear Corp. en el área de los lagos Ambrosia; o bien el sistema ácido - sulfúrico y dióxido de manganeso que utiliza la compañía Anaconda para procesar 3000 toneladas por día en Grants, N.M., también de minerales de Uranio.

Aunque actualmente no está en operación ningún proceso de lixiviación comercial usando cloro como agente oxidante, este elemento bajo condiciones ácidas es un efectivo oxidante de varios minerales, entre los cuales puede mencionarse la chalcopirita. Los productos de reacción son cloruros metálicos y azufre elemental o sulfurato dependiendo de la concentración de cloro. Bajas concentraciones de cloro favorecen la formación de azufre elemental mientras que el sulfato se forma con altas concentraciones de cloro. Pueden formarse durante la lixiviación algunos compuestos de cloro y azufre que pueden crear problemas en el reciclado de los licores lixiviantes y que deben destruirse aún antes de descartar los licores lixiviantes agotados.

También se encuentra en etapa de laboratorio el uso del ácido nítrico como promotor de la oxidación de los sulfuros. La División de la Minería Me-

tálica del Departamento de Investigación de la Kennecott ha efectuado interesantes pruebas para desarrollar los parámetros del proceso de lixiviación con ácido nítrico probando un diagrama de flujo en escala de laboratorio a base de los resultados obtenidos. Más investigaciones se han efectuado para ver la acción del ácido nítrico en la chalcopirita considerando no solamente la extracción selectiva del cobre sino también la recuperación del azufre elemental.
Sintetizando las experiencias y resultados podemos decir que al ácido nítrico diluído puede atacar los sulfuros de acuerdo a la reacción.

$$3\,MeS + 2HNO_3 + 6\,H^+ \rightarrow 3Me^{2+} + 3S^o + 2NO + 4\,H_2O$$

pero en presencia de oxígeno y agua los gases nitrosos son reconvertidos en ácido nítrico según la reacción

$$2NO + 3/2\ O_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$$

de modo que la adición de estas dos reacciones muestra como efecto final

$$2MeS + 3/2\ O_2 + 6\,H^+ \rightarrow 3\,Me^{2+} + 3S^o + 3H_2O$$

El potencial de oxígeno puede controlarse por la acidez la concentración de iones nitratos y la temperatura. Con el objeto de limitar la solubilidad del ión férrico es importante que la reacción ocurra a un suficiente alto pH y que el potencial de oxidación y su capacidad sean bastantes altas como para convertir todo el fierro en ión férrico. Como la velocidad de reacción es relativamente baja a 90º C se prefiere trabajar en el intervalo 100 – 110º C, manteniendo una ligera sobrepresión de aproximadamente 5 atmósferas para acelerar la reacción.
La desventaja más grande que tiene este proceso es la poca experiencia que se tiene para manejar el ácido nítrico y la posible molestia que causen los iones nitratos en la recuperación de los metales.

En cambio en etapa de construcción se encuentran dos procesos de lixiviación que utilizan como agente oxidante al ión férrico. Este ión actúa sobre la chalcopirita entre otros minerales. El metal extraído entra en solución como sulfato o cloruro dependiendo del anión del sistema empleado y el azufre extraído lo es principalmente como azufre elemental. En los procesos Cymet y CLEAR la lixiviación de la chalcopirita se realiza usando el cloruro férrico. El azufre elemental se recupera del residuo de la lixiviación por diversos métodos tales como por ejemplo la aglomeración seguida por separación de fases a una temperatura apropiada o bien utilizando la flotación. El proceso está basado en la lixiviación de los concentrados de cobre con cloruro férrico a 105º C. El cloruro férrico convierte el cobre y el fierro de los minerales en cloruros cuprosos y cúprico y cloruro ferroso mientras que los iones sulfurosos se convierten en azufre elemental. Se asegura que en el Proceso Cyment no hay producción de sulfato debido a un potencial Redox favorable. En cambio en el proceso CLEAR (Duval Corp.) se produce algo de sulfato el cual aparentemente se descarta como jarosita.

Hemos también señalado la probabilidad de usar en las lixiviaciónes de los minerales sulfurados el sistema amoníaco y oxígeno. En el proceso de Sherrit Gordon para lixiviar concentrados de níquel conteniendo petlandita se usa este tipo de lixiviación en medio básico tratando la pulpa del concentrado en autoclave a una presión de 7 atmósferas y a una temperatura de 80º C. Este tipo de lixiviación se usa también en el Proceso Arbiter para concentrados de cobre conteniendo chalcopirita, chalcosita y covelita. Aunque el nivel de solubilización del azufre puede predecirse a partir del contenido y clase del mineral es preferible obtenerlo de las pruebas de laboratorio o de las plantas piloto. La distribución del azufre en las especies thiosulfato, trithionato y sulfamato depende de las concentraciones del ión amonio en el lixiviante, su temperatura, el tiempo de contacto y su mineralogía.

En el proceso Shewitt Gordon, los compuestos de azufre no saturado se eliminan por oxidación o desdoblamiento, llamado también "disproportionation". El azufre como sulfamato se convierte en sulfato por hidrólosis y todo el azufre se recupera como sulfato de amonio que se vende como fertilizante. En el Proceso Arbiter el azufre que no está como sulfato es convertido en sulfato por oxidación e hidrólisis. El sulfato de amonio generado en la planta de Montana es convertido en yeso que se desecha.

En las plantas de tratamiento de uranio de la United Nuclear - Homestake Partners en Grants, N. M. se emplea la lixiviación alcalina para oxidar el uranio tetravalente al estado hexavalente por medio de oxígeno disponible en el aire. Este uranio hexavalente entonces se disuelve en una solución alcalina a base de carbonato y bicarbonato de sodio para formar el ión complejo tricarbonato de uranio que es estable a un pH más bajo que 11.

Otro potencial proceso industrial de lixiviación usando la soda caústica, NaOH, como agente lixiviante ha sido sugerido para tratar las pirrotitas plumbozincíferas y cupríferas a una temperatura de 400º C. El sulfuro de fierro se transforma en óxido hidratado; los sulfuros de Plomo y Zinc se disuelven como plumbatos y zincatos, los sulfuros de cobre y níquel si los hubiere no son afectados. Las reacciones que se sugieren son:

$$FeS + 2\ NaOH \rightarrow Fe(OH)_2 + Na_2S$$
$$PbS + 4\ NaOH \rightarrow Na_2PbO_2 + Na_2S + 2H_2O$$
$$ZnS + 4\ NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + Na_2S + 2H_2O$$

el sulfuro de cobre puede recuperarse del residuo y como subproducto de la operación se obtiene sulfuro de sodio.

También en la lixiviación de concentrados de arsenico y sulfoarseniuros se ha investigado el uso de soda caústica y oxígeno del aire a presión de 8.4 atmósferas y temperatua de 115º C. El resultado de la puesta en solución es que el azufre da sulfato y que el arsénico da arseniato soluble. El arsénico puede recuperarse a partir de la solución bajo la forma de arseniato de calcio por acción del calor o bajo la forma de sulfuro de arsénico por acción del H_2S,

Como el tratamiento pirometalúrgico de los minerales de mercurio presenta el inconveniente de dar vapores muy nocivos, se ha investigado el uso de sulfuro de sodio y soda caústica para solubilizar los sulfuros. Es sabido que el sulfuro de sodio reacciona con el arsénico, antimonio, estaño y mercurio para dar las sales solubles del tipo

$$HgS + S^{2-} \rightarrow HgS^{2-}$$

para evitar la hidrólisis del Na_2S se agrega NaOH con lo que se detiene o invierte las reacciones hidrolíticas:

$$Na_2S + H_2O \rightarrow NaHS + NaOH$$
$$NaHS + H_2O \rightarrow H_2S + NaOH$$

Habitualmente se opera con una solución de Na_2S al 4 o/o y al 1 o/o de NaOH. Como inconvenientes del método se ha encontrado que el ión complejo $Hg\ S_2^{2-}$ es inestable y que el Na_2S disuelve los minerales silicatados de la ganga. No obstante, el mercurio no es afectado.

También aprovechando la potente acción disolvente del ácido hipocloroso y de los hipocloritos sobre el cinabrio, sulfuro de mercurio, y sobre el mercurio nativo se está investigando su uso para la lixiviación del mercurio. El cinabrio o el mercurio metálico por acción del ión hipoclorito se solubiliza de acuerdo a las siguientes reacciones:

$$HgS_{(s)} + 4\ ClO^- \rightarrow Hg\ Cl_{2(Aq)} + 2Cl^- + SO_4^{2-}$$

$$Hg + Cl^- + ClO^- + H_2O \rightarrow HgCl_{2(Aq)} + 2OH^-$$

Un descenso del pH debajo de 4 provoca la reacción entre los iones presentes en solución: $Cl^- + ClO^- + 2H^+ \rightarrow Cl_{2(g)} + H_2O$ un pH elevado conduce a la precipitación del óxido y oxicloruros de mercurio con lo que se produce una baja recuperación. Si se agrega NaCl para provocar la solubilización de los cloruros complejos de mercurio y se opera a un pH próximo a la neutralidad se evita estos inconvenientes. Luego puede recuperarse el mercurio por cementación sobre cobre, zinc, aluminio o fierro o por absorción sobre carbono o por precipitación del óxido de mercurio o por electrolisis.

Otra experiencia interesante usando en forma secuencial dos procesos de lixiviación se está investigando sobre un concentrado argentífero de tetrahedrita y pirita.

El tratamiento puede realizarse en tres etapas: a) Jna lixiviación con sulfuro de sodio caliente que provoca la solubilización del antimonio bajo la forma de antemonito y de antimoniato sódico, pudiendo luego el antimonio recuperarse por electrolisis. b) el residuo que en este caso específico contiene 30 o/o de cobre y 45.4 Kg. de plata por tonelada o se libera a la fundición o bien se somete a una lixiviación con cianuro variando las canti-

dades de éste según se busque la disolución del cobre o de la plata. El tratamiento por consiguiente se efectuará en dos etapas. La disolución del cobre es efectuado con licores que contienen 65 g/1 que corresponden a un consumo de 1250 Kg. de NaCN/tonelada y como la presión de oxígeno tiene poco efecto sobre los tiempos de disolución, el resíduo puede tratarse en ausencia del aire. Las reacciones que se supone que ocurren, son:

$$Cu_2S + 6NaCN \rightarrow 2Na_2Cu(CN)_3 + Na_2S$$

$$2CuS + 8\,NaCN \rightarrow 2Na_2Cu(CN)_3 + 2Na_2S + (CN)_2$$

El residuo de esta lixiviación tiene un contenido en plata de 85 Kg. por tonelada.

El licor obtenido al filtrar el residuo es tratado con Na_2S y H_2SO_4 para regenerar el cianuro, reprecipitando el Cu_2S según la ecuación:

$$2\,Na_2Cu\,(CN)_3 + Na_2S + 3H_2SO_4 \rightarrow Cu_2S + 6HCN + 3Na_2SO_4$$

Se neutraliza el ácido de esta disolución agregando al licor NaOH y H_2O con lo que la solución vuelve al circuito en parte y pasa a lixiviar la plata en etapa posterior.

De estas operaciones se recuperan 625 Kg. de Na CN/tonelada a los cuales se añaden 1250 Kg. de NaCN/tonelada para proceder a tratar el resíduo que contiene la plata.

Una interesante investigación que combina los procesos de segregación y lixiviación se realiza en las menas de cobre de Ukapuringa. El concentrado de flotación del proceso normal de segregación es lixiviado con una solución de ácido sulfúrico y acetonitrilo. En presencia del acetonitrilo, se estabiliza el ión cuproso y el ión cúprico actúa como un agente oxidante con el resultado que el cobre metálico es disuelto y el ión cúprico es reducido al estado cuproso. El cobre puro puede recuperarse de la solución ya sea por electrolisis o causando el desdoblamiento (desproportionation) de la solución cuprosa en cobre elemental y iones cúpricos mediante la destilación del acetonitrilo. Aparentemente, este proceso tiene aplicación potencial al cobre níquel y plata.

Es interesante anotar que todas las investigaciones hidrometalúrgicas no han estado confinadas al tratamiento de menas y concentrados. Las investigaciones también han sido conducidas a la disolución del metal en el reciclado de la chatarra de metal y aleaciones, siendo digno de mencionar el estudio hecho por el Instituto Metalúrgico de Johannesburg, Sud Africa, sobre una investigación electroquímica de la disolución de cobre, níquel y aleaciones de cobre-níquel en soluciones de carbonato de amonio. La lixiviación de materiales que contienen metales usando el sistema NH_3–CO_2 –H_2) en el medio ambiente o bajo presión tiene mucho años de aplicación en la recuperación del cobre, el níquel y el cobalto, tanto de sus menas oxidadas como de sus sulfuradas. Igualmente, se usan soluciones de carbonato de amonio para extraer los metales de solventes orgánicos o resinas iónicas, investigándose la reducción de los metales disueltos en este sistema NH_3-CO_2 -H_2O para obtener polvo de metal con ciertas propiedades físicas. Desde 1052 se opera comercialmente la reducción del cobre del sistema cobre-carbonato de amonio. Se dice que el cobre nativo es casi insoluble en carbonato de amonio en ausencia de un agente oxidante y aunque en 1937 G. Geneslay informó que la acción del carbonato de amonio sobre el cobre metálico era fuerte en medio húmedo y en medio seco sus pruebas no excluían la presencia del aire. Sus experimentos indicaron que tanto en medio húmedo como en medio seco se forma un compuesto inestable que parece ser una carboxy-diamina la que por descomposición produce malaquita en presencia de agua. En atmósfera seca, la carboxydiamina se descompone primero en otro compuesto inestable y no identificado de color verde antes de cambiar a malaquita. En 1966, Staker en sus investigaciones llevadas a cabo para mejorar la lixiviación de chatarra de cobre, observó que cuando el cobre metálico es lixiviado con una solución de carbonato de amonio y amoníaco, el ión tetramino cúprico reacciona con el cobre metálico en presencia de un exceso de amoníaco y forma así el ión diamino cuproso:

$$Cu^0 + Cu\,(NH_3)_4^{2+} \rightarrow 2Cu(NH_3)_2^{+}$$

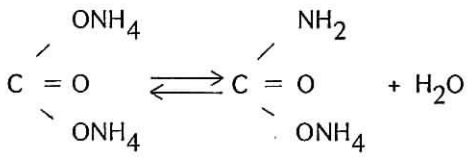
el que es entonces oxidado por el oxígeno del aire regresando nuevamente al complejo cúprico para continuar la reacción de disolución del cobre metálico:

$$2Cu(NH_3)_2^{+} + (NH_4)_2\ CO_3 + 2NH_4\ OH +$$

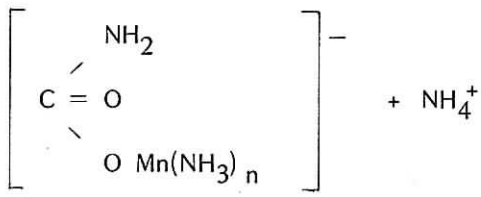
$$\frac{1}{2}\ O_2\ 2Cu(NH_3)_4^{2+} + CO_3^{2-} + 3H_2O$$

se necesita pues para iniciar la disolución, la presencia de ión complejo cúprico el que puede formarse con sales de cobre añadidas. La velocidad de disolución del cobre metálico alcanza un máximo cuando la concentración de ión cúprico en la solución lixiviante es de 10 a 30 gramos por litro. En todo caso para obtener una razonable disolución del cobre metálico, la concentración del ión cúprico debe ser mayor de 5 gramos por litro.

Es interesante anotar el hecho descubierto por R.S. Dean en 1952 al estudiar el sistema $Mn(OH)_2$ $-NH_4OH$ $-H_2CO_3$ que fue el punto de partida de los procesos comerciales de lixiviación de materiales que llevan manganeso. Descubrió un grupo diferente radicalmente de complejos de manganeso y amoníaco en el sistema mencionado existente en el intervalo de pH de 8.5 a 10.5 en ciertos rangos de concentración de los tres componentes del sistema. Era posible formar el complejo carbamato soluble incrementando la concentración de amoníaco en solución lo que hace virar las condiciones de equilibrio hacia el incremento de iones carbamato y decrecimiento de los iones carbonato:



se forma entonces el ión complejo anión carbamato de manganeso:



el que por calentamiento o dilución vira su composición hacia el carbonato que por saturación precipita al carbonato manganeso. Los límites prácticos entre los cuales se forma el complejo van de 100 gramos por litro a 500 gramos por litro de los tres componentes $Mn(OH)_2$, NH_4OH, H_2CO_3. La concentración de amoníaco sería del orden de 40 o/o del total, mientras que la concentración de manganeso expresada como hidróxido de manganeso debería exceder 5 gramos por litro.

Volviendo al tema de investigaciónes hidrometalúrgicas sobre materiales distintos de menas y concentrada, es digno de mencionar el proceso que se sigue en Falconbridge Nakkaelverk A/S para tratar matas de níquel - cobre con alto contenido de metales preciosos. En esencia se trata secuencialmente las matas con HCl y cloro produciéndose al final un concentrado de metales preciosos con un volumen no mayor del 1 o/o de la mata original. La recuperación del níquel, el cobre y los concentrados de metales preciosos que esta empresa obtiene de las matas provenientes de Sud Africa involucra los siguientes procesos: La lixiviación del níquel en solución fuertemente clorhídrica; posterior lixiviación oxidante con cloro del sulfuro de cobre, no disuelto en la anterior lixiviación, a un potencial redox preseleccionado para disolver el cobre; separación por filtración del residuo de la lixiviación con cloro; precipitación del cobre como sulfuro de cobre en el filtrado y su separación por filtración para procesarlo posteriormente, tratamiento del segundo filtrado para recuperar el níquel como NIQUEL 98; lixiviación del azufre elemental que lleva el residuo de la primera filtración solubilizándolo mediante el tetracloroetileno y filtrando para dejar un residuo de metales preciosos; recuperación del azufre con regeneración del tetracloroetileno; tratamiento del residuo de metales preciosos con el objeto de elevar su ley mediante un tostado sulfatante seguido de una lixiviación con ácido sulfúrico diluído. El proceso trata regularmente cerca de 20 toneladas por día de mata conteniendo un total de metales preciosos del orden de 1250 ppm. obteniendo concentrados con un total de contenido de metales preciosos del orden de 45 o/o. Lo novedoso de este complejo de procesamientos es el uso de conjuntos de controles del mantenimiento del potencial redox dentro del intervalo preseleccionado en el cual se produce un mínimo de disolución de los metales preciosos con un máximo de extracción del cobre. Estos controles trabajan en combinación con una computa-

dora y es digno de destacarse que tanto el moderno instrumental como el tipo de control de proceso automatizado han hecho posible la aplicación de los principios de procesos metalúrgicos nuevos que de lo contrario, no serían utilizados en propósitos tan delicados como el de la recuperación de los metales preciosos.

Finalmente desde hace una veintena de años, se está investigando el uso de microorganismos para acelerar los procesos de lixiviación de los sulfuros. Se ha llegado a establecer que las bacterias juegan un rol preponderante en la solubilización de los sulfuros. La lixiviación de los minerales sulfurados por acción de los micro-organismos puede llevarse a cabo por el mecanismo de interacción directa entre las enzimas generadas por los micro-organismos y los reactantes, actuando las enzimas como catalizadores de las reacciones; o bien la transformación de los minerales puede realizarse por el mecanismo de interacción de ellos con los productos metabólicos; o también la lixiviación puede realizarse por el mecanismo de absorción de la materia mineral en la superficie de la cápsula que encierran a ciertas células. Cualquiera que sea el mecanismo que solubiliza a la materia mineral por acción de la bacteria, se verifica en el proceso una reacción de oxidación y reducción lo que induce a clasificar a la bacteria que realiza tal proceso como bacteria aeróbica, es decir, con capacidad de oxidar los sulfuros de los metales pasándolos a sulfatos solubles necesitando para ello la presencia de oxígeno libre. De otro lado, se precisa que las bacterias que sean utilizables en la hidrometalurgia deban obtener el sustento para sus ciclos energéticos y vital de los materiales inorgánicos que los roden y que les sirva de sustrato; este tipo de bacterias se denominan autótrofas. Por consiguiente, la investigación que se lleva a cabo actualmente usa bacterias autótrofas aeróbicas de las cuales son las más estudiadas, los thiobacillus - ferroxidans y thiobacillus - thioxidans.

Para llevar a cabo su actividad vital, la bacteria trata de buscar en el medio ambiente que la rodea, sus requerimientos básicos formados por el carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, fósforo, potasio, sodio, azufre, magnesio, calcio, fierro, zinc, manganeso en mayor o menor proporción los que obtiene en base al sustrato. Las bacterias autótrofas aeróbicas son quimosintéticas, es decir, oxidan minerales para obtener la energía y el poder reductor que requieren para asimilar el carbono y sus nutrientes y utilizarlos para producir adenosinadifosfato, ADP, o trifosfato, ATP, proteínas, etc. y constituir así su sistema enzimático, su nutrición, respiración, reproducción, movimiento, etc. es decir, su actividad vital.

Como resultado de los numerosos trabajos de investigación se ha llegado al convencimiento de que se puede recurrir a los micro-organismos para acelerar los procesos de lixiviación de los sulfuros y pueden llegar a constituir un agente en los procesos hidrometalúrgicos de tratamiento de las menas.

En resumen, la lixiviación de los sulfuros puede concebirse por la acción de las bacterias autótrofas que oxidan los minerales por acción de sus enzimas; por la acción oxidante del sulfato férrico obtenido como producto de la acción oxidante de las bacterias sobre el sulfato ferroso obtenido del proceso anterior o adicionado al sistema; o por la acción combinada de especies de bacterias que pueden actuar sobre el substrato original o sobre los productos de las biotransformaciones, dando como resultado la transformación de los sulfuros metálicos en sustancias lixiviables.

Se han postulado varios mecanismos de puesta en solución de los sulfuros de los metales pesados, de acuerdo a la estructura cristalina de ellos, a su potencial electromotriz y al comportamiento de los productos de la reacción en el medio ambiente en el que los produce la lixiviación.

Las condiciones ambientales en las cuales se debe realizar la operación deben ser tales que permitan exaltar el desarrollo de los microorganismos utilizados suministrándoles sus requerimientos básicos y manteniendo condiciones óptimas de temperatura y de acidez. Se ha considerado un conjunto de parámetros que condicionan la aplicabilidad de esta tecnología en el mineral a tratarse y se ha llegado a la conclusión de necesitar experimentar para cada caso específico y así de acuerdo a la respuesta de la acción bacteriana considerar su aplicabilidad en el diseño de un proceso de esta naturaleza.

Este proceso se encuentra en etapa de experimentación en los botaderos de minerales submargi-

nales en Rum Jungle, Australia, en Butte, Montana y en Cananea, Sonora, México. Los botaderos han sido construídos de manera que puedan ser lixiviados en tales condiciones ambientales que se vea favorecida la actividad bacterial. Todavía no tenemos una evaluación final de resultados por tratarse de pruebas de lixiviación de períodos dilatados de tiempo. No obstante, la información a la fecha en uno de estos experimentos donde se está comparando dos botaderos con uno que funciona como control siendo lixiviado con licor de descarte con alto contenido de fierro proveniente de la planta de precipitación, indica que es mayor la velocidad de lixiviación en los botaderos que hacen uso de las bacterias. En general, todavía no se dispone de resultados operacionales.