



# Obtención de cobre metálico a partir de la lixiviación de jales mineros originarios del estado de Zacatecas

## Obtaining metallic copper from the leaching of mining tailings originating in the state of Zacatecas

A. Ruiz-Sánchez <sup>a,b,\*</sup>, J. C. Juárez-Tapia <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca de Soto, Hidalgo C.P 42184, México.

<sup>b</sup>Tecnológico Nacional de México. Instituto Tecnológico de Boca del Río. México. Carretera Veracruz-Córdoba Km 12. C.P 94290. Boca del Río, Ver.

### Resumen

En la presente investigación se llevó a cabo un análisis sobre la disolución de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) presentes en una muestra de jales mineros proveniente de Sombrerete Zacatecas, usando extracciones secuenciales y soluciones químicas específicas de reactividad creciente para determinar la distribución total del contenido metálico disuelto en cada una de ellas y así identificar al menos un elemento de interés económico factible de recuperarse. A partir de este análisis se encontró que el cobre presente en los jales mineros fue factible de recuperarse en forma metálica a través de un proceso metalúrgico cuya etapa de lixiviación (0.2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y una densidad de pulpa de 300 g/L) permitió obtener un licor con 1226 ppm de cobre disuelto, el cual se concentró a 9200 mg Cu/L mediante la extracción por solventes en una sola etapa. Finalmente, en la etapa de electrólisis se recuperó el 60% de cobre en forma metálica.

**Palabras Clave:** Jales mineros, lixiviación de cobre, ácido sulfúrico.

### Abstract

In the present investigation, an analysis was carried out on the dissolution of toxic hazardous elements (PTEs) present in a sample of mining tailings from Sombrerete Zacatecas, using sequential extractions and specific chemical solutions with increasing reactivity strength with the objective of determining the total distribution of the metallic content dissolved in each of them and thus identify at least one element of economic interest that can be recovered. From this analysis it was found that the copper present in the mine tailings was feasible to recover in metallic form through a metallurgical process whose leaching stage (0.2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and a pulp density of 300 g/L) allowed obtaining a liquor with 1226 ppm of dissolved copper, which was concentrated to 9200 mg Cu/L by solvent extraction in a single stage. Finally, in the electrolysis stage, 60% of copper was recovered in metallic form.

**Keywords:** Tailings mining, copper leaching, sulfuric acid.

## 1. Introducción

La minería es una de las principales actividades que impulsa la economía de México aportando alrededor de 8 mil millones de pesos al Producto Interno Bruto (Banxico, 2022). No obstante, esta actividad es la responsable de generar residuos tales como agua de mina, residuo de roca y jales mineros (Araya et al., 2020, 2021). Los jales mineros corresponden a los residuos sólidos resultantes en los procesos metalúrgicos después de haber recuperado los valores de interés comercial tales como Cu, Pb, Zn, Ag y Au. De acuerdo con Araya et al. (2020, 2021) a nivel mundial la industria minera genera alrededor de 10 billones de toneladas de jales

mineros por año, con la tendencia a duplicar esta cantidad en el año 2035.

En México los jales mineros tienen su origen en la actividad minera desarrollada hace más de 450 años, principalmente en los estados de Chihuahua, Jalisco, Michoacán, Zacatecas, Durango, Sonora, Coahuila, Guanajuato, San Luis Potosí, Hidalgo, Sinaloa, Colima y Guerrero. La mayoría de los jales mineros localizados en el norte de México proceden de los procesos de cianuración y el amalgamiento utilizados para la recuperación de oro y plata (Muñoz, 1986).

La actividad minera desarrollada en los estados antes mencionados ha generado millones de toneladas de jales mineros, los cuales hoy en día se encuentran abandonados a

\*Autor para la correspondencia: [angel.rs@bdelrio.tecnm.mx](mailto:angel.rs@bdelrio.tecnm.mx)

**Correo electrónico:** [angel.rs@bdelrio.tecnm.mx](mailto:angel.rs@bdelrio.tecnm.mx) (Ángel Ruiz-Sánchez), [jcjuarez@uaeh.edu.mx](mailto:jcjuarez@uaeh.edu.mx) (Julio César Juárez Tapia)

cielo abierto tal y como sucede para los jales mineros localizados en los estados de Hidalgo (100 millones de toneladas) y Guanajuato (40.3 millones de toneladas) (Hernández Mendiola et al., 2016; Flores de la Torre et al., 2018; Armienta et al., 2015).

Algunas investigaciones han confirmado que los jales mineros contienen EPTs tales como Cr, Pb, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Fe, Al, Se, Te, Mo y Hg, en niveles de concentración superior a los límites establecidos en la norma NOM-141-SEMARNAT-1993. Así, por ejemplo, los jales mineros provenientes de los estados de Zacatecas y Guerrero contienen alrededor de  $8466 \pm 116$  mg de Pb/kg y  $12475 \pm 324$  mg de Zn/kg (Flores de la Torre et al., 2018); y 10.844 mg/kg As, 4781 mg/kg Pb, 3048 mg/kg Zn, 2430 mg/kg Cu, 716 mg/kg Mn y 46 mg/kg Cr, respectivamente (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 2006; Gómez-Bernal et al., 2017).

El desarrollo de abundante vegetación en la mayoría de los depósitos de jales mineros sugiere alta estabilidad química de los EPTs, principalmente porque la vegetación en el sitio de depósito ha establecido algunos mecanismos para extraer, acumular, excluir, inmovilizar, y tolerar altas concentraciones de metales (Shu et al., 2004); sin embargo, el principal problema asociado a los jales mineros es la generación de drenaje ácido de mina (DAM) producido por la oxidación de los minerales tipo sulfuro presentes en este tipo de residuos. Tal oxidación es promovida principalmente por la actividad microbiana (*Thiobacillus ferrooxidans*), humedad y oxígeno (Nwaila et al; 2021a y b).

Para jales mineros generadores de DAM la atenuación de dicho ácido en el lugar de depósito es posible gracias al contenido de silicatos, hidróxidos y carbonatos (Remon et al., 2005; Hernández-Mendiola et al., 2016; Gómez-Bernal et al., 2017; Salas-Luévano., 2017; Flores de la Torre et al., 2018). Por tal motivo, en los jales mineros es muy importante evaluar el balance ácido-base a partir del potencial de acidez (PA) y potencial de neutralización (PN), así como realizar un estudio granulométrico con su correspondiente concentración de EPTs. Además, de una cuidadosa cuantificación y caracterización de los sulfuros.

Con base en el párrafo antes mencionado, es importante destacar que, Ruiz-Sánchez et al., (2022) llevaron a cabo un estudio del potencial generador de DAM para una muestra de jales mineros provenientes de la ciudad de Sombrerete en el estado de Zacatecas. Los resultados de dicha investigación demostraron a través de imágenes de microscopía electrónica que la pirita se encuentra ocluida en las fases de silicatos y cuarzo, por lo que a pesar de que la relación  $PN/PA=0.24$  sugiera la generación de DAM y como consecuencia, un alto riesgo de disolución de EPTs; en realidad la cantidad casi nula de pirita libre sugiere que la oxidación de la pirita se producirá de manera lenta debido a que los silicatos son consumidores de ácidos, aunado a la dificultad que tendrá el oxígeno para difundir a través de los silicatos para llegar a la pirita. En la misma investigación se encontró que aproximadamente el 20% de la concentración total de cada metal está distribuido en las partículas gruesas (177-425  $\mu\text{m}$ ). En ese sentido, el 80 % del contenido metálico se distribuye en partículas menores a 177  $\mu\text{m}$ , abriendo de esta manera, la posibilidad de aprovechar este tipo de residuos para un proceso hidrometalúrgico y recuperar Cu, Pb o Zn, con la ventaja de economizar en los costos

asociados a la molienda puesto que no sería necesario disminuir el tamaño de partícula.

Por lo antes expuesto, la presente investigación desarrolla un análisis sobre la disolución de EPTs usando para ello la extracción secuencial de metales, en donde los jales mineros se ponen en contacto con soluciones químicas apropiadas cuya fuerza de reactividad aumenta. La extracción secuencial ayudará a identificar el metal más favorable de ser recuperado a través de un proceso metalúrgico de lixiviación, extracción por solventes y electrólisis, operando a presión y temperatura moderadas (Ciudad de México, 20°C y 79 kPa), así como la determinación del grado de agresividad química que debe tener la solución de lixiviación para realizar con éxito esta primera etapa.

## 2. Desarrollo experimental

El total de la muestra de jales mineros se separó por tamaño de partícula usando tamices con número 40, 80, 100, 150, 200 y 300, respectivamente. De las fracciones obtenidas se tomaron aproximadamente 0.2 gramos para realizar la digestión ácida con agua regia (75% HCl y 25% HNO<sub>3</sub>). Los licores obtenidos en las digestiones se analizaron mediante Espectrometría de Absorción Atómica (AAS, Varian SpectrAA220fs) o Espectrometría de Emisión Atómica acoplada a Plasma generado por microondas (MP-AES, Agilent 4210). Para el análisis químico por AAS y MP-AES se construyeron curvas de calibración a partir de soluciones de referencia preparadas con soluciones patrones de concentración 1000 mg/L según el elemento a analizar. Para garantizar el análisis químico se establecieron curvas de calibración cuidando en todo momento que la concentración máxima (obtenida si el elemento a analizar se lixiviera por completo) esperada se encuentre en la zona intermedia de la curva de calibración. Es importante mencionar que MP-AES es una técnica que se utilizó únicamente en aquellas cuando la concentración para el elemento de interés estuvo por debajo de la concentración permitida por AAS, así como para disminuir interferencias en la medición causadas por otros iones presentes en la solución de análisis.

Los análisis por Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica se llevaron a cabo usando un difractómetro D8 Advance en el intervalo 4°-90° para el ángulo 2 $\theta$ , a una velocidad de 8°/min; y un Microscopio electrónico (SEM) XL30 Phillips acoplado a un sistema de microanálisis con espectroscopia de Rayos X de energía dispersa (EDS). La identificación de las fases mineralógicas se llevó a cabo usando el software Diffrac Eva 5.0, el cual también facilitó la realización de un análisis semicuantitativo basado en los índices de intensidad de referencia (RIR). Más detalles sobre la caracterización, análisis químico y balance ácido-base para la muestra de jales mineros, se pueden consultar en la investigación de Ruiz-Sánchez et al. (2022).

### 2.1 Extracción secuencial

Las extracciones secuenciales o procedimientos de extracción secuencial se utilizan para estudiar la especiación de elementos en suelos, sedimentos y desechos mineros (Tessier et al., 1979; Dold y Fonbotéc, 2001, 2002). El método

consiste en poner el material sólido en contacto con una serie de soluciones químicas apropiadas de agresividad creciente (fuerza de reactividad, Tabla A1 en el apéndice A) que representan las posibles condiciones ambientales en el sitio de depósito de los jales mineros, y tiene como finalidad simular la liberación (disolución) de metales, por ejemplos los EPTs. El contacto entre el sólido y las soluciones químicas se realiza de manera secuencial, es decir, se comienza con una cantidad fija de sólido en la etapa 1, por lo que, el sólido sin disolver en la primera etapa pasa a formar parte de la siguiente etapa; y así sucesivamente.

La extracción secuencial se llevó a cabo de acuerdo con la metodología de Parviainen (2009), partiendo de una cantidad inicial de 20 gramos de jales mineros, agregando en dicha metodología una sexta etapa que consiste en la digestión ácida con agua regia de los residuos sólidos de la etapa 5. En cada una de las etapas se realizó una cuidadosa filtración para evitar la pérdida de residuos sólidos no disueltos. Los licores de cada etapa de extracción secuencial se analizaron para cuantificar las concentraciones de Fe, Cu, Pb, Zn, As y Ca.

## 2.2 Proceso hidrometalúrgico

En el proceso hidrometalúrgico para la recuperación de cobre metálico se utilizaron los siguientes reactivos: peróxido de hidrógeno (34% p/v, J.T Baker), etilenglicol puro (17.88M, J.T Baker), ácido sulfúrico (98% de pureza, J.T Baker), ácido etilendiaminotetracético sal disódica dihidrato (EDTA) (99.9% de pureza, J.T Baker), agua desionizada Millipore prepara en un sistema Milli-Q (con una conductividad de 18 MΩ.cm a 25°C) y una solución de solvente de extracción Acorga M5774 (5-Nonil-2-hidroxi-benzaldoxima, CYTEC) al 10% en volumen preparada con keroseno.

### 2.2.1 Lixiviación de cobre

Las pruebas de lixiviación se llevaron a cabo en un reactor cilíndrico de acero inoxidable de 0.3 L de capacidad y 4 deflectores verticales. El reactor se acopló a un sistema de control de temperatura que consta de un baño recirculador (Haake DC10) con agua de enfriamiento, un serpentín de acero inoxidable y un sistema de agitación mecánica acoplado con agitador tipo turbina tipo Rushton que gira a una velocidad de 400 rpm. Cada una de las pruebas de lixiviación se llevaron a cabo a condiciones de temperatura y presión atmosférica (20°C y 79 kPa) de la Ciudad de México. Los experimentos de lixiviación se estudiaron por un periodo de seis horas, utilizando para ello 200mL de cada una de las soluciones de lixiviación que se muestran en la Tabla 1 y una densidad de pulpa de 100 g/L. Durante el progreso de la lixiviación se tomaron alícuotas de cinco mililitros cada 30 minutos. Las alícuotas se filtraron cuidadosamente y del filtrado se tomó un mililitro, el cual se diluyó en una proporción volumétrica 1:10 con agua desionizada antes de cuantificar el Fe, Cu, Pb, Zn, As y Ca disuelto.

Tabla 1. Soluciones de lixiviación para la disolución de cobre en el jale minero.

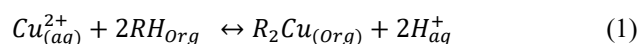
Solución de lixiviación	Identificación
-------------------------	----------------

0.2M $H_2SO_4$ .	LS1
0.007M $H_2SO_4$ , 1M $H_2O_2$ y 0.2 M EDTA	LS2
0.007 M $H_2SO_4$ y 1 M $H_2O_2$ .	LS3

El porcentaje de lixiviación de cobre se determinó a partir de la relación del contenido (en mg) de metal en el licor de lixiviación y la cantidad inicial de cobre en el jale minero. Además, se realizaron pruebas de lixiviación con mayor densidad de pulpa (200 y 300 g/L) para tratar de establecer un proceso hacia una escala industrial.

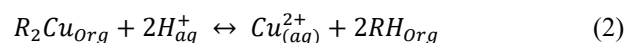
### 2.2.2 Purificación del cobre disuelto mediante extracción por solventes

El licor de lixiviación obtenido en el punto 2.2.1 (fase acuosa A con  $Cu^{2+}_{(aq)}$ ) se puso en contacto con solución orgánica (Fase O) preparada al 10% volumen de extractante Acorga 5774 y 90% de keroseno, con la finalidad de enriquecer el cobre en forma de  $R_2Cu$  (org) como lo sugiere la reacción 1.



Para la extracción de cobre a la forma  $R_2Cu$  (org) se pusieron en contacto diferentes relaciones de O/A manteniendo un volumen total constante de O (mL) + A (mL) igual a 15mL y un valor de pH=2 para la fase A. El cobre remanente en la fase acuosa A se determinó mediante AAS y el porcentaje de cobre en la fase orgánica se estimó a partir de un balance de cobre disuelto utilizando las concentraciones residual e inicial de cobre en la fase acuosa, respectivamente.

Una vez establecida la relación de O/A que favorece la mayor extracción de cobre, se procedió a la etapa de despojo de dicho metal, poniendo en contacto el cobre en forma  $R_2Cu$  (org) con una solución de ácido sulfúrico ( $2H^+$  en la reacción 2).



El porcentaje del cobre despojado desde la fase orgánica se determinó a partir de un balance entre el contenido total inicial de cobre en la fase orgánica y la concentración correspondiente de cobre en la fase acuosa.

### 2.2.3 Electrodeposición de cobre

La electrodeposición de cobre se llevó a cabo a partir de la solución acuosa rica en cobre obtenida en el punto 2.2.2. Para ello se instaló una celda de electrodeposición que consiste en una fuente de poder, un ánodo de grafito y un cátodo de acero inoxidable con área de contacto igual a 21.12 cm<sup>2</sup>. En la celda electrolítica cuyo volumen es 250 mL, se colocaron 200 mL de la solución rica en cobre. Los dos electrodos se conectaron a la fuente de poder (Triple Output programable DC power supply) desde la cual se aplicó una corriente de 0.3 A por un tiempo de 6 horas. Durante la electrólisis se tomaron muestras de 1 mL cada 15 minutos, las cuales se diluyeron con agua desionizada antes de cuantificar el cobre.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1 Disolución de metales en la extracción secuencial

La Figura 1 muestra los porcentajes de metal disuelto en cada una de las etapas correspondientes a la extracción secuencial. En la etapa 1 los porcentajes de disolución para Cu, Fe, Pb, Ca y Zn fueron menores a 0.05%. El licor de la etapa 1 con 500 mg/L de calcio disuelto se puso en contacto con una solución de cloruro de bario. La nula formación de sulfato de bario indicó que el calcio disuelto no proviene de una fase de sulfato como lo indica la Tabla A1 en el apéndice A, sino más bien demuestra que probablemente el calcio es aportado por una fase tipo carbonato ( $\text{CaCO}_3$ ) como lo confirma el difractograma de la Figura A3 del apéndice A.

En la etapa 2 se disolvieron 18% de cobre, 2,5% de plomo, 12,5% de calcio y 8% de zinc. La adición de cloruro de bario a una muestra del licor proveniente de esta etapa también dio negativo a la formación de sulfato de bario, lo que indica que el cobre, plomo, calcio y zinc disueltos en esta etapa probablemente se encuentran en forma de carbonatos.

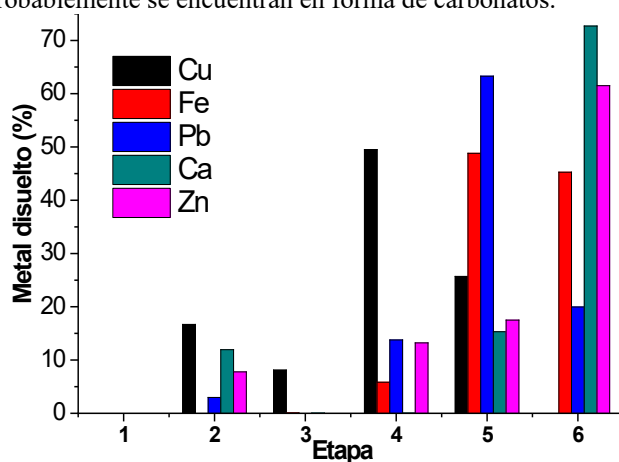


Figura 1. Extracción secuencial del jale minero.

En la etapa 3 únicamente se disolvió el 7% del cobre total y 0,1% de zinc, mientras que en la etapa 4, donde se utilizó la misma solución que en la etapa 3 pero a mayor temperatura, se disolvieron 48% de cobre, 5% de hierro, 12% de plomo y 12% de zinc, respectivamente. En cambio, en la etapa 5 se lixivió 25% de Cu, 50% de Fe, 65% de Pb, 15% de Ca y 18% Zn, probablemente en forma de sulfuros como lo sugiere la Tabla A1 en el apéndice A. Finalmente, en la etapa 6, correspondiente a la digestión con agua regia en su punto de ebullición, se lixiviaran 45% Fe, 19% Pb, 72% Ca y 61% Zn.

Es importante mencionar que las condiciones experimentales de la etapa 6 son químicamente más agresivas con respecto a la etapa 5, por lo tanto, el espacio hueco en los análisis EDS (Figura 2, spectrum 6) puede asociarse al espacio que dejó la disolución de la pirita inicialmente ocluida. Por tal motivo, en la Figura 3 se puede observar que el ataque químico a este tipo de fases mineralógicas se logra con soluciones químicas cuya agresividad química es superior a las indicadas en la etapa 4 que se indica en la Tabla A1 del apéndice A. Por lo tanto, a partir de las Figuras 2 y 3 se puede sugerir que los metales lixiviados en la etapa 6 corresponden a los silicatos de hibschita ferritina, andradita y microclina (ver el difractograma de la Figura A1 en el apéndice A).

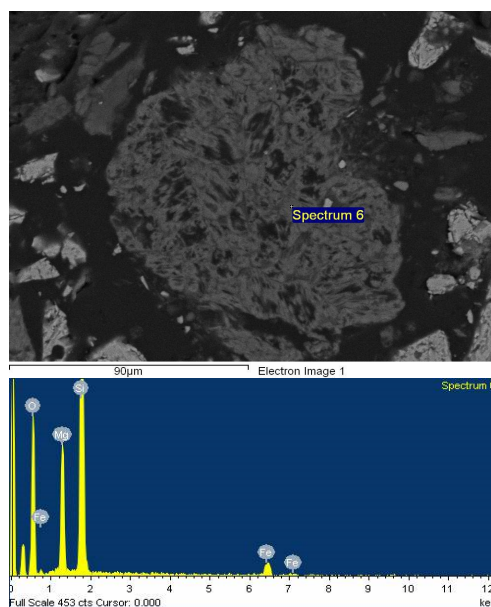


Figura 2. Micrografías correspondientes a l residuo de la etapa 5 de la extracción secuencial

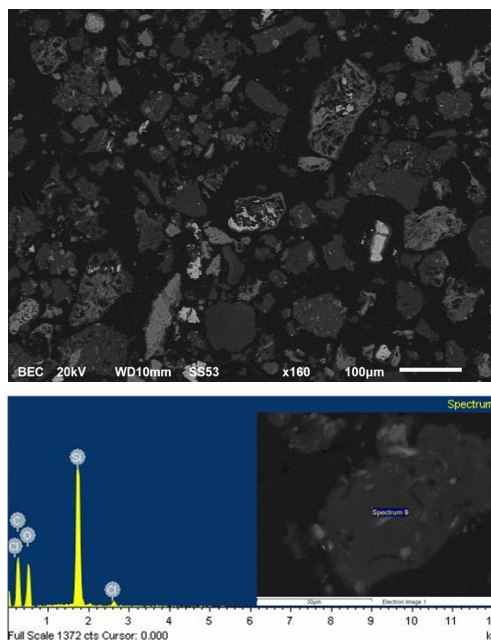


Figura 3. Micrografías correspondientes a l residuo de la etapa 6 de la extracción secuencial

Los resultados de las extracciones secuenciales (Figura 1) muestran que los jales mineros podrían utilizarse como materia prima para la recuperación de metales base como cobre, plomo y zinc; sin embargo, en la Figura 1 se observa claramente que la disolución de plomo y zinc requiere de soluciones químicas agresivas, similares a las que se utilizan en las etapas 5 y 6, por lo que el uso de una solución química de estas características en el proceso de lixiviación provocaría la disolución de otros metales y probablemente se afectaría de manera negativa la extracción por solvente. En cambio, la disolución de aproximadamente 80% del cobre total requiere de condiciones químicas moderadas, por lo tanto, se consideró al cobre como el metal más favorable para ser recuperado en forma metálica a través de un proceso hidrometalúrgico.

Es importante mencionar que, en la caracterización por SEM, no se encontraron fases mineralógicas de sulfuro de cobre, plomo o zinc. Lo antes mencionado sugiere que el Cu, Pb y Zn se encuentran en forma de óxidos, carbonatos, sulfatos e hidróxidos, con la característica principal de encontrarse ocluidos en la abundancia de silicatos y cuarzo, tal y como se observó para la pirita en el trabajo de Ruiz-Sánchez et al. (2022); por lo tanto, es razonable que la cuantitativa disolución metálica obtenida en la etapa 6 (aproximadamente 60% Zn, 60% Pb y 20% Cu, Figura 1) ocurra en gran medida porque en tales condiciones químicas se ataca a la matriz de silicatos y cuarzo, facilitando así el acceso del medio de lixiviación.

Partiendo del razonamiento del párrafo anterior, se realizó una estimación porcentual de las fases mineralógicas que aportan el cobre total, considerando para ello las fases mineralógicas mencionadas en la Tabla A1 del apéndice A. Los cálculos dieron como resultado que el 27% de cobre es aportado por carbonatos, el 53% por óxidos y el 20% por sulfuros (que en realidad podrían ser óxidos y carbonatos ocluidos). Un cálculo teórico adicional sobre la composición global del jale minero dio como resultado 2.5 % de carbonatos, 6 % de óxidos e hidróxidos, 20 % en forma de sulfuros, 70.5 % de silicatos y 1 % de cuarzo.

Para finalizar esta sección, es muy importante mencionar que, a pesar de la heterogeneidad de la muestra de jales mineros, el contenido total de metales (balance de masa) fue consistente (excepto para hierro) al sumar las concentraciones de los metales en cada una de las etapas secuenciales (Tabla A2 del apéndice A). La diferencia de aproximadamente 60000 mg/kg en el balance de masa para el caso del hierro se puede atribuir a que en la extracción secuencial todavía hay abundante hierro en forma de silicatos; lo cual no ocurre con la digestión ácida directa, donde a partir de 0.2 g de jales mineros se observa una mínima cantidad de residuos (cuarzo).

Tabla 2. Distribución mineralógica de las fases de cobre en el jale minero

Fase mineral	Cobre aportado
Carbonatos	27
Hidróxidos/óxidos	53
Sulfuros	20
Silicatos	0
Silice	0

### 3.2 Lixiviación de cobre

A partir de la distribución de cobre (Tabla 2) se propusieron las tres soluciones acuosas mencionadas en la Tabla 1, con la finalidad de evaluar el porcentaje de lixiviación de cobre. Como se mencionó anteriormente, ninguna de las soluciones de lixiviación propuestas en la Tabla 1 supera el nivel de agresividad química de la solución acuosa correspondiente a la etapa 4 (Tabla A1 del apéndice A).

Los resultados de la Figura 4 muestran que la solución de lixiviación LS3 permite lixiviar aproximadamente 68% del cobre en un tiempo de 200 minutos, con un aumento poco sustancial después de este periodo de tiempo. La rápida lixiviación de cobre a partir de la solución LS3 puede atribuirse a la oxidación conjunta del peróxido de hidrógeno y el radical HO\* generado en la descomposición del peróxido de hidrógeno como consecuencia de las reacciones Fenton y tipo Fenton establecidas entre el peróxido de hidrógeno con el cobre y hierro disueltos (Ruiz-Sánchez y Lapidus, 2017; Ruiz-Sánchez y Lapidus, 2022), por lo tanto, después de 200 minutos la casi nula concentración de peróxido de hidrógeno impide la continuidad en la oxidación de las fases mineralógicas que aportan cobre. Por otro lado, la solución LS2 permite lixiviar 80% en tan solo 360 minutos. Esta mejora en la lixiviación de cobre es debido a que la presencia de EDTA forma complejos con el cobre y hierro disueltos, impidiendo la descomposición del peróxido de hidrógeno en el licor de lixiviación y garantizando entonces la oxidación de las fases mineralógicas de cobre (Ruiz-Sánchez y Lapidus, 2018; Ruiz-Sánchez y Lapidus, 2020).

En la solución LS1, se obtiene 76% de cobre en un tiempo de 360 minutos. Después de este periodo de tiempo, no es posible recuperar el 24% de cobre restante probablemente porque dicho cobre se encuentra en los silicatos como ya se mencionó en la sección 3.1.

Los resultados de la lixiviación de cobre (Figura 4) indican que la solución de lixiviación LS1 es la más apropiada para el proceso de lixiviación de cobre a partir del jale minero, en particular por el menor costo del ácido sulfúrico (0.2M) en comparación con las soluciones de peróxido de hidrógeno-ácido sulfúrico (solución LS3) y peróxido de hidrógeno-ácido sulfúrico-EDTA (LS2); aunado a las difícil purificación de cobre a partir de la solución LS2, puesto que el complejo de Cu (II)-EDTA por su elevada estabilidad química no es posible de desalojar hacia el extractante orgánico Acorga M5774.

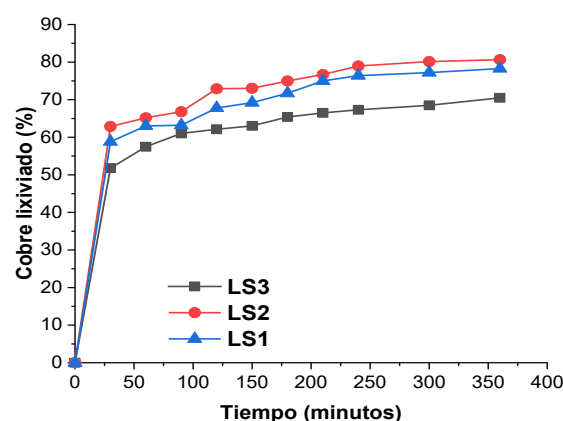


Figura 4. Lixiviación de cobre usando diferentes soluciones de lixiviación. Densidad de pulpa 100g/L y 0.007M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Un estudio adicional sobre el efecto de la densidad de pulpa en el porcentaje de lixiviación de cobre (Figura 5) demuestra que, un aumento en la densidad de pulpa de 100 a 200 y 300 g/L conlleva a disminuir el porcentaje de cobre lixiviado de 76 a 55 y 33%, respectivamente. A diferencia del crecimiento sustancial (Figura 5) observado para 100 g/L; en las densidades de pulpa iguales a 200 y 300 g/L, se alcanzan una meseta para el porcentaje de cobre, es decir, la lixiviación de cobre se detiene

después de 60 minutos. Este comportamiento probablemente esté relacionado con el consumo rápido de ácido sulfúrico en la disolución de los metales presentes. Por lo que, de acuerdo con estos resultados se demuestra que para aumentar el porcentaje de cobre lixiviado es necesario un incremento de la concentración de ácido sulfúrico por arriba de 0.2M; no obstante, esta acción puede beneficiar la disolución de otros metales como lo muestra la Tabla 3, los cuales pueden dificultar la purificación de cobre en la extracción por solvente. Con base en los resultados mostrados en la Figura 5 se seleccionó la densidad de pulpa de 200 g/L para llevar a cabo un proceso metalúrgico donde la lixiviación permite disolver el 68% cobre, así como otros metales cuya concentración se muestra en la Tabla 3.

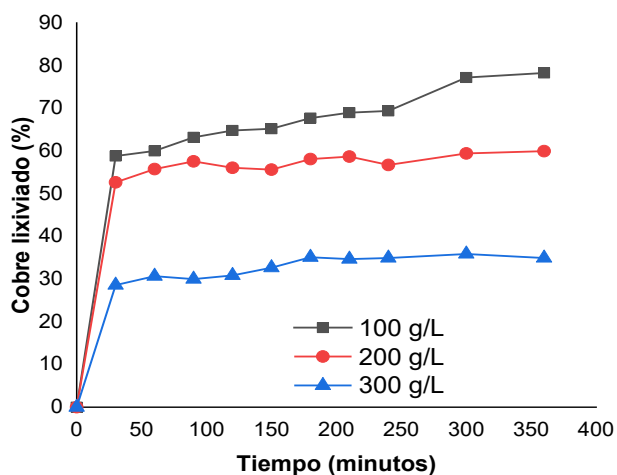


Figura 5. Lixiviación de cobre usando diferentes densidades de pulpa con 0.2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Tabla 3. Porcentaje de lixiviación y concentración de metales en el licor de lixiviación, obtenido a 200 g/L.

Elemento	Lixiviación (%)	Concentración (mg/L)
Cu	68	1226
Fe	1.3	450
Pb	1.8	90
Ca	0.35	600
Zn	31	580
As	23	120

### 3.3 Extracción por solventes y electrólisis de cobre

En la Figura 6 se muestra la concentración de cobre en la fase acuosa después de poner en contacto diferentes relaciones de volúmenes para las fases O/A. Como se puede observar, el aumento de la relación O/A facilita la extracción de cobre desde la fase acuosa (A) hacia la fase orgánica (O), por lo tanto, para fines de la extracción es suficiente una relación de O/A en el intervalo de 0.2-1 para recuperar 96% de cobre presente en la fase acuosa.

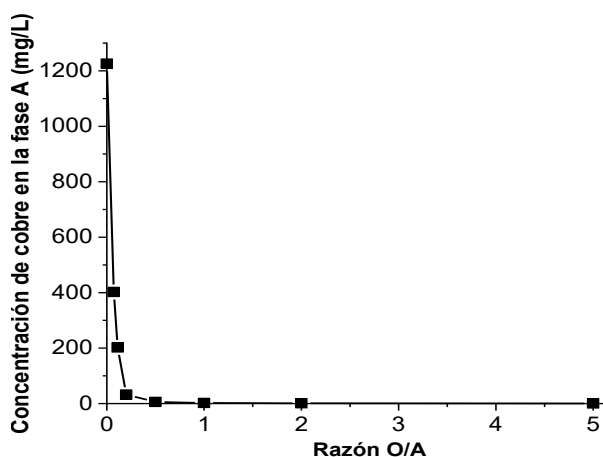


Figura 6. Concentración de cobre en la fase acuosa durante el enriquecimiento del cobre usando diferentes relaciones de O/A. El pH en la extracción tuvo un valor de 2.

Después de estudiar la extracción de cobre se estableció la concentración de ácido sulfúrico favorable para realizar el despojo de la mayor cantidad de cobre, considerando para ello la fase orgánica rica en cobre obtenida a partir de la relación O/A = 0.2 (Figura 6). La fase orgánica rica en cobre se puso en contacto con una solución de ácido sulfúrico (fase acuosa) a diferentes concentraciones conservando una relación unitaria para O/A. Los resultados (Figura 7) muestran que la concentración de 2M para el ácido sulfúrico permite obtener en el despojo una fase acuosa con una concentración de 3750 mg/L de cobre.

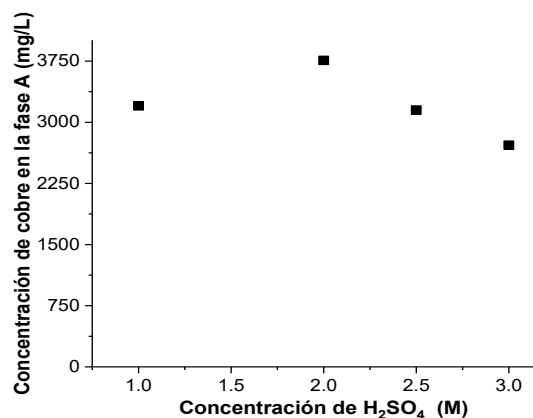


Figura 7. Concentración de cobre en la fase acuosa en el despojo bajo diferentes concentraciones de ácido sulfúrico en una relación de O/A= 1 correspondiente al enriquecimiento de cobre.

Después de establecer la concentración del ácido sulfúrico en la etapa de despojo fue necesario realizar experimentos adicionales con la finalidad de establecer la relación de la fase orgánica (O) y fase acuosa (ácido sulfúrico 2M) que permita aumentar los porcentajes de despojo del cobre. Los resultados (Figura 8) muestran que el incremento de la relación O/A (ácido sulfúrico 2M) = 3 favorece la obtención de una solución rica en cobre con aproximadamente 9200 mg/L de cobre y con concentraciones para Pb, Zn, Fe, Ca, As por debajo de 3 mg/L, lo que confirma que el extractante Acorga 5774 es selectivo a cobre.

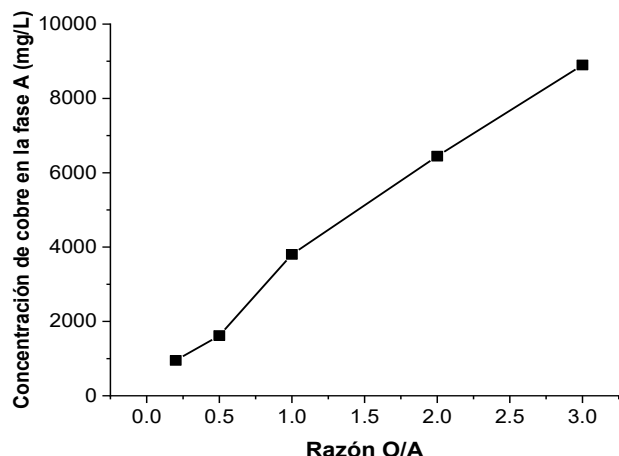


Figura 8. Concentración de cobre en la fase acuosa en el despojo bajo diferentes relaciones de O/A= 1, manteniendo constante la concentración de 2M para la fase acuosa.

Finalmente, en la Figura 9 se presentan los perfiles de concentración de cobre en la celda de electrólisis y el porcentaje de cobre recuperado en forma metálica en el cátodo. Como se puede observar, después de 6 horas, las condiciones electrolíticas permiten recuperar el 60% del cobre presente en la solución rica en cobre (obtenida en el despojo). Además, la eficiencia de corriente para el proceso de electrodeposición fue de 86%.

Los resultados de esta investigación demuestran que la extracción secuencial es importante para tener una idea sobre las condiciones de agresividad química para las soluciones de lixiviación que permitan recuperar metales, en este caso cobre, a partir de un proceso hidrometalúrgico y otorgar el título de materia prima de valor agregado a los jales mineros, comprobando de esta manera que pueden funcionar como fuente secundaria para la recuperación de metales base (Cu, Pb y Zn).

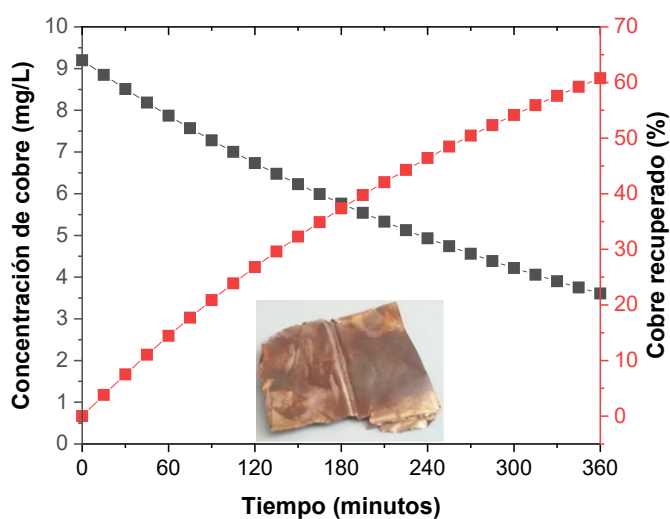


Figura 9. Perfiles de concentración de cobre y porcentaje de recuperación de cobre en forma metálica. Densidad de corriente igual a 142 A/m<sup>2</sup> durante 6 horas.

#### 4. Conclusiones

La extracción secuencial es una técnica que facilita la identificación de los metales que pueden recuperarse vía

hidrometalúrgica, y otorga una idea sobre la agresividad química de la solución de lixiviación para garantizar la disolución mayoritaria de un metal de interés.

Los jales mineros provenientes de Sombrerete Zacatecas pueden considerarse una materia prima de alto valor agregado para la recuperación de cobre metálico, usando el extractante Acorga 5774 en la etapa de purificación de cobre.

El uso de la extracción secuencial podría extenderse hacia otros jales mineros con la finalidad de otorgarles un valor agregado en la recuperación de valores (metales base o metales preciosos).

#### Agradecimientos

Ángel Ruiz Sánchez agradece el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) para la beca otorgada en la Convocatoria de ESTANCIAS POSTDOCTORALES PARA MÉXICO: MODALIDADES 1 y 2 a realizarse en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH). Ángel Ruiz Sánchez también agradece a la profesora María Isabel Lázaro Báez por permitir el acceso al laboratorio de Hidrometalurgia del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP) y el apoyo técnico de Francisco Galindo Murrillo, Martha Imelda Franco Vázquez, Rosa Lina Tovar Tovar e Izanami López Acosta.

Los autores agradecen especialmente a Rosa Lina Tovar Tovar por su valioso tiempo (durante la etapa de revisión) para ayudarnos en el análisis cuidadoso de RIR por Difracción de Rayos X

#### Abreviaciones y Acrónimos

**DAM:** Drenaje ácido de mina  
**AEC:** Iones adsorbidos e intercambiables  
**EDTA:** Ácido etilendiaminotetracético  
**EPT's:** Elementos potencialmente tóxicos  
**O:** Fase orgánica  
**A:** Fase acuosa  
**schw** : schwermannite  
**fer** :ferrihydrite  
**jt** : jarosite  
**go**: goethite  
**mgt**: magnetite  
**hem**: hematite

#### Referencias

- Araya, N., Kraslawski, A., Cisternas, L. A. (2020). Towards mine tailings valorization: Recovery of critical materials from Chilean mine tailings. *Journal of Cleaner Production*, 263, 121555.
- Araya, N., Ramírez, Y., Kraslawski, A., Cisternas, L. A. (2021). Feasibility of re-processing mine tailings to obtain critical raw materials using real options analysis. *Journal of Environmental Management*, 284, 112060.
- Armienta, M. A., Mugica, V., Reséndiz, I., Arzaluz, M. G. (2016). Arsenic and metals mobility in soils impacted by tailings at Zimapán, México. *Journal of soils and sediments*, 16(4), 1267-1278.
- BANXICO. (2022). Sistema de Información Económica. Obtenido consultado el 03 de noviembre de 2022 en: <https://www.banxico.org.mx/SieInternet/consultarDirectorioInternetAction.do?sector=2&idCuadro=CR199&accion=consultarCuadro&locale=es>.
- de la Torre, J. A. F., Mitchell, K., Gómez, M. S. R., Barrera, A. L. G., Flores, L. Y., González, F. J. A. (2018). Effect of plant growth on Pb and Zn geoaccumulation in 300-year-old mine tailings of Zacatecas, México. *Environmental earth sciences*, 77(10), 386.

- Dold B. (2003). Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulphide mine waste. *J Geochem Explor* 80:55–68 Return to ref 2003 in article
- Dold, B., Fontboté, L. (2002). A mineralogical and geochemical study of element mobility in sulfide mine tailings of Fe oxide Cu–Au deposits from the Punta del Cobre belt, northern Chile. *Chemical Geology*, 189(3–4), 135–163.
- Dold, B., Fontboté, L. (2001). Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *Journal of geochemical exploration*, 74(1-3), 3-55.
- Gómez-Bernal, J. M., Ruiz-Huerta, E. A., Armienta-Hernández, M. A., Luna-Pabello, V. M. (2017). Evaluation of the removal of heavy metals in a natural wetland impacted by mining activities in Mexico. *Environmental earth sciences*, 76(23), 801.
- Hall GEM., Vaive JE., Beer R., Hoashi M. (1996). Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. *J Geochem Explor* 56:59–78.
- Hernández-Mendiola, E., Romero, F. M., Gutiérrez-Ruiz, M., Rico, C. A. M. (2016). Solid phases controlling the mobility of potentially toxic elements and the generation of acid drainage in abandoned mine gold wastes from San Antonio–El Triunfo mining district, Baja California Sur, México. *Environmental Earth Sciences*, 75(11), 969.
- Muñoz, J. (1986). La minería en México, Bosquejo histórico. *Quinto Centenario*, (11), 145-156.
- Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales.
- Sánchez, Á. R., Juárez-Tapia, J. C., Lapidus, G. L. (2022). Evaluación del potencial generador de ácido de mina en jales mineros del estado de Zacatecas. *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*, 9(9), 65-70.
- Shu, W. S., Zhao, Y. L., Yang, B., Xia, H. P., Lan, C. Y. (2004). Accumulation of heavy metals in four grasses grown on lead and zinc mine tailings. *Journal of Environmental Sciences*, 16(5), 730-734.
- Tessier, A. P. G. C., Campbell, P. G., Bisson, M. J. A. C., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.

## Apéndice A. Material suplementario

Tabla A1. Extracción secuencial para cobre. Adaptación a partir de la metodología de Parviainen (2009).

Etapa	Condiciones	Minerales disueltos	Referencia
<b>Etapa 1. “soluble en agua”</b>	20 g de muestra en 1000 ml de H <sub>2</sub> O desionizada durante 1 h a temperatura ambiente	Fracción soluble en agua, sulfatos, talco, etc.	Dold (2003)
<b>Etapa 2. “AEC”</b>	Residuo 1 + 500 mL (0.25 M CH <sub>3</sub> COONa + 0.26 M CH <sub>3</sub> COOH) con agitación constante durante 6 horas	Iones adsorbidos e intercambiables	Hall et al. (1996)
<b>Etapa 3 “Fe(oxi)hidróxidos”</b>	Residuo 2 + 400 mL de 0.2 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> agitar durante 1 h en la oscuridad, a temperatura ambiente	Precipitados amorfos de Fe (III), e.g., schw, fer, jt, go, MnO <sub>2</sub>	Dold (2003)
<b>Etapa 4 “Óxidos de Fe”</b>	Residuo 3 + 400 mL de 0.2 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> en baño maría a 80°C y agitar durante 2 h	Precipitados residuales de Fe(III) (p. ej., go, jt) y óxidos primarios de Fe(II) (mgt, hem)	Dold (2003)
<b>Etapa 5 “Sulfuros”</b>	Residuo 4 + 15g de KClO <sub>3</sub> y 300 mL de 12 M HCl, 200 mL de 4 M HNO <sub>3</sub> , baño maría a 90°C durante 20 min	Sulfuros y compuestos orgánicos primarios y supergénicos	Hall et al. (1996) y Dold (2003)
<b>Etapa 6 “Digestión”</b>	0.1 g de residuo 5+ 25 mL of HCl +75 mL of HNO <sub>3</sub> en el punto de ebullición y agitando con barra de agitación magnética	Silicates, sólida residual	En esta investigación



Tabla A2. Contenido metálico en el jale minero

Elemento	Contenido metálico, mg/kg	
	1*	2*
Cu	6000	6123
Fe	210000	155360
Pb	1470	1448
Ca	75900	75440
Zn	8960	8170
As	1520	1500
Cd	74.5	73

1\*Correspondiente a un análisis de digestión para una muestra aleatoria.

2\*\*Correspondiente a una muestra aleatoria a la cual se aplicó la extracción secuencial.

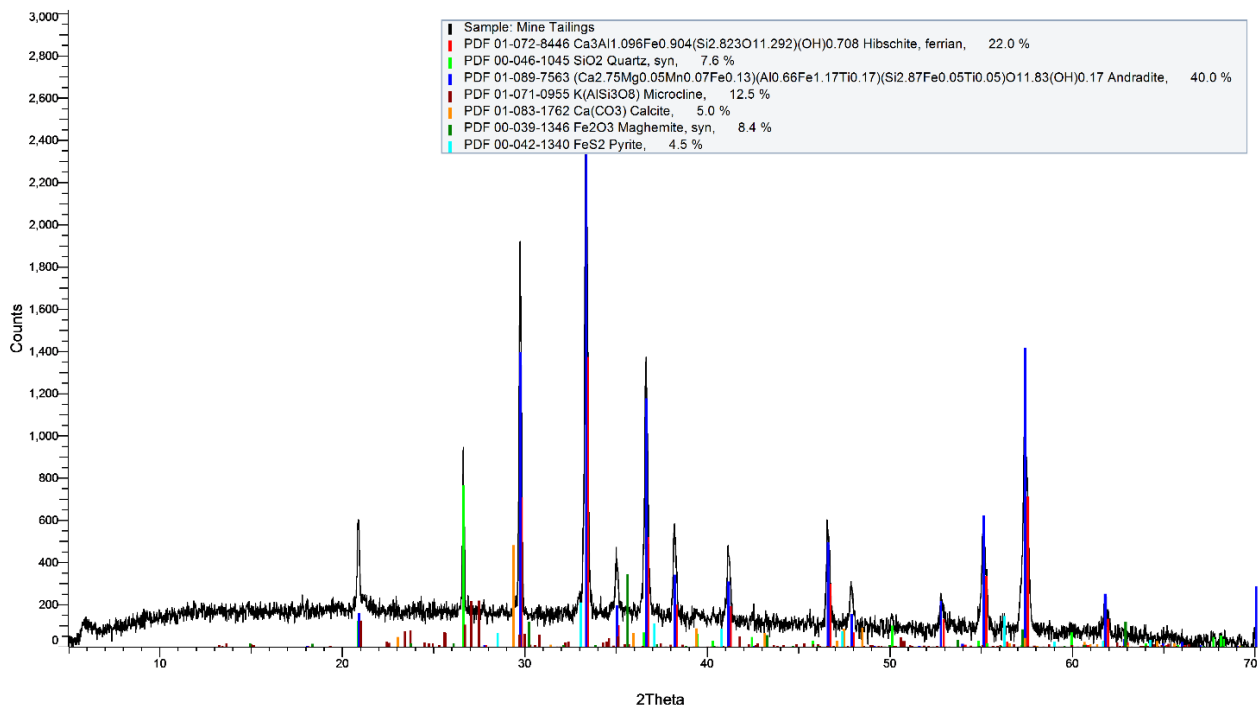


Figura A1. Difractograma correspondiente a la muestra de jales mineros