

**UNIVERSIDAD PERUANA CAYETANO HEREDIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS Y FILOSOFÍA**

**“ALBERTO CAZORLA TALLERI”**



**PROPUESTA DE IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO DE  
DIGESTIÓN DE MICROONDAS PARA LA DIGESTIÓN DE  
COBRE A PARTIR DE MUESTRAS DE CALCOPIRITA**

**TRABAJO DE SUFICIENCIA PROFESIONAL PARA OPTAR EL  
TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA**

**AUTOR:**

**PEDRO ANTONIO RIOS ULFE**

**ASESORA:**

**MSc GRACIELA UNTIVEROS BERMUDEZ**

**LIMA-PERÚ**

**2023**

**Este trabajo se lo dedico a mi papá y mamá por apoyarme  
durante mi vida académica y profesional**

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a las siguientes personas:

- A mis padres Ronald Antonio Ríos Adrianzen, Yanine Amelia Ulfe Urbina y a mi hermano Ronald Antonio Ríos Ulfe por confiar en mí y apoyarme en todo mi vida académica y profesional.
- A mi asesora, MSc. Graciela Untiveros Bermudez, por su disponibilidad, apoyo y consejos a lo largo de mi carrera y desarrollo de este Trabajo de Suficiencia Profesional.
- A todos los demás profesores de la sección de Química de la UPCH, por los conocimientos impartidos que me permitieron desarrollar este Trabajo de Suficiencia Profesional.
- A mis compañeros de estudio por su apoyo constante durante mi etapa de estudios.

# PROPUESTA DE IMPLEMENTACIÓN DEL MÉTODO DE DIGESTIÓN DE MICROONDAS PARA LA DIGESTIÓN DE COBRE A PARTIR MUESTRAS DE CALCOPIRITA

## INFORME DE ORIGINALIDAD

|                     |                     |               |                         |
|---------------------|---------------------|---------------|-------------------------|
| <b>5%</b>           | <b>5%</b>           | <b>1%</b>     | <b>0%</b>               |
| INDICE DE SIMILITUD | FUENTES DE INTERNET | PUBLICACIONES | TRABAJOS DEL ESTUDIANTE |

## FUENTES PRIMARIAS

|          |   |               |
|----------|---|---------------|
| <b>1</b> | <b>hdl.handle.net</b><br>Fuente de Internet                                       | <b>1%</b>     |
| <b>2</b> | <b>Submitted to Universidad Tecnológica Indoamerica</b><br>Trabajo del estudiante | <b>&lt;1%</b> |
| <b>3</b> | <b>patents.google.com</b><br>Fuente de Internet                                   | <b>&lt;1%</b> |
| <b>4</b> | <b>dokumen.pub</b><br>Fuente de Internet  | <b>&lt;1%</b> |
| <b>5</b> | <b>sigarra.up.pt</b><br>Fuente de Internet  | <b>&lt;1%</b> |
| <b>6</b> | <b>cambiopolitico.com</b><br>Fuente de Internet                                   | <b>&lt;1%</b> |
| <b>7</b> | <b>www.slideshare.net</b><br>Fuente de Internet                                   | <b>&lt;1%</b> |
| <b>8</b> | <b>futur.upc.edu</b><br>Fuente de Internet  | <b>&lt;1%</b> |

## INDICE DE CONTENIDOS

|  |    |
|--|----|
| I. INTRODUCCIÓN  | 1  |
| 1.1 Antecedentes   | 1  |
| 1.2 Estado de arte   | 2  |
| 1.3 Problema   | 6  |
| 1.4 Justificación  | 7  |
| 1.5 Marco teórico  | 8  |
| II. OBJETIVOS  | 15 |
| 2.1 Objetivos Generales  | 15 |
| 2.2 Objetivos Específicos  | 15 |
| III. METODOLOGÍA   | 16 |
| IV. RESULTADOS   | 18 |
| 4.1 Tabla de comparación de eficacia (% de extracción) de los tipos de digestión | 19 |
| 4.2 Tabla de comparación de la eficiencia (tiempo) de los tipos de digestión     | 23 |
| 4.3 Descripción de los artículos usados  | 26 |
| 4.3.1 Artículo 1 (Smith y Cousins, 1985)   | 26 |
| 4.3.2 Artículo 2 (Al-Harahsheh, Kingman S, et al 2005)                           | 26 |
| 4.3.3 Artículo 3 (Havlik T, 2010)  | 28 |
| 4.3.4 Artículo 4 (Yurdagul T y Erol K, 2010)                                     | 30 |
| 4.3.5 Artículo 5 (Onul K y Neishi M, 2013)                                       | 31 |
| 4.3.6 Artículo 6 (Kilicansan A, Onol K, et al 2015)                              | 32 |
| 4.3.7 Artículo 7 (Wen T, et al 2017)   | 34 |
| 4.3.8 Artículo 8 (Wen T, et al 2020)   | 35 |
| 4.3.9 Artículo 9 (Saeid Z, Mohammad R, 2022)                                     | 37 |
| 4.4 Tabla comparativa de los digestores microondas                               | 38 |
| V. DISCUSIÓN   | 39 |
| 5.1 Eficacia o porcentaje de extracción  | 39 |

|  |    |
|--|----|
| 5.2 Eficiencia o tiempo de digestión   | 41 |
| 5.3 Comparación de especificaciones técnicas y costos de digestores microondas | 44 |
| 5.3.1 Temperatura  | 44 |
| 5.3.2 Volumen de los buques  | 44 |
| 5.3.3. Condiciones de trabajo  | 45 |
| 5.3.4 Otras especificaciones   | 46 |
| 5.3.5 Costo  | 46 |
| 5.4 Elección del digestor microondas a usar                                    | 46 |
| VI. CONCLUSIONES   | 48 |
| VII. RECOMENDACIONES   | 49 |
| IX. BIBLIOGRAFÍA   | 50 |
| X. ANEXOS  | 54 |

#### **INDICE DE FIGURAS**

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| Figura 1: Digestor modelo YMW-80   | 54 |
| Figura 2: Digestor modelo MDS-6G   | 55 |
| Figura 3: Digestor modelo JCM-40   | 56 |
| Figura 4: Digestor modelo MWD-500  | 57 |
| Figura 5: Digestor modelo MD20H-1  | 58 |
| Figura 6: Digestor modelo BMD-E1   | 59 |
| Figura 7: Digestor modelo AELAB    | 60 |
| Figura 8: Digestor Modelo TANK-PRO | 61 |
| Figura 9 : Digestor modelo XE-6T   | 62 |
| Figura 10: Digestor modelo MSLEX08 | 63 |

## **INDICE DE TABLAS**

|   |    |
|---|----|
| Tabla 1: Comparación de la eficacia de los dos tipos de digestiones | 19 |
| Tabla 2: Comparación de la eficiencia de los dos tipos de digestión | 23 |
| Tabla 3: Comparación de los digestores microondas                   | 38 |

## **INDICE DE DIAGRAMAS**

|   |    |
|---|----|
| Diagrama 1: Flujo de selección de artículos | 18 |
|---|----|

## **INDICE DE ANEXOS**

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| Anexo 1: Digestor modelo YMW-80   | 54 |
| Anexo 2: Digestor modelo MDS-6G   | 55 |
| Anexo 3: Digestor modelo JCM-40   | 56 |
| Anexo 4: Digestor modelo MWD-500  | 57 |
| Anexo 5: Digestor modelo MD20H-1  | 58 |
| Anexo 6: Digestor modelo BMD-E1   | 59 |
| Anexo 7: Digestor modelo AELAB    | 60 |
| Anexo 8: Digestor Modelo TANK-PRO | 61 |
| Anexo 9 : Digestor modelo XE-6T   | 62 |
| Anexo 10: Digestor modelo MSLEX08 | 63 |

## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

|   |                      |
|---|----------------------|
| Pt  | platino              |
| B   | boro                 |
| Cr  | cromo                |
| Nb  | niobio               |
| Ta  | tantalio             |
| Fe  | hierro               |
| Zn  | zinc                 |
| Pb  | plomo                |
| Ni  | níquel               |
| Cu  | cobre                |
| K   | potasio              |
| Al  | aluminio             |
| Si  | silicio              |
| O <sub>3</sub>                                  | ozono                |
| NO <sub>2</sub>                                 | dióxido de nitrógeno |
| HCl   | ácido clorhídrico    |
| HF  | ácido fluorhídrico   |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                  | ácido fosfórico      |
| HNO <sub>3</sub>                                | ácido nítrico        |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                  | ácido sulfúrico      |
| HClO <sub>4</sub>                               | ácido perclórico     |
| C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>    | ácido tartárico      |
| NaCl  | cloruro de sodio     |
| FeCl <sub>3</sub>                               | cloruro férrico      |
| Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | sulfato férrico      |
| K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | dicromato de potasio |



$\text{KClO}_3$ ,

$\text{H}_2\text{O}_2$

clorato de potasio

peróxido de hidrógeno

## RESUMEN

La calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) es la mena de cobre más importante porque es la más abundante. Es un mineral color verduzco a amarillo-verduzco que se produce en depósitos de minerales hidrotermales. El proceso de análisis de calcopirita usado por una empresa de análisis de minerales involucra la digestión del mineral; es decir, la disolución del mineral y separación de los elementos o compuestos que lo forman. La empresa digesta la calcopirita de una manera tradicional, lo cual lleva a un menor porcentaje de extracción y mayor tiempo de digestión, razón por la cual se propone un método de digestión alternativo, la digestión por microondas, para aumentar el porcentaje de extracción y disminuir el tiempo de digestión.

Para tal propósito se realizó una revisión bibliográfica de la literatura disponible que compare el porcentaje de extracción y/o el tiempo de digestión de la digestión tradicional con la microondas. Se encontró 1675 artículos, a los cuales se les aplicó distintos filtros hasta que quedaron 9. Estos artículos fueron resumidos en dos tablas y explicados. Además, se investigó y comparó 10 modelos de digestores microondas y se propuso usar uno de estos modelos en base a su costo por unidad de muestra y especificaciones técnicas.

La digestión por microondas es hasta 5 veces más eficaz que el método de digestión tradicional en porcentaje de extracción y hasta 96% más eficiente que el método de digestión tradicional en minutos de digestión. Se propone el uso del digestor modelo MSLEX08 para la digestión de cobre a partir calcopirita en la empresa.

Palabra clave: digestión, microondas, cobre, calcopirita

## ABSTRACT

Chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) is the most important copper ore because it is the most abundant one. It is a yellow-greenish mineral that forms in hydrothermal deposits. The method of analysis of chalcopyrite used by one of the many mineral analysis laboratories involves digestion of the minerals that is to say, dissolution of the mineral and separation of the element and compounds that form it. This lab uses a traditional method of digesting chalcopyrite, which leads to lower percentages of extraction and higher digestion times, which is why an alternative digestion method, microwave digestion, is proposed in order to increase the percentage of extraction and lower digestion times.

In order to achieve that goal, a bibliographical revision of available literature that compares the percent of extraction and/or the digestion times of traditional and microwave digestion was done. 1675 papers were found and after applying several filters to them, 9 articles were left. Thee 9 articles were summed up in 2 tables and explained. Moreover, 10 microwave digestors were compared and 1 of those was proposed to be used based on its cost per unit of sample and technical specifications.

Microwave digestion is as much 5 times more effective than traditional digestion in terms of percentage of extraction and 96% more efficient than traditional digestion in terms of minutes of digestion. The digester model MSLEX08 is proposed to be used to digest chalcopyrite in this lab.

Keywords: digestion, microwaves, copper, chalcopyrite

## **I. INTRODUCCIÓN**

### **1.1 Antecedentes**

La industria minera es muy importante para el desarrollo económico de Perú, pues representa casi el 10% de su producto bruto interno, siendo que, por ejemplo, en el 2021 los ingresos debido a la exportación de minerales representaron el 60% de las exportaciones totales del país. <sup>(1)</sup> Más específicamente, Perú destaca en cuanto a la producción de cobre, pues es el segundo mayor productor de este metal a nivel mundial. Perú exporta cobre a países como China, Alemania, España, Corea, entre otros. <sup>(2)</sup> El cobre es importante para la economía del Perú porque es su principal producto de exportación: representa el 30,8% del total de sus exportaciones. <sup>(3)</sup> Por ejemplo, en el 2021, la exportación de cobre del Perú fue de 3,04 billones. Las exportaciones de cobre del Perú han crecido en los últimos años, de ahí la importancia de la industria minera peruana. <sup>(4)</sup>

En Perú, existen empresas dedicadas a ensayos y análisis de minerales y los procesos involucrados en ellos, como el transporte de dichos minerales al laboratorio que mantienen rigurosos estándares de calidad (certificaciones ISO/IEC 17025:2005 e ISO/EN 9001:2008). Una de estas empresas, tiene varios laboratorios como la sección de vía húmeda, sección de vía seca, sección de DPM (preparación de muestras) y laboratorios de análisis instrumental (por ejemplo, de ICP-MS o de absorción atómica).

En la sección de vía húmeda, los análisis son realizados en fase líquida e involucran siempre disolver al analito. En esta sección se analiza la cantidad de Cu, Fe, Zn y Pb de diferentes minerales principalmente por métodos volumétricos (titulación). El

procedimiento de análisis consiste en el pesado, digestión, filtración (excepto para el análisis del Cu) y titulación de la muestra.

El método que actualmente usa la empresa para la digestión de minerales es la digestión multiácida, la cual involucra el uso de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HCl}$  para la digestión propiamente dicha,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para eliminar nitratos y cloruros, exceso de  $\text{HNO}_3$  para oxidar la materia orgánica y alguna sustancia final (agua,  $\text{H}_2\text{O}_2$  o  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  dependiendo del metal) para redissolver (recuperar o “retomar”) el metal luego de haber sido separado de sus impurezas.

## **1.2 Estado de arte**

Si se revisa el estado de arte de los métodos de digestión, se puede observar que existen varios métodos de digestión que no necesariamente se aplican en las industrias de análisis de minerales peruanas. En general, los métodos de digestión actuales se pueden clasificar en función a la presión a la cual trabajan en métodos de recipiente abierto (aquellos que se realizan a presión atmosférica) y métodos de recipiente cerrado (aquellos que se realizan a una presión mayor a la atmosférica).<sup>(5)</sup> Además, se puede calentar la muestra con energía térmica o calor (digestión tradicional) o por radiación electromagnética, como la radiación microondas (digestión microondas) o radiación infrarroja (digestión por infrarrojo). A nivel general, ese es el abanico de métodos de digestión que existen; sin embargo, existen métodos de digestión más especializados que son variaciones de los métodos anteriormente mencionados, pero que usan reactivos específicos o son específicos para minerales específicos. Por ejemplo, el método de tubo de Carius, es un método de digestión para minerales que contienen

elementos del grupo del Pt, el método de digestión por disolución parcial solo disuelve a los metales que se quiere a analizar, el método de calentamiento seco usa una mufla para calentar a las muestras hasta temperaturas de 500-600°C y es útil para muestras con alto contenido de materia orgánica, entre otros. <sup>(6)</sup>

Centrándonos específicamente en la digestión por microondas, está ha sido usada desde 1975, en un inicio solo para digerir muestras biológicas <sup>(7)</sup> y desde 1989 existe evidencia que la radiación microondas aumenta el rendimiento de las reacciones en comparación con reacciones sin energía electromagnética. <sup>(8)</sup> El horno microondas casero fue usado por primera vez en 1983 para disolver metales y minerales en un sistema de ácidos HCl, HNO<sub>3</sub> y HF. <sup>(9)</sup> Desde ese año, se ha usado la digestión microondas para descomponer muestras geológicas y analizar varios metales (Si, Al, K, Cu, Ni, Pb, Zn, Cr, entre otros) usando una diferente cantidad de reactivos específicos para cada metal. Los resultados obtenidos por este método han sido comparables a los obtenidos por la digestión tradicional, pero se lograron en un tiempo mucho menor. <sup>(10)</sup>

Para el presente trabajo, nos concierne la digestión de minerales de cobre con microondas. El primer estudio realizado sobre la digestión de sulfuros de cobre fue por Smith y colaboradores en 1985, los cuales compararon la digestión de sulfuros de cobre usando la digestión tradicional con la digestión microondas. Para la digestión normal, se usó HNO<sub>3</sub>, HF, HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como disolventes mientras que para la digestión microondas se trabajó con una cantidad igual de mineral pero se necesitó una menor cantidad de los disolventes HNO<sub>3</sub>, HF y KClO<sub>3</sub>. Los investigadores descubrieron que

la digestión microondas tomaba mucho menos tiempo (10 minutos) en producir una solución apta para el análisis en comparación con el tiempo que se tomaba la digestión tradicional (1 hora y media) y que la digestión por microondas extrae el cobre en una cantidad ligeramente superior. <sup>(11)</sup>

En el 2005, Al-Harashah y colaboradores compararon la digestión tradicional y microondas de la calcopirita en un solvente consistente de sulfato férrico,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y determinaron que a  $90^\circ$  la digestión por microondas tiene porcentaje de extracción de cobre mayor en 3,5% al de la digestión tradicional. Además, determinaron la influencia de ciertos parámetros en el porcentaje de extracción de cobre y concluyeron que existe una relación directa entre la temperatura de la solución y el porcentaje de extracción de cobre y que para cualquier temperatura determinada, la extracción de cobre es mayor en la digestión por microondas que en la digestión tradicional. Concluyeron también que existe una relación inversa entre el tamaño de las partículas de calcopirita y el porcentaje de cobre extraído. Por último, también concluyeron que la agitación causa efectos distintos en el porcentaje de extracción de cobre para los dos tipos de digestión: para la digestión tradicional, la agitación está en relación directa con el grado de extracción de cobre, mientras que para la digestión por microondas existe una relación inversa entre dichos parámetros. Más importante, descubrieron que, incluso con ayuda de agitación, la digestión microondas extrae más cobre que la tradicional. <sup>(12)</sup>

En el 2013, Onul K y colaboradores compararon la digestión tradicional y microondas de muestras de calcopirita provenientes de Turquía en el sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Los investigadores hallaron que la eficiencia de extracción era máxima a un ratio sólido/líquido de 1/100 g/ml y, con ese dato, se determinó que la molaridad óptima era 0,5 M para el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 0,05M para el  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Concluyeron que para ambos métodos existe una relación directa entre la temperatura y el porcentaje de extracción, y que para cualquier temperatura entre  $50^\circ\text{C}$  y  $140^\circ\text{C}$  el porcentaje de extracción de la digestión microondas es 3 veces mayor que la de la digestión tradicional. Además, para ambos métodos, a mayor tiempo de digestión, mayor porcentaje de extracción y, de manera similar de la temperatura, para cualquier tiempo (entre 1h y 6h), el porcentaje de extracción de la digestión microondas es el doble a la de la digestión tradicional; sin embargo, los cambios de temperatura tienen un mayor efecto (incremento) en el porcentaje de extracción de la digestión por microondas que en la tradicional.<sup>(13)</sup>

Más recientemente, en 2015, Kilicarslan y colaboradores compararon la digestión tradicional y microondas de calcopirita con la digestión en un medio de reacción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y concluyeron que para a las temperaturas de  $50^\circ\text{C}$  y  $90^\circ\text{C}$  para un tiempo de extracción determinado, la digestión por microondas extrae más cobre que la digestión tradicional. Además, determinaron que hay una relación directa en la temperatura del medio y la cantidad de cobre extraído para el rango de temperaturas de  $25^\circ\text{C}$ - $90^\circ\text{C}$  para ambos métodos de digestión. Los investigadores también concluyeron que, a altas concentraciones de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0,5M o mayor), para una concentración de temperatura  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y tiempo de extracción determinado, la digestión por microondas extrajo más cobre que la digestión tradicional.<sup>(14)</sup>



Wen T y colaboradores, en el 2017, investigaron la influencia de las ondas microondas en la digestión de calcopirita proveniente de la corporación Daye Non Ferrous Corporation en China en el sistema  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  y determinaron que, para ambos métodos, la temperatura y tiempo de digestión están en relación directa con el porcentaje de extracción. Además, para una temperatura, tiempo de digestión determinado y concentración determinada de los reactivos, la digestión por microondas posee un porcentaje de extracción mayor que la tradicional y para un porcentaje de extracción de determinado a una concentración de reactivos determinada y temperatura el tiempo de digestión necesario es menor para la digestión microondas que para la tradicional. <sup>(15)</sup>

A pesar de lo anteriormente mencionado, la empresa no aplica ninguno de los métodos modernos de digestión, aun cuando varios de ellos son comercialmente disponibles.

### **1.3 Problema:**

El método tradicional de digestión multiácida de minerales de cobre, usa ácido nítrico concentrado, ácido clorhídrico concentrado y ácido sulfúrico diluido para digerir cada muestra mineral. El método involucra el calentamiento de las muestras en matraces en una plancha eléctrica que está dentro de una campana de extracción. En cada paso, se debe agregar manualmente ácido a cada uno de los matraces y colocarlos en la plancha, para luego sacarlos de la misma y agregarles el siguiente ácido, controlando la temperatura luego de la adición de cada ácido.

El procedimiento completo de digestión demora 2 a 4 horas dependiendo de la cantidad de matraces que se va a analizar. En cada análisis, se trabaja en promedio 40 muestras (matraces), siendo el límite inferior 10 muestras y el límite superior 100 muestras.

La etapa de digestión es muy importante para determinar el porcentaje de cobre en el mineral, pues si se realiza mal el procedimiento, esto se refleja en la etapa de titulación dando lugar a errores que obligan a hacer un reensayo, lo cual cuesta horas-hombre, reactivos y equipos.

De lo anterior, se puede concluir que implementar un método de digestión por microondas tendría un impacto principalmente económico, pues al aumentar el porcentaje de extracción y reducir el tiempo de digestión, se puede trabajar más muestras en un menor periodo de tiempo y hay menor cantidad de reensayos, por lo que hay un ahorro de horas-hombre y, por lo tanto, un beneficio económico para la empresa.

Por lo antes mencionado, se propone la implementación del método de digestión por microondas, para reducir el tiempo de digestión y aumentar el porcentaje de extracción de cobre.

#### **1.4 Justificación:**

La empresa de análisis de minerales tiene que cumplir con determinados plazos de tiempo: los análisis tienen que ser entregados en un tiempo determinado fijado por el cliente. En caso de que el análisis demore más tiempo, porque se tuvo que hacer un reensayo debido a que algo salió mal en el análisis, la empresa puede tener pérdidas económicas. Además, si la empresa reporta valores que el cliente considera muy altos

o bajos, el cliente puede pedir que se vuelva a realizar el análisis. Esto significa que se tendría que destinar parte de las horas de trabajo que se hubieran usado para analizar otro lote de muestras para analizar un lote que ya debería estar terminado. Por otra parte, la empresa tiene que cumplir con ciertos controles internos de seguridad y salud ocupacional y controles medioambientales.

Por lo anteriormente mencionado, un método que reduzca el tiempo de digestión, disminuya el porcentaje de error, siga cumpliendo con los controles internos de seguridad, salud ocupacional y medioambientales sería beneficioso para la empresa.

El método de digestión por microondas cumple con los requisitos anteriormente mencionados. La digestión tradicional tal como se realizaba en la empresa demoraba entre 2-4h para digerir lotes de alrededor de 40 muestras. Los digestores por microondas demoran menos y extraen más cobre. La cantidad de muestras que un digestor microondas puede digerir depende de su rotor, el cual es diferente para cada modelo/marca. Existen rotores que solo tienen capacidad para 6 muestras y otros, capacidad para 100, pasando por aquellos que pueden acomodar 12, 15, 24 o 44 muestras.

En conclusión, se justifica proponer la digestión por microondas para la digestión de calcopirita.

### **1.5 Marco Teórico:**

La empresa recibe minerales de distintos clientes. Algunos de los minerales que recibe son blenda o esfalerita ( $ZnS$ ), galena ( $PbS$ ) y calcopirita ( $CuFeS_2$ ).

Un mineral es un elemento o compuesto que se da de manera natural sin intervención del hombre, usualmente homogéneo, inorgánico, sólido y cristalino. La definición de mineral no es tan estricta, pues se dice que se puede “sintetizar minerales”, para referirse a la acción de crear cristales con propiedades similares a los minerales. Además, existe una pequeña cantidad de minerales que son orgánicos, como la whewelita ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y solo el mercurio (Hg) es considerado metal líquido. Un mineral no es una roca, pero una roca sí está formada por minerales. Por otro lado, a los sólidos naturales que son amorfos se les llama mineraloides, por ejemplo, el opal A ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).<sup>(16)</sup>

Los minerales de cobre se clasifican en dos grandes grupos, los minerales de cobre sulfurados y los minerales de cobre oxidados. Los minerales de cobre azufrados se caracterizan por ser generalmente opacos y poseer brillo metálico de diferentes colores o, en caso de no ser opacos, son translúcidos, muestran una alta refracción de la luz y poseen brillo adamantino. La mayoría de los minerales de cobre azufrados poseen enlaces mixtos; es decir, con componentes iónicos, metálicos y atómicos. Algunos ejemplos de minerales azufrados de cobre son la chalcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), la digenita ( $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ), la covelita ( $\text{CuS}$ ), la djurleita ( $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ ), la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), la bornita ( $\text{Cu}_9\text{FeS}_4$ ), la enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ), entre otros. El otro grupo de minerales del cobre corresponde a los oxidados. A diferencia de los sulfuros de cobre, los óxidos tienen principalmente enlaces iónicos. Algunos ejemplos de minerales oxidados del cobre son la cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), la tenorita ( $\text{CuO}$ ), la cuprospinel ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ), la delafosita ( $\text{CuFeO}_2$ ), la

dolerofanita ( $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ ), la ericklaxmanita ( $\text{Cu}_4\text{O}(\text{AsO}_4)_2$ ), la kozirevskita ( $\text{Cu}_4\text{O}(\text{AsO}_4)_2$ ), entre otros. <sup>(16)</sup>

Para el caso del cobre, la mena del metal que más se analiza es la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ). De color verduzco a amarillo-verduzco, es el más importante de las menas de cobre, pues, a pesar de que hay minerales con mayor contenido de cobre, es la mena más abundante del metal. Se produce en depósitos de minerales hidrotermales; es decir, acumulaciones de minerales que se forman debido al cruce del agua a través de la corteza terrestre. Usualmente se forma junto a sulfuros de otros metales (como esfalerita ( $\text{ZnS}$ )) y se descompone en otros minerales secundarios de cobre (como azurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3\text{OH})_2$ ), malachita ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ), cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), etc.) por acción del clima (erosión). Existen depósitos de calcopirita en varias partes del mundo, como Broken Hills (Australia), la cordillera americana (Estados Unidos) o los Andes (Sudamérica). El porcentaje de cobre, hierro y azufre en una mena de calcopirita varía con el lugar de procedencia. <sup>(16)</sup>

En este trabajo de suficiencia profesional, me enfocaré específicamente en la digestión ácida de minerales de cobre. La digestión ácida es el proceso por el cual una mezcla o compuesto es descompuesta en sus componentes y luego, algunos (o todos) de sus componentes, disueltos por ácidos. Se caracteriza por ser flexible en el tipo de ácido (o mezcla de ácidos) a usar, flexible en ser de recipiente cerrado o abierto, tiempo y temperatura de digestión y por poder ser automatizada. Los ácidos más usados para la digestión de minerales son el  $\text{HNO}_3$  (oxidante fuerte, usado para digerir sulfuros, seleniuros y telururos), el  $\text{HCl}$  (no oxidante, usado para disolver carbonatos, fosfatos,

boratos y sulfatos), el HF (no oxidante, usado para disolver silicatos), el HClO<sub>4</sub> (oxidante fuerte, usado para digerir sulfuros), el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (oxidante débil y deshidratante, usado para digerir algunos sulfuros y minerales del Nb y Ta) y el H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (no oxidante y usado para digerir cromita, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>(10)</sup>

El porcentaje de extracción de una digestión de minerales depende de la temperatura, presión, tiempo de digestión, cantidad y naturaleza del mineral y concentración, cantidad y naturaleza del solvente. Por ejemplo, muestras que contienen minerales refractarios (aquellos que tienen un alto punto de fusión y son resistentes a descomposición térmica) requieren más tiempos de digestión. El porcentaje de extracción de una digestión de calcopirita en sí misma no puede ser evaluada sino hasta el momento del análisis; sin embargo, es posible realizar una inspección visual al final del proceso, si no existen partículas suspendidas en la disolución final, la digestión fue buena.<sup>(17)</sup>

El proceso de digestión de cobre más simple, el cual se usa en la empresa, consta de 5 pasos. En el primer paso, se agrega HNO<sub>3</sub> concentrado y se calienta a la muestra a 250°C hasta que la liberación y desaparición vapores nitrosos. El ácido tiene la función de disolver el cobre y oxidar la materia orgánica, además de liberar metales traza. La temperatura es tal que permite que se dé la reacción mediante un calentamiento uniforme sin que el calor se concentre en alguna zona específica de la muestra de manera que ninguna parte de la mezcla se sobrecaliente, lo cual previene que la muestra se proyecte. En esta parte, se produce la oxidación del cobre en el mineral cobre divalente, con lo que el mismo se disuelve en el ácido y los iones nitrato se

reducen a  $\text{NO}_2$ . El segundo paso consiste en agregar  $\text{HCl}$  concentrado a la solución concentrado a la solución y calentar a  $250^\circ\text{C}$ . El  $\text{HCl}$  completa la digestión del mineral, pues, a pesar de que el  $\text{HCl}$  por su cuenta no puede disolver cobre, en presencia del ácido nítrico sí puede digerir cobre ya que forma cloruro de nitrosilo ( $\text{NOCl}$ ) y cloro atómico, los cuales son oxidantes fuertes. El motivo específico de agregar los ácidos en ese orden es que el cobre no se disuelve en  $\text{HCl}$  si es que no hay  $\text{HNO}_3$  en el medio. El  $\text{HCl}$  también ayuda a disolver sulfuros que podrían precipitar y ocluir (“atrapar”) al cobre y evitar su disolución y ayuda a disolver el hierro para que sea eliminado de la muestra en un paso posterior. Luego, se agrega ácido sulfúrico diluido (50%) y se calienta a  $300^\circ\text{C}$  hasta aparición de vapores blancos, para desplazar nitratos y cloruros de la solución y formar sulfatos. Posteriormente, se enfría la muestra a  $240^\circ\text{C}$ , se agrega gotas de  $\text{HNO}_3$  y se calienta a  $300^\circ\text{C}$  hasta la aparición de vapores marrones por media hora. En esta parte, se está oxidando la materia orgánica. Finalmente, se agrega peróxido de hidrógeno al 5% y se calienta a  $300^\circ\text{C}$  por cinco minutos con el fin de oxidar a los interferentes arsénico y antimonio para que no reaccionen con el agente titulante redox y redissolver (“retomar”) el metal.

La digestión ácida posee algunas ventajas. En primer lugar, es flexible en el ácido o mezcla de ácidos a usar dependiendo del mineral que se pueda digerir, además de que los ácidos típicamente usados son comercialmente disponibles en alto grado de pureza. Además, es flexible en el control de la temperatura y al momento de agregar reactivos. Una desventaja del método de digestión multiácida es que las temperaturas máximas de digestión de las muestras están limitadas por el punto de ebullición del ácido o

mezcla de ácidos usados en la muestra. Además, se requiere una mayor cantidad de reactivo en comparación con otros métodos, existe un riesgo mayor de contaminación de las muestras y un mayor riesgo de pérdida de muestra debido a la mayor manipulación de las mismas. El hecho de que la empresa realiza la digestión en recipientes abiertos (matraces graduados) también implica cierta pérdida de materiales volátiles (B, Cr, etc) y la potencial introducción de partículas aéreas en los matraces.

(5)

El método de digestión por microondas consiste en suministrar la energía para la digestión por medio de radiación microondas de una frecuencia de 2450 MHz, en vez de hacerlo por conducción o convección. Esta energía radiante excita a las moléculas polares y a los iones por medio de los mecanismos de rotación dipolar y conductancia iónica. La rotación dipolar es el mecanismo por el cual las moléculas polares intentan alinearse con el componente eléctrico de la radiación microondas y, debido a que el campo cambia de dirección más rápidamente que el movimiento de las moléculas, se produce fricción entre las moléculas, y con ello, transferencia de energía entre las moléculas y calentamiento del medio. La conductancia iónica consiste en que los iones son afectados por el campo eléctrico de las ondas microondas causando que se muevan y colisionen, convirtiendo energía cinética en térmica. Estos métodos de calentamiento son más rápidos que el calentamiento térmico tradicional pues no dependen de la conductividad del material del recipiente ya que se dan directamente en las moléculas de manera instantánea. <sup>(18)</sup> Además, la radiación microondas permite romper aglomeraciones de partículas de manera más rápida de lo que lo hace solamente el



proceso de solvatación, con lo que nuevas superficies son expuestas a los reactivos y la velocidad de reacción aumenta. Por último, el método de digestión por microondas, a diferencia de la digestión por calentamiento ordinario, es compatible con el uso de recipientes cerrados pues solo calienta la fase líquida pero no la fase gaseosa, con lo que se puede llegar a altas temperaturas a presiones bajas. <sup>(5)</sup>

Los digestores por microondas son aparatos que permiten digerir distintos tipos de muestras. Al igual que los hornos microondas caseros, los digestores microondas producen las microondas en un magnetrón. Un magnetrón es un dispositivo compuesto por un cátodo central negativo, un ánodo positivo con forma de anillo que presenta cavidades y rodea el cátodo y un imán paralelo al cátodo. Al estar afectadas por el campo eléctrico producido por los electrodos y el campo magnético producido por el imán, los electrones emitidos por el cátodo siguen una trayectoria circular dentro del magnetrón e interactúan con las cavidades del ánodo, que los desaceleran y aceleran, produciendo las ondas microondas. Estas microondas son dirigidas hacia a la cámara de las muestras por un tubo llamado guía de ondas. Una vez dentro de esta cámara, las microondas son reflejadas por las paredes de la cámara hacia las muestras. <sup>(19)</sup>

Los digestores microondas cuentan con sensores de presión piezoeléctricos (cristales piezoeléctricos), los cuales generan electricidad a partir de estrés mecánico producto de las variaciones de la presión. Esta corriente se usa para medir los cambios de presión.

<sup>(20)</sup> Además, los digestores microondas cuentan con resistencias de platino que sirven como sensores de temperaturas. Estos sensores contienen hilos de platino los cuales aumentan su resistencia a medida que aumentan su temperatura. Estos cambios de

resistencia se usan para medir los cambios de temperatura. <sup>(21)</sup> Los digestores microondas también cuentan con software que permiten programar y modificar métodos de digestión, controlando la temperatura, presión y potencia; también permiten graficar funciones entre los parámetros involucrados en una digestión; por ejemplo, temperatura vs tiempo. Además, tienen cronómetros, sistema de enfriamiento, de refrigeración y un sistema de eliminación de sobrepresión. Poseen rotores giratorios, donde pueden acomodar diferentes cantidades de muestras, desde 6 hasta 100, dependiendo del modelo y la marca. Estos rotores ayudan a que las muestras se calienten de manera homogénea, evitando que algunas muestras se calienten más que otras.

## **II OBJETIVOS:**

### **2.1 Objetivo general**

Proponer la implementación del método de digestión por microondas para la digestión de cobre a partir de una muestra de calcopirita.

### **2.2 Objetivos específicos**

\*Analizar la eficacia (porcentaje de extracción de cobre) del método de digestión tradicional y el del método de digestión microondas.

\*Analizar la eficiencia (tiempo) del método de digestión tradicional y el del método de digestión microondas.

\*Comparar las especificaciones técnicas y costo de diversos digestores microondas

### **III METODOLOGÍA**

Se comparará las variables dependientes: eficacia y eficiencia de la digestión tradicional y por microondas para la digestión de calcopirita. Luego, se comparará las especificaciones técnicas y costo por muestra de los digestores microondas.

La eficacia se define como el porcentaje de extracción de cobre de la muestra de calcopirita. La unidad de medición será el porcentaje de extracción de cobre.

La eficiencia se define como el tiempo necesario para que el método de digestión produzca una solución apta para el análisis. La unidad de medición será el minuto.

Las especificaciones técnicas se definen las características de los digestores microondas fijadas por el fabricante. Los costos por muestra se definen como el dinero necesario para comprar el equipo necesario para realizar la digestión por muestra. La unidad de medición será el dólar.

Las variables independientes serían el tipo de método de digestión (por microondas y tradicional).

El plan de análisis consistirá en la revisión sistemática de bibliográfica especializada que compare el porcentaje de extracción de cobre y/o el tiempo de digestión de la digestión tradicional de calcopirita con la digestión por microondas. Los artículos de referencia usados deben ser parte de una revista indexada. Los datos se recopilarán en una tabla comparativa para ambos métodos de digestión. Para los costos se comparará el precio de los digestores microondas dividido entre la cantidad de muestras que pueden digerir.

Los operadores booleanos a usar en la búsqueda de información son “chalcopirite leaching”, “microwave leaching” y “chalcopirite microwave leaching”. Las bases de datos a usar serán Google Academics, Refseek, y Sciencedirect. Una vez encontrado las fuentes de información, solo se incluirán en el trabajo aquellas que sean fuentes primarias y/o revisiones sistemáticas, en español o inglés, que estudien específicamente el porcentaje de extracción de cobre y/o tiempo de digestión de la digestión por microondas y digestión tradicional. Se excluirá fuentes de información secundarias y terciarias, cualquier fuente de información que no esté en español o inglés o que solo estudie algún aspecto de la digestión tradicional y/o por microondas que no sea el porcentaje de extracción de cobre o el tiempo de digestión.

Los resultados serán resumidos en una tabla de datos donde compararé los resultados que cada artículo obtuvo en cuanto tiempo digestión y porcentaje de extracción de cobre. Además, se describirá cada artículo usado en el trabajo.

Para elegir un digestor por microondas específico, se comparará el costo por muestra de los digestores comercialmente disponibles dividiendo el costo de cada equipo entre el número de muestras que puede digerir. El digestor que tenga las especificaciones técnicas adecuadas y el menor costo por muestra será el elegido.

Costo por muestra= (costo del equipo) / (cantidad de muestras que puede digerir)

Finalmente, se propondrá la aplicación del método de digestión microondas en un modelo de digestor microondas específico para la digestión de cobre en calcopirita.

#### IV RESULTADOS

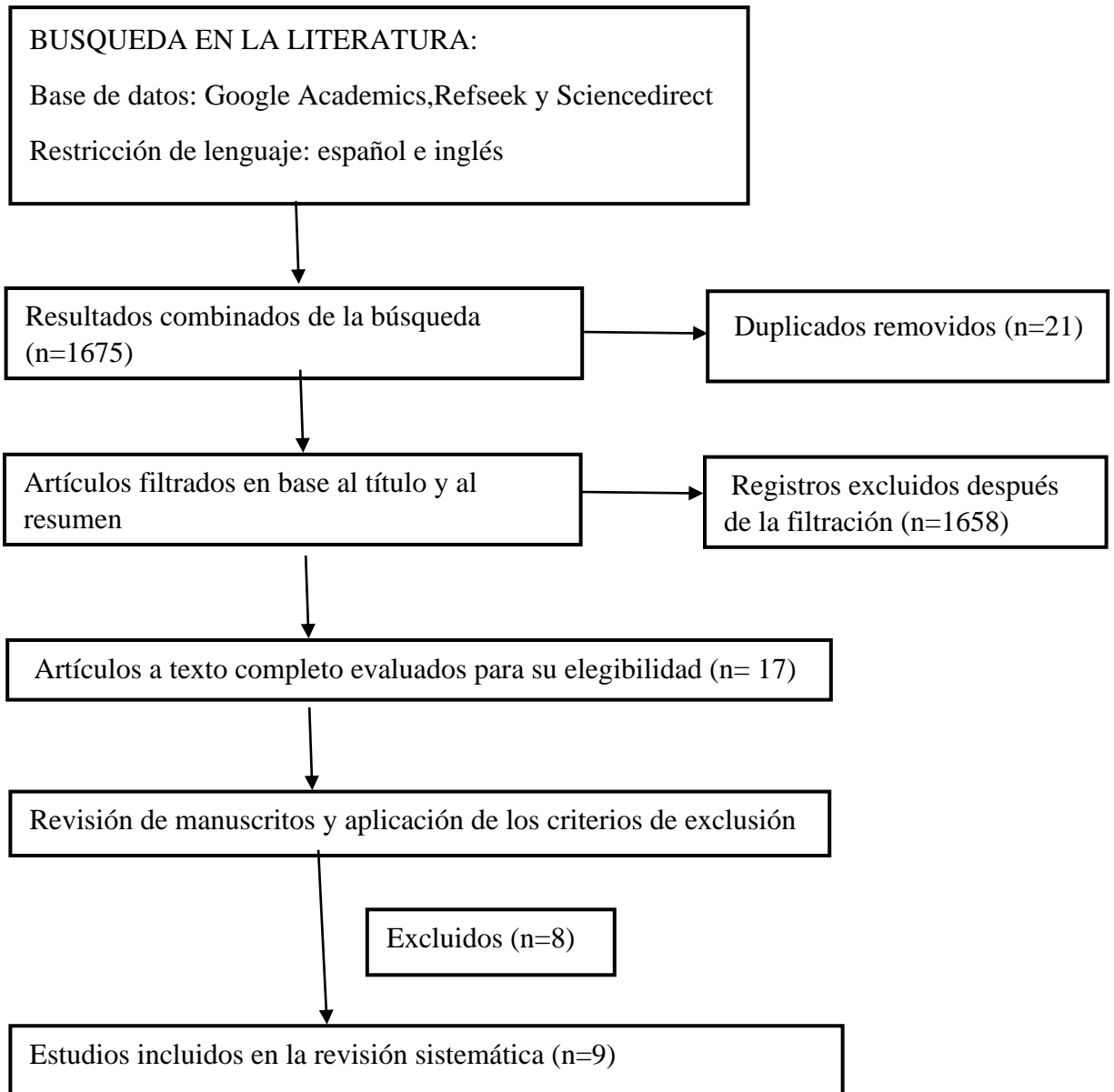


Diagrama 1: Flujo de selección de artículos

**4.1 Tabla de comparación de la eficacia (% de extracción de cobre) de los tipos de digestión**

| Autor                                | Digestión tradicional  |  |  | Digestión microondas   |                                    |  | Resultados   |
|--------------------------------------|--|--|--|--|------------------------------------|--|--|
|                                      | Reactivos  | Equipo                                     | Parámetros   | Reactivos  | Equipo                             | Parámetros   |  |
| Smith y Cousins (1985)               | HCl, HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HF                      | Beaker                                     | Tiempo :60-90min<br>Concentración de los ácidos:<br>HCl 38%,<br>HNO <sub>3</sub> 68%,<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 98,3%  | KClO <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> , HF  | Horno microondas Toshiba ER800 BTC | Tiempo: 3 min<br>Masa de KClO <sub>3</sub> , 1,5g<br>Concentración del HNO <sub>3</sub> :68%   | % de extracción de cobre para la digestión tradicional: 0,078-26,36%<br>% de extracción de cobre para la digestión microondas: 0,081-26,62%                        |
| Al-Harasheh, Kingman S, et al (2005) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | Matraz de fondo redondo, baño termostático | Temperatura: 50-90°C<br>Tiempo: 30-180 min<br>Concentración de los reactivos:<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,5M<br>Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 0,25M<br>Tamaño de partícula:20 µm | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | Digestor microondas MARS X         | Temperatura: 50-90°C<br>Tiempo:30-180 min<br>Concentración de los reactivos:<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,5M<br>Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 0,25M<br>Tamaño de partícula: 38-106 µm | % de extracción de cobre para la digestión tradicional: 0,005-0,13%<br>% de extracción de cobre para la digestión microondas: 0,01-0,17%<br>microondas: 20-120 min |

|                            |  |  |   |                                |   |  |   |
|----------------------------|--|--|---|--------------------------------|---|--|---|
| Havlik T (2010)            | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{FeCl}_3$ y $\text{HCl}$ , $\text{O}_3$ y $\text{H}_2\text{SO}_4$ |  | Tiempo: 0-120 min<br>Temperatura: 20-90°C   | $\text{FeCl}_3$ y $\text{HCl}$ | Horno microondas de 900W y 2450 MHz         | Temperatura: 104°C<br>Volumen: 50-400ml<br>Masa de $\text{FeCl}_3$ : 1-10g<br>Concentración de $\text{HCl}$ : 0-1M   | % de extracción para la digestión tradicional: 12-19%<br>% de extracción para la digestión microondas: 26-34% |
| Yurdagul T y Erol K (2010) | $\text{H}_2\text{SO}_4$  | Recipiente de reacción estándar, calentador-agitador | Tiempo: 30-1440 min<br>Temperatura: 25,50,75 y 95°C<br>Masa: 30g<br>Concentración del ácido: 1M<br>Velocidad de agitación: 400rpm | $\text{H}_2\text{SO}_4$        | Horno microondas casero de 800 W y 2,45 GHz | Tiempo: 480 min<br>Temperatura: 25,50,75 y 95°C<br>Masa: 30g<br>Concentración del ácido: 1M<br>Velocidad de agitación: 400rpm<br>Potencia: 200W, 500W y 800W | % de extracción para la digestión tradicional: 10-12%<br>% de extracción para la digestión microondas: 32-52% |
| Onul K y Neishi M, (2013)  | $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$   |  | Tiempo: 1h-6h<br>Temperatura: 50-140°C<br>Tamaño de partícula < 100 $\mu\text{m}$   | $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,      | Digestor microondas Berghof MWS-3           | Tiempo: 1h-6h<br>Temperatura: 50°C-140°C   | % de extracción para la digestión tradicional: 5-10%<br>% de extracción para la digestión microondas: 29-56%  |

|                                      |   |  |   |   |                            |   |   |
|--------------------------------------|---|--|---|---|----------------------------|---|---|
|                                      |   |  | Ratio sólido/líquido: 0,01-0,05 g/ml<br>Concentración de reactivos<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1-1M,<br>Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 0,05 M- 0,2 M           |   |                            |   |   |
| Kilicarslan A , Onul K, et al (2015) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | Baño con agitación GFL 1083                                    | Concentración de los reactivos:<br>K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,01-0,4 M,<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M-2M<br>Temperatura: 25 °C- 90°C<br>Tiempo: 0-180 min | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | Digestor microondas MARS X | Concentración de K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : 0M-0,3M<br>Temperatura: 50°C-90°C<br>Tiempo: 30-60 min | % de extracción para la digestión tradicional: 8-95,41%<br>% de extracción para la digestión microondas: 10->95,41% |
| Ton W, Yungliang Z, et al (2017)     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | Matraz de 3 bocas<br>Equipo calentador homotermico SHZ-D (III) | Temperatura: 60°-90°C<br>Tiempo: 0,5h-10h<br>Concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :0-1,8M  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | Reactor químico MASIIPlus2 | Temperatura: 60°-90°C<br>Tiempo: 0,5h-10h<br>Concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :0-1,8M                    | % de extracción para la digestión tradicional:3-26 %<br>% de extracción para la digestión microondas: 4-27,5%       |
| Ton W, Yungliang Z, et al (2020)     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>   | Matraz de 3 bocas<br>Equipo calentador                         | Temperatura: de ebullición  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>   | Matraz de 3 bocas          | Temperatura: de ebullición  | % de extracción para la digestión tradicional: 16-29%   |



|                                |  | homotermico<br>SCCL-2A | Tiempo de<br>digestión: 0,5h-<br>10h  |   | Reactor<br>químico<br>MASIIPlus2                                      | Tiempo de<br>digestión:<br>0,5h-10h   | % de extracción para<br>la digestión<br>microondas: 17-60%  |
|--------------------------------|--|------------------------|---|---|---|---|---|
| Saeid Z, Mohammad<br>R, (2022) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>NaCl,<br>Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ,<br>FeCl <sub>3</sub> ,H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Matraces<br>Erlenmeyer | Tiempo: 1,2 y<br>3h<br>Temperatura:<br>50, 75 y 90°C<br>Concentración<br>del H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :<br>0,5M<br>Concentración<br>del oxidante:<br>0,2, 0,25, 0,3 y<br>0,4 M para el<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,0,05 M<br>para el FeCl <sub>3</sub> y<br>0,15M para el<br>FeCl <sub>3</sub><br>Concentración<br>del NaCl:0, 1 y<br>2 M | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaCl,<br>Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ,<br>FeCl <sub>3</sub> ,H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Matraces<br>Erlenmeyer<br>Reactor<br>químico<br>microondas<br>de 300W | Tiempo: 1,2 y<br>3h<br>Temperatura:<br>50, 75 y 90°C<br>Concentración<br>del H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :<br>0,5M<br>Concentración<br>del oxidante:<br>0,2, 0,25, 0,3 y<br>0,4 M para el<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,0,05 M<br>para el FeCl <sub>3</sub> y<br>0,15M para el<br>FeCl <sub>3</sub><br>Concentración<br>del NaCl:0, 1 y<br>2 M | % de extracción para<br>la digestión<br>tradicional: 5,71-<br>39,7%<br>% de extracción para<br>la digestión<br>microondas: 8,37-<br>40,9% |

*Tabla 1: Comparación de la eficacia (% de extracción) de los dos tipos de digestiones*

#### 4.2 Tabla de comparación de la eficiencia (tiempo) de los tipos de digestión

| Autor                                | Digestión tradicional   |  |  | Digestión microondas   |                                     |  | Resultados  |
|--------------------------------------|---|--|--|--|-------------------------------------|--|---|
|                                      | Reactivos   | Equipo                                     | Parámetros   | Reactivos  | Equipo                              | Parámetros   |   |
| Smith y Cousins (1985)               | HCl, HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HF   | Beaker                                     | Tiempo :60-90min<br>Concentración de los ácidos:<br>HCl 38%,<br>HNO <sub>3</sub> 68%,<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 98,3%  | KClO <sub>3</sub> , HNO <sub>3</sub> , HF  | Horno microondas Toshiba ER800 BTC  | Tiempo: 3 min<br>Masa de KClO <sub>3</sub> , 1,5g<br>Concentración del HNO <sub>3</sub> :68%   | Tiempo necesario para la digestión tradicional: 60-90 min<br>Tiempo necesario para la digestión microondas: 3 min       |
| Al-Harashah, Kingman S, et al (2005) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  | Matraz de fondo redondo, baño termostático | Temperatura: 50-90°C<br>Tiempo: 30-180 min<br>Concentración de los reactivos:<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,5M<br>Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 0,25M<br>Tamaño de partícula:20 µm | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | Digestor microondas MARS X          | Temperatura: 50-90°C<br>Tiempo:30-180 min<br>Concentración de los reactivos:<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,5M<br>Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 0,25M<br>Tamaño de partícula: 38-106 µm | Tiempo necesario para la digestión tradicional: 30-180 min<br>Tiempo necesario para la digestión microondas: 20-120 min |
| Havlik T (2010)                      | Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , FeCl <sub>3</sub> y HCl, O <sub>3</sub> y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |  | Tiempo:0-120 min<br>Temperatura: 20-90°C   | FeCl <sub>3</sub> y HCl  | Horno microondas de 900W y 2450 MHz | Temperatura: 104°C<br>Volumen: 50-400mL<br>Masa de FeCl <sub>3</sub> : 1-10g   | Tiempo necesario para la digestión tradicional: 60-120 min<br>Tiempo necesario para la digestión                        |

|                            |   |  |   |                                  |   |  |   |
|----------------------------|---|--|---|----------------------------------|---|--|---|
|                            |   |  |   |                                  |   | Concentración de HCl:0-1M  | microondas: 25-75 min   |
| Yurdagul T y Erol K (2010) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | Recipiente de reacción estándar, calentador-agitador | Tiempo: 30-1440 min<br>Temperatura: 25,50,75 y 95°C<br>Masa: 30g<br>Concentración del ácido: 1M<br>Velocidad de agitación: 400rpm   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | Horno microondas casero de 800 W y 2,45 GHz | Tiempo: 480 min<br>Temperatura: 25,50,75 y 95°C<br>Masa: 30g<br>Concentración del ácido: 1M<br>Velocidad de agitación: 400rpm<br>Potencia: 200W, 500W y 800W | Tiempo necesario para la digestión tradicional: 30-1440 min<br>Tiempo necesario para la digestión microondas: 480 min |
| Onul K y Neishi M, (2013)  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> |  | Tiempo: 1h-6h<br>Temperatura: 50-140°C<br>Tamaño de partícula < 100 μm<br>Ratio sólido/líquido: 0,01-0,05 g/mL<br>Concentración de reactivos H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1-1M, | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , | Digestor microondas Berghof MWS-3           | Tiempo: 1h-6h<br>Temperatura: 50°C-140°C   | Tiempo necesario para la digestión tradicional: 60-180min<br>Tiempo necesario para la digestión microondas: 30-90 min |

|                                      |   |  |   |   |   |   |   |
|--------------------------------------|---|--|---|---|---|---|---|
|                                      |   |  | Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 0,05 M- 0,2 M   |   |   |   |   |
| Kilicarslan A , Onul K, et al (2015) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>    | Baño con agitación GFL 1083                                    | Concentración de los reactivos:<br>K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0,01-0,4 M,<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M-2M<br>Temperatura: 25 °C- 90°C<br>Tiempo: 0-180 min | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>    | Digestor microondas MARS X                      | Concentración de K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : 0M-0,3M<br>Temperatura: 50°C-90°C<br>Tiempo: 30-60 min | Tiempo necesario para la digestión tradicional: 60-180 min<br>Tiempo necesario para la digestión microondas: 30-60 min  |
| Ton W, Yungliang Z, et al (2017)     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  | Matraz de 3 bocas<br>Equipo calentador homotermico SHZ-D (III) | Temperatura: 60°-90°C<br>Tiempo: 0,5h-10h<br>Concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :0-1,8M  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>  | Reactor químico MASIIPlus2                      | Temperatura: 60°-90°C<br>Tiempo: 0,5h-10h<br>Concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :0-1,8M                    | Tiempo necesario para la digestión tradicional: 30-600 min<br>Tiempo necesario para la digestión microondas: 28-596 min |
| Ton W, Yungliang Z, et al (2020)     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | Matraz de 3 bocas<br>Equipo calentador homotermico SCCL-2A     | Temperatura: de ebullición<br>Tiempo de digestión: 0,5h-10h   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> | Matraz de 3 bocas<br>Reactor químico MASIIPlus2 | Temperatura: de ebullición<br>Tiempo de digestión: 0,5h-10h   | Tiempo necesario para la digestión tradicional: 40-300min<br>Tiempo necesario para la digestión microondas: 30-75min    |

Tabla 2: Comparación de la eficiencia (tiempo) de los dos tipos de digestión

### **4.3 Descripción de los artículos usados**

#### 4.3.1 Artículo 1 (Smith y Cousins, 1985 <sup>(11)</sup>)

En este estudio, los investigadores compararon el porcentaje de extracción de cobre (y níquel) de minerales sulfurados extraídos de varias minas, molinos y hornos de fundición. Las muestras fueron tomadas de diferentes etapas de un proceso de flotación luego que fueran pulverizadas en una malla 400. Para la digestión tradicional, usaron 0,5 g de cada muestra y una mezcla de 15 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, 15 mL de HCl concentrado, 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 2mL de HF y beakers de 250 mL. Para la digestión por microondas, usaron 0,5 g o 1g de cada muestra, 1,5g de KClO<sub>3</sub>, 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, 5 ml de HF, recipientes Savillex y un horno microondas de cocina de la marca Toshiba modelo ER-800 BTC.

Los resultados indican que el porcentaje de extracción de cobre por el método de digestión de microondas es ligeramente mayor que el porcentaje de extracción del método de digestión tradicional. A pesar de que no se llegó a la disolución completa con el método de digestión microondas, este mostró un ahorro de tiempo, pues se toma 10 minutos en dar una solución apta para el análisis, en comparación con el método tradicional que se demora 1 hora y media.

Este artículo lo incluí en el trabajo porque la mezcla ácida que usaron en la digestión tradicional es muy similar a la mezcla de ácidos que se usa en la empresa, por lo que muestra de manera patente las ventajas que tendría aplicar la digestión por microondas. Al ser uno de los primeros estudios del tema, sirvió como referencia para futuros estudios en esta línea de investigación.

#### 4.3.2 Artículo 2 (Al-Harahsheh, Kingman S, et al 2005 <sup>(12)</sup>)

En este estudio, los investigadores compararon la influencia de la temperatura y tamaño de partícula en el porcentaje de extracción de cobre de la calcopirita para la digestión tradicional

y por microondas. El mineral provino de una tienda de minerales de Londres (Gregory, Bottley and Lloid). La calcopirita fue separada del quartz y la esfalerita también presentes en el mineral, limpiada a mano, pulverizada a diferentes tamaños de partícula, lavada con acetona y secada al vacío. Se pesó 5g para cada muestra. La digestión tradicional se realizó con 250 mL de solución que contenía  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M y  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  0,25 M en un matraz de fondo redondo de 500 ml sumergido en un baño maría termostático. La digestión de microondas fue realizada en un digestor de la marca MARS, modelo MARS X, el cual tiene 3 configuraciones de potencia (300, 600 y 1200 W). Los investigadores usaron una fracción de la potencia de 300W para calentar 50 ml de solución hasta la temperatura determinada y luego agregaron 0,2 g de calcopirita, la cual se calentó por determinado tiempo.

Para determinar los efectos de la temperatura en el porcentaje de extracción del cobre, los investigadores, midieron el porcentaje de extracción de cobre en un rango de temperaturas de 50-90°C en intervalos de 10°C. Los investigadores descubrieron que, para una temperatura determinada y tiempo de extracción determinado, la digestión por microondas extraía más cobre que la digestión tradicional. Además, para una temperatura determinada y un porcentaje de extracción determinada, el tiempo de digestión es menor. A pesar de que en este trabajo no se va a tomar en cuenta específicamente cómo afecta la agitación a los tipos de digestión, de todas formas se debe mencionar que los investigadores encontraron que, para la digestión tradicional, existe una relación directa entre la agitación y el porcentaje de extracción de cobre; sin embargo, la eficiencia de la digestión por microondas se ve dañada por la agitación. Más importante aún, la eficiencia de la digestión por microondas es mayor que la eficiencia de la digestión tradicional, incluso cuando la tradicional usa agitación.

Este estudio fue incluido porque usa el sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . El  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es usado por la empresa en su proceso de digestión, por lo que provee evidencia de que la digestión en ácido sulfúrico es potenciada por los microondas. Por otra parte, este artículo también propone una explicación de por qué la digestión microondas es más rápida que la digestión tradicional. Según los investigadores, las ondas microondas crean un gradiente (o diferencia) de temperatura entre la solución líquida y el mineral sólido que crea corrientes térmicas. Estas corrientes térmicas barren a los productos de la interfase de la reacción, con lo cual más superficie del mineral queda expuesta. Esta explicación es importante para este trabajo, pues se pretende demostrar que la digestión por microondas le conviene a la empresa y al ser esta explicación genérica, es independiente de qué reactivos se use y, por lo tanto, puede ser aplicada para cualquier reactivo usado en la digestión, incluyendo a los usados por la empresa. Los investigadores también explicaron que estas corrientes térmicas “lavan” la capa de azufre elemental derretido que cubre a las partículas de calcopirita e inhibe la velocidad de reacción. Esta última explicación también es importante para las reacciones que forman mucho azufre, como las que involucran al ácido sulfúrico, un reactivo que usa la empresa.

#### 4.3.3 Artículo 3 (Havlik T, 2010 <sup>(22)</sup>)

En esta investigación se comparó el porcentaje de extracción de cobre o eficacia de 5 métodos de digestión para muestras de calcopirita provenientes de Cuba a diferentes tiempos entre 0 y 120 minutos. De esos 5 métodos, 3 corresponden al calentamiento tradicional (el primer método usa  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a la temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , el segundo método,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{HCl}$  a la temperatura  $95^\circ\text{C}$  y el tercer método,  $\text{O}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a la temperatura de  $20^\circ\text{C}$ ) y 2 al calentamiento con radiación (el cuarto método usaba  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{HCl}$  además de radiación de

alta frecuencia y el quinto método,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{HCl}$  y microondas). Para la digestión microondas se usó una frecuencia de 2450 MHz y una potencia de hasta 900 W.

Se determinó que, para cualquier tiempo entre 0 y 120 minutos, la digestión por microondas tenía el mayor porcentaje de extracción de cobre de entre los 5 métodos usados. Además, para un porcentaje de extracción de cobre determinado, el tiempo de digestión por microondas era el menor de los 5 métodos usados. Es decir; la digestión por microondas demostró ser el más eficaz y eficiente de los métodos usados. El estudio también determinó algunas diferencias en la cinética de las digestiones tradicionales con la digestión por microondas. Por ejemplo, a altas temperaturas (entre 40 y 95°C) para la digestión con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y a casi todo el rango de temperaturas (entre 3,5 y 95°C) para la digestión con  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{HCl}$ , la velocidad de reacción está controlada por la generación de una capa de azufre en la superficie de reacción. Esto no sucede con la digestión por microondas, en la que la rapidez de la digestión depende más de la velocidad de difusión de los disolventes a la superficie de reacción. Los investigadores también determinaron valores óptimos de digestión para 2g de mineral, los cuales son 15 minutos de digestión (en este tiempo todo el cobre ya está disuelto), 200 mL de agua (por arriba y por debajo de este valor la eficacia es menor), 6,5 g de  $\text{FeCl}_3$  (la cantidad estequiométrica) y una concentración de  $\text{HCl}$  de entre 0,25 y 0,5 M.

Este artículo fue incluido en este trabajo porque usa un ácido que es usado por la empresa, el  $\text{HCl}$  y ofrece una explicación genérica de por qué la digestión por microondas es mejor que la tradicional, al explicar parte de la cinética de las digestiones. Al ser estos mecanismos genéricos, se pueden usar para justificar el uso de la digestión por microondas en la empresa,



a pesar de que el procedimiento de digestión usado en este paper no sea exactamente el mismo al usado en la empresa.

#### 4.3.4 Artículo 4 (Yurdagul T y Erol K, 2010 <sup>(23)</sup>)

En esta investigación se determinó los efectos de las microondas, temperatura y tiempo en la digestión de calcopirita proveniente de la mina Kure, en Turquía. La digestión tradicional se llevó a cabo en un recipiente de reacción cerrado y equipado con un agitador-calentador, termómetro de mercurio y un agitador magnético (marca Heidolph) a 400 rpm. Para la digestión microondas se usó un horno microondas de 800 W y crisoles de cerámica. Se usó 30g de muestra, ácido sulfúrico 1M como solvente para ambas digestiones.

Los resultados mostraron que, para ambos tipos de digestión, a mayor temperatura y tiempo de digestión, mayor porcentaje de extracción de cobre excepto a las temperaturas cercanas al punto de ebullición (mayores a 75°C) de la solución. También concluyeron que, para un tiempo de digestión y temperatura determinadas, la digestión por microondas tiene una eficacia mayor. Este estudio también investigó la influencia de la potencia del horno microondas sobre el porcentaje de extracción de cobre: a una potencia baja (200 W) las extracciones fueron bajas y se mantuvieron bajas a pesar de se aumentaba el tiempo de digestión y/o temperatura; mientras que a potencias moderadas y altas (500 W y 800 W) las extracciones fueron mayores y aumentaron en mayor medida al aumentar la temperatura y/o tiempo de digestión. Además, por encima de 500 W algunas partes de la muestra se tornan incandescentes (emiten radiación electromagnética por efecto del calor) y se forman zonas de calor que consumen más energía que el resto de la mezcla. El estudio también encontró que las microondas causan modificaciones el mineral, pues convierten al cobre en

calcocianita ( $\text{CuSO}_4$ ) cuando la potencia es 500 W o más; a menores potencias de 200 W no hubo cambio de fases en el mineral.

Este estudio fue incluido porque compara la eficacia de la digestión tradicional de la calcopirita con la digestión por microondas y porque usa el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (un ácido usado en la empresa).

#### 4.3.5 Artículo 5 (Onul K y Neishi M, 2013) <sup>(13)</sup>

Esta investigación comparó la digestión tradicional y por microondas de muestras de calcopirita provenientes de Turquía en el sistema  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Para ambas digestiones, las muestras fueron trituradas a partículas de 100 micrómetros y secadas a  $110^\circ\text{C}$  por 120 minutos. Asimismo, para ambas digestiones, se usó primero  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentración 96% p/p y temperatura ambiente para determinar primero el ratio sólido/líquido óptimo. Luego, se determinó las molaridades óptimas del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y del  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Finalmente, se determinó la influencia de la temperatura y tiempo en la eficiencia de la digestión. Para la digestión por microondas, se usó el digestor modelo Berghof MWS-3.

Los investigadores hallaron que la eficiencia de extracción era máxima a un ratio sólido/líquido de 1/100 g/mL y, con ese dato, se determinó que la molaridad óptima era 0,5 M para el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 0,05M para el  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Se concluyó también que para ambos métodos existe una relación directa entre la temperatura y la eficiencia de la digestión, pero para cualquier temperatura entre  $50^\circ\text{C}$  y  $140^\circ\text{C}$  la eficiencia de la digestión por microondas es 3 veces mayor que la de la digestión tradicional. Además, para ambos métodos, a mayor tiempo de digestión, mayor eficiencia y, de manera similar de la temperatura, para cualquier tiempo (entre 1h y 6h), la eficiencia de la digestión microondas es el doble a la de la digestión

tradicional; sin embargo, los cambios de temperatura tienen un mayor efecto (incremento) en la eficiencia de la digestión por microondas que en la tradicional.

Este artículo fue incluido porque usa el sistema sulfato férrico- ácido sulfúrico, siendo el ácido sulfúrico un reactivo importante en el método usado por la empresa. Además, y más importante, este artículo explica sus resultados de una manera tal que permite generalizarlos, pues observaron, por medio de un SEM, que las microondas producían rupturas (grietas) en las partículas del mineral, lo que incrementa el área superficial y, con ello, la velocidad de reacción. Los investigadores también usaron la explicación de Al-Harashneh para complementar la discusión de sus resultados. Debido a que estas explicaciones son genéricas para la digestión de calcopirita en microondas, se pueden también aplicar a la digestión realizada por la empresa.

#### 4.3.6 Artículo 6 (Kilicarsan A, Onol K, et al 2015)<sup>(14)</sup>

Este estudio comparó el efecto de la temperatura y la concentración de los reactivos usados en la eficiencia de la digestión tradicional y por microondas y la eficiencia de ambos tipos de digestión para condiciones similares. La calcopirita usada fue extraída de la planta Eti Copper Inc en Turquía. Las muestras fueron pulverizadas a un tamaño de partícula menor a 100 micrómetros. La digestión tradicional se realizó en beakers sumergidos en un baño de agua con agitador modelo GFL. Se mezcló soluciones de  $H_2SO_4$  con diferentes concentraciones de  $K_2Cr_2O_7$  y se agitó los beakers por 180 minutos a temperaturas específicas determinadas. Para la digestión por microondas se colocó las muestras con 50ml de  $H_2SO_4$  0,5 M y  $K_2Cr_2O_7$  de diferentes concentraciones en un digestor de la marca MARS- Xpress y se digitaron por 30 y 60 min.

Los investigadores encontraron que, para la digestión tradicional una concentración determinada de  $K_2Cr_2O_7$  (0,15 M), la eficacia aumenta con la concentración de  $H_2SO_4$  entre 0,1 M y 0,5 M y están en relación inversa por encima de 0,5 M; de manera similar el incremento de la concentración de  $K_2Cr_2O_7$  (entre 0,01 y 0,04 M) para una concentración determinada de  $H_2SO_4$  (0,5M). Además, para una concentración determinada de  $K_2Cr_2O_7$  (0,15M) y  $H_2SO_4$  (0,5M) hay una relación directa entre la temperatura (para las temperaturas entre 25°C y 90°C) y la eficacia de la digestión y entre el tiempo (entre 30 y 180 min) y la eficacia de la digestión. Por otra parte, se determinó la digestión por microondas tiene una mayor eficacia de extracción que la digestión tradicional para una concentración de  $H_2SO_4$  y tiempo de extracción determinado siempre y cuando la temperatura y concentración de  $K_2Cr_2O_7$  sea altas (90°C a más y 0,5 M a más). De sus resultados también se puede ver que para una alta concentración determinada de  $K_2Cr_2O_7$  y una alta temperatura determinada, para una concentración determinada de  $H_2SO_4$ , un porcentaje de extracción determinado de cobre se alcanza en un tiempo menor para la digestión por microondas que para la digestión tradicional.

Esta investigación fue incluida en este estudio porque estudia el sistema  $K_2Cr_2O_7$ -  $H_2SO_4$ , siendo el  $H_2SO_4$  un ácido usado por la empresa. A pesar de que la empresa no usa el  $K_2Cr_2O_7$ , sino más bien el  $HNO_3$ , el dicromato también es una buena opción para la digestión, pues funciona de una manera similar, oxidando el cobre de la calcopirita. El  $K_2Cr_2O_7$  también es comercialmente disponible y digesta la calcopirita en menos pasos que la combinación  $HNO_3$  –  $HCl$ . En caso de se quiere economizar el tiempo de digestión aún más, esta es una opción por considerar.

#### 4.3.7 Artículo 7 (Wen T, et al 2017) <sup>(15)</sup>

En esta investigación se determinó la influencia de las ondas microondas en la digestión de calcopirita proveniente de la corporación Daye Non Ferrous Corporation en China en el sistema  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ . El estudio también determinó la influencia de las microondas en la energía de activación de la reacción, la temperatura interfacial de la reacción y la energía de superficie. 1g de calcopirita pulverizada a menos de 74 micrómetros fue colocada, junto a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,6M y  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,06M en un ratio sólido-líquido de 1:150 g/mL dentro de un matraz de 3 bocas. La digestión tradicional se realizó en un calentador modelo SHZ-D (II) y la digestión microondas, en un digestor modelo MASIIPPlus2. Se realizó la investigación a las temperaturas de 60°C, 70°C, 80°C y 90°C y a los tiempos de 30 min, 1h, 2h, 4h, 6h, 8h y 10h.

Los resultados indican que, para ambos métodos, la temperatura y tiempo de digestión están en relación directa con la eficacia del método. Además, para una temperatura, tiempo de digestión determinado y concentración de los reactivos determinados, la digestión por microondas es más eficaz que la tradicional y para un porcentaje de extracción de determinado a una concentración de reactivos determinada, el tiempo de digestión necesario es menor para la digestión microondas que para la tradicional. La investigación también determinó que había poca diferencia entre la energía de activación de la reacción para el calentamiento microondas y para el calentamiento tradicional por lo que se concluye que las microondas tienen poco efecto en la energía de activación. Por otra parte, se determinó que existen dos factores que aumentan la temperatura interfacial de reacción en el calentamiento por microondas: el incremento del punto de ebullición de la mezcla y el calentamiento selectivo del mineral por sobre el líquido. Para una determinada concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la mezcla calentada por ondas microondas tiene un punto de ebullición mayor que la mezcla

calentada de manera tradicional, con lo que se puede dar un mayor calentamiento general de la mezcla de reacción y, con ello, de la región interfacial. Además, el calentamiento selectivo del mineral en la digestión microondas cause que esté a una mayor temperatura que el medio de digestión lo que hace que la temperatura de la interface sea mayor a la de que sería si el calentamiento fuera por el método tradicional, pues en este la temperatura del medio es mayor que la del mineral. Ambos factores causan que la eficacia de la digestión aumente.

Este artículo fue incluido en este trabajo porque, además de usar un ácido que la empresa usa (el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) da una explicación de cómo y porqué la digestión de microondas es mejor que la tradicional que se puede generalizar al uso de cualquier reactivo o método de digestión, lo cual es importante porque ninguna investigación en específico va usar un método que sea completamente igual al método por la empresa.

#### 4.3.8 Artículo 8 (Wen T, et al 2020) <sup>(24)</sup>

Esta investigación comparó la digestión tradicional y por microondas de calcopirita proveniente de Daye, Hubei, China. El mineral fue pulverizado hacia un tamaño de partícula de alrededor de 21 micrómetros y colocado en un matraz de 3 bocas con una solución compuesta por  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,6 M y  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  0,06M. Se usó además un agitador de 400 rev/min. La digestión tradicional se realizó en un calentador homotérmico SCCL-2A y la digestión por microondas, en un reactor químico modelo MASIIPlus2. Después de ambas digestiones, se filtró y secaron los residuos en suspensión.

Los resultados mostraron que, para ambas digestiones, mayor tiempo de digestión mayor eficacia de extracción; sin embargo, para un tiempo de digestión determinado, la digestión por microondas tiene mayor eficacia. De sus resultados, también se observa que, para obtener

un porcentaje de extracción de cobre determinado, se necesita menos tiempo en la digestión por microondas que en la digestión tradicional; es decir, la primera es más eficiente. Esta investigación también examinó la morfología de la superficie del mineral antes y después de la digestión y descubrieron que, a diferencia de lo que sucede en la digestión tradicional, en la digestión por microondas la superficie del mineral se torna rugosa (con más grietas y fracturas). Este tipo de superficie incrementa la superficie de reacción en comparación con la digestión tradicional, que tiene menos superficie de reacción. Los investigadores además mencionan que, al crear estas grietas, se destruye parte de la superficie del mineral lo que disminuye la capa de pasivación de azufre que se forma en la superficie de la calcopirita conforme avanza la reacción. Por otra parte, debido a que las microondas calientan directamente todo el mineral, toda la superficie del mismo llega a la temperatura necesaria para su disolución, mientras que, en la digestión tradicional, la digestión se da principalmente en los defectos del mineral. Finalmente, puesto que se detectó covelita ( $\text{Cu}^+4\text{Cu}_2^{+2}(\text{S}_2)_2\text{S}_2$ ) en los residuos de la mezcla de la digestión por microondas y que su solubilidad es mayor que la de la calcopirita, los investigadores postularon que este mineral es un intermediario en el proceso de digestión de la calcopirita que solo se forma en la digestión por microondas.

Este artículo fue incluido en este trabajo porque usa un ácido que la empresa usa, el sulfúrico. El objetivo del trabajo es establecer que la digestión es más eficiente y eficaz para cualquier tipo de reactivos, con lo que también se demostraría que también lo es para los reactivos usados en la empresa y este artículo contribuye a dichos objetivos proponiendo una explicación genérica del funcionamiento de la digestión por microondas.

#### 4.3.9 Artículo 9 (Saeid Z, Mohammad R, 2022) <sup>(25)</sup>

Este estudio comparó la digestión tradicional con la microondas de calcopirita de la mina Sarchesmeh en Iran en soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M con distintas concentraciones de diferentes agentes oxidantes ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) y de NaCl como promotor. Se usó 1g de muestra, 50mL del ácido y, para la digestión por microondas, un reactor químico de microondas de 300 W. Los investigadores también optimizaron la concentración del agente oxidante ideal, de NaCl y la temperatura para la digestión por microondas.

Los investigadores determinaron que a una temperatura determinada (de entre  $50^\circ\text{C}$ ,  $75^\circ\text{C}$  y  $90^\circ\text{C}$ ), para una concentración determinada los oxidantes usados ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  a 0,05 M,  $\text{FeCl}_3$  a 0,15M y  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 0,25M) a una concentración de NaCl determinada (de entre 0M, 1M y 2M) la digestión por microondas tiene mayor porcentaje de cobre que la digestión tradicional. Los investigadores comparten la explicación dada por otros estudios, de que esto se debe al calentamiento selectivo del mineral, que crea corrientes térmicas que y lavan la capa de azufre que se forma en la superficie del mineral. La influencia de los parámetros modificados fue diferente en la digestión por microondas y en la tradicional: en la digestión tradicional la temperatura y la concentración del agente oxidante fueron los factores que más contribuyeron a la eficacia de la extracción, mientras que la naturaleza del agente oxidante contribuyó en menor medida; sin embargo, en la digestión por microondas los 3 factores contribuyeron en casi igual medida (en ambas digestiones, la concentración de NaCl influyó marginalmente la eficacia de la digestión). Además, se concluyó que para ambas digestiones existe una relación directa entre la temperatura y el porcentaje de extracción de cobre, entre la concentración de los oxidantes y el porcentaje de extracción de cobre y entre la concentración del promotor NaCl y el porcentaje de extracción de cobre. De los 3 oxidantes usados, el peor



es el  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  pues su velocidad de digestión es menor que la de los otros 2, pues en la digestión con este oxidante, se forma una capa de azufre que limita la reacción (el paso limitante de la reacción es el transporte de electrones a través de la capa de azufre) y el transporte de reactivos. El  $\text{FeCl}_3$  tiene una eficacia intermedia, siendo la velocidad de la reacción muy dependiente de la concentración  $\text{FeCl}_3$ . El mejor oxidante de los tres usados fue el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pues no forma una capa de azufre, sino sulfato, siendo la velocidad de digestión dependiente de la concentración del  $\text{FeCl}_3$ . La temperatura, concentración del  $\text{NaCl}$  y concentración del oxidante óptimas fueron  $90^\circ\text{C}$ , 2M y 0,25M respectivamente.

Este artículo fue incluido en el trabajo porque evaluó la eficiencia y eficacia de ambos tipos de digestiones, además de usar un ácido que se usa en la empresa. Además, propone una explicación genérica de cómo las microondas mejoran la digestión, que se puede aplicar a cualquier método de digestión independientemente de los reactivos específicos usados.

#### 4.4 Tabla comparativa de los digestores microondas

| Modelo de digestor | Costo del equipo (dólares) <sup>(22)</sup> | Cantidad de muestras que puede digerir según recomendación del fabricante <sup>(22)</sup> | Costo por muestra (dólares/muestra) * |
|--------------------|--|---|---------------------------------------|
| MD20H-1            | 27800                                      | 20  | 1390                                  |
| TANK-PRO           | 16075                                      | 12  | 1340                                  |
| BMD-E1             | 9750                                       | 8   | 1219                                  |
| MDS-6G             | 9550                                       | 8   | 1194                                  |
| XE-6T              | 11800                                      | 10  | 1180                                  |
| MWD-500            | 6500                                       | 6   | 1083                                  |
| YMW-80             | 15 000                                     | 14  | 1071                                  |
| AE-610             | 10850                                      | 12  | 904                                   |
| JC-M40             | 20336                                      | 40  | 508                                   |
| MSLEX08            | 5000                                       | 12  | 417                                   |

*Tabla 3: Comparación de los digestores microondas*

\*Costo por muestra= (costo del equipo) / (cantidad de muestras que puede digerir)

## V DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1 Eficacia o porcentaje de extracción

En tres estudios, el de Smith, el de Al-Harashah, el de Tom W (2017) el de Saeid, se mostró que los incrementos de la extracción de cobre fueron mínimos, de alrededor de 0,13% <sup>(11)</sup>; 0,0275% <sup>(12)</sup>, 0,125% <sup>(15)</sup> y 1,93% <sup>(25)</sup> respectivamente. Dos estudios, el de Havlik y el de Tom W (2020) mostraron un incremento moderado en la extracción de cobre (14,5% <sup>(22)</sup> y 16% <sup>(24)</sup> respectivamente), triplicando y duplicando respectivamente su eficacia máxima gracias al empleo del equipo de digestión por microondas. En dos estudios, el de Yurdagul y el de Onul, se demostró que la digestión por microondas puede incrementar la extracción de cobre en gran medida (en 31% <sup>(23)</sup> y 35% <sup>(13)</sup> respectivamente), cuadruplicando y quintuplicando su extracción respectivamente. Una investigación, la de Kilicansan, no indica explícitamente en qué porcentaje aumentó la extracción gracias a la digestión microondas, pero sí indica que se incrementó <sup>(14)</sup> En conclusión, en todos los artículos se demostró que la digestión por microondas es más eficaz que la digestión por calentamiento tradicional.

El sistema más usado en estas investigaciones fue el sistema  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ , posiblemente porque es un sistema de bajo costo con mínimos problemas de corrosión. Este sistema ha mostrado malos resultados en cuanto al incremento de extracción de cobre cuando se usa microondas, relativa a la digestión tradicional: investigaciones como la de Al-Harashah <sup>(12)</sup> y Saeid <sup>(25)</sup> no lograron incrementar en gran medida la eficacia aplicando microondas a este sistema. El máximo incremento de extracción fue logrado al aplicar microondas al  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sin usar oxidante alguno. Yurdagul logro cuadruplicar la extracción de cobre al aplicar microondas a dicho sistema <sup>(23)</sup> y Onul <sup>(13)</sup> encontró que si aplica microondas solo a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lograba quintuplicar la extracción de cobre. Saeid comparó tres agentes oxidantes (el  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , el  $\text{FeCl}_3$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) cómo afectan la digestión determinó que el sistema  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, no es el óptimo para la digestión microondas y propuso el uso del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante. Havlik encontró que, incluso para la digestión tradicional, otros sistemas como el FeCl<sub>3</sub>-HCl y el O<sub>3</sub>- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> son más eficaces que el Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> <sup>(22)</sup>.

Todos los investigadores coinciden en que existe una relación directa entre la temperatura y el porcentaje de extracción para ambas digestiones bajo un rango amplio de temperaturas, siendo este rango 20-95°C. Existen diferencias en los resultados obtenidos por encima del límite superior de ese rango: Onul encontró que por encima de 95°C (hasta 140°C) sigue incrementando el porcentaje de extracción <sup>(13)</sup>, mientras que Yurdagul encontró que por encima 75°C, el porcentaje de extracción de cobre disminuye, según ellos, porque la temperatura se acerca a la de ebullición de la mezcla. <sup>(23)</sup> Cabe recordar que, Yurdagul no usó un oxidante en sus digestiones.

Específicamente hablando de la digestión por microondas, a pesar de que Onul encontró que los parámetros óptimos de digestión son usar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M como disolvente, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 0,05M como oxidante, una temperatura de 140°C, un ratio sólido de 1:100 g/mL y un tiempo de digestión de 1h para obtener un porcentaje de extracción de 60% <sup>(13)</sup>, otras investigaciones, como la de Kilicansan lograron una eficacia de más de 90% usando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M como disolvente, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0,3 M como oxidante, temperatura de 90°C y 1h de digestión. Además, de la investigación de Kilicansan se tiene que el sistema H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> es el que logro la mayor cantidad de extracción de cobre <sup>(14)</sup>, siendo el segundo mejor el sistema H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> /Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, de acuerdo a la investigación de Tom W (2017) <sup>(24)</sup>. Saeid Z también intentó optimizar la digestión por microondas logrando una extracción máxima de 40,9% usando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M como disolvente, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,25 M como oxidante y NaCl 2M como promotor. <sup>(25)</sup> El sistema HCl - FeCl<sub>3</sub>, usado por Havlik, fue moderadamente bueno, logrando una

extracción un poco mayor al 30%.<sup>(22)</sup> El sistema  $\text{KClO}_3$  -  $\text{HNO}_3$  - HF usado por Smith, fue el peor de todos, pues solo logro una extracción máxima poco mayor a 26%.<sup>(11)</sup>

## 5.2 Eficiencia o tiempo de digestión

A pesar de que las únicas investigaciones que directamente compararon los tiempos de digestión fue la de Smith<sup>(13)</sup> y la de Yurdagul,<sup>(23)</sup> es posible comparar tiempos de digestión para porcentajes de extracción iguales para todas las demás investigaciones. A diferencia de los incrementos en la eficacia, la eficiencia de la digestión sí aumento de manera considerable en todos los casos. Las investigaciones de Al-Harashah, Havlik, Onul, Kilicarsan y Ton W (2017) mostraron que las microondas disminuyen el tiempo de extracción en 35, 40, 60, 75 y 117,5 min reduciendo el tiempo de extracción a la tercera parte<sup>(8)</sup>, la mitad<sup>(22)</sup>, la mitad<sup>(17)</sup>, en un 40%<sup>(14)</sup> y en un 70% respectivamente<sup>(15)</sup>. Smith solo necesitó 3 minutos para lograr una solución apta para el análisis usando las microondas, en comparación con los 60 a 90 min necesarios para la digestión tradicional, logrando una reducción promedio de 72 minutos; es decir, se redujo el tiempo de digestión en 96 %. En la investigación de Yurdagul, solo fue necesario 480 minutos para digerir las muestras, 255 minutos menos que el promedio necesario para la digestión tradicional (se redujo el tiempo de extracción en 35%).<sup>(23)</sup> Las investigaciones que lograron un mayor incremento de la extracción (la de Yurdagul<sup>(23)</sup> y la de Onul<sup>(13)</sup>) fueron las que lograron la menor reducción del tiempo de digestión. En conclusión, en todas las investigaciones se demuestra que la digestión por microondas es más rápida que la digestión tradicional.

En cuanto a valores absolutos, el tiempo mínimo necesario para la digestión por microondas fue 3 minutos (Smith)<sup>(13)</sup> y el máximo, 480 minutos (Yurdagul)<sup>(23)</sup>. En las demás investigaciones, el tiempo de digestión por microondas máximo fue 2 horas o menos (la

mayoría tomó poco más de una hora). El sistema  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ , el más usado en los experimentos, mostró tiempos de digestión microondas moderados. El sistema que mostró el menor tiempo de digestión fue el  $\text{KClO}_3\text{-HNO}_3\text{-HF}$ , aunque también es el que tuvo el menor incremento de extracción y una de las menores extracciones absolutas.

Existen otros factores que afectan la eficiencia de la digestión. La potencia de las microondas puede afectar la relación que existe entre el tiempo de digestión y el porcentaje de extracción. Yurdagul indica que, a potencias mayores de 500 W, partes de la mezcla de reacción se vuelven incandescentes pues se calientan más que el resto de la mezcla de reacción. En estas zonas, las muestras tienden a degradarse, por lo que los investigadores debieron disminuir el tiempo de digestión a 10 minutos para la potencia de 500 W y a 4 min para 800 W. Es decir, si se va a usar una potencia alta, se debe procurar usar sistemas de digestión más eficientes, que tomen menos tiempo en producir una muestra lista para el análisis. Y es aquí donde el mecanismo de reacción se vuelve importante. <sup>(23)</sup> Saeid describió el mecanismo de reacción de tres agentes oxidantes y su importancia en la cinética de reacción y, por ende, en la rapidez de la digestión. El sistema  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  (el más usado en estas investigaciones) genera una capa de pasivación formada por azufre en la superficie del mineral lo que hace que la reacción sea lenta, pues el paso determinante de la reacción es el transporte de electrones a través de dicha capa. Esto causa que, a pesar de que se agregue más agente oxidante, la velocidad de digestión no va a aumentar mucho. Esto no pasa con otros sistemas; por ejemplo, para el  $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ , a pesar de que se forma azufre, la velocidad de reacción depende de la concentración de  $\text{Fe}^{+3}$ , por lo que agregar más  $\text{FeCl}_3$  si vuelve más rápida la digestión. El  $\text{H}_2\text{O}_2$  no forma azufre en gran cantidad, sino más bien iones sulfatos. Además, la digestión usando  $\text{H}_2\text{O}_2$  depende de la concentración de la especie y es favorecida por la presencia de

los cationes  $\text{Fe}^{+2}$  del mineral que descomponen  $\text{H}_2\text{O}_2$  en radical  $\cdot\text{OH}$  y el anión  $^-\text{OH}$ . Por estos motivos, Saeid consideró al  $\text{H}_2\text{O}_2$  como el oxidante óptimo. <sup>(25)</sup>

Varios investigadores han destacado la importancia de la composición del mineral en la velocidad de descomposición. Por ejemplo, Dutrizac indica que la presencia de otros minerales dentro de la calcopirita puede retardar o promover la velocidad de digestión: la presencia de esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), barita ( $\text{BaSO}_4$ ) y galena ( $\text{PbS}$ ) pueden retardar su digestión, mientras que la cubanita y la piritita puede acelerarla. <sup>(27)</sup> Esto es importante porque la composición de la calcopirita usada en las diferentes investigaciones es, evidentemente, diferente pues provienen de diferentes partes del mundo. Por ejemplo, la calcopirita usada en la investigación Al-Harashah contenía cristales de esfalerita ( $\text{ZnS}$ ) lo cual puede haber influido en los tiempos de digestión obtenidos. <sup>(12)</sup> Además, los minerales usados no eran puros. Por ejemplo, la calcopirita usada por Havlik proviene de Cuba, y tiene un porcentaje de impurezas de 7,4% <sup>(22)</sup> mientras que la usada por Kilicarsan, proveniente de Turquía, 7% de impurezas. <sup>(14)</sup> Qian encontró que al momento de que el mineral se disuelve, las impurezas pueden liberarse del mineral e influenciar la velocidad de digestión del mineral, <sup>(28)</sup> por lo que en la mayoría de las investigaciones existe esta fuente de error. Algunos investigadores fueron conscientes de dichas influencias e intentaron disminuirla; por ejemplo, Tom W (2017), separó los cristales de quartz, bornita y otros de la calcopirita antes de realizar su investigación. <sup>(15)</sup>

### 5.3 Comparación de especificaciones técnicas y costos de digestores microondas

#### 5.3.1 Temperatura

El método de digestión de cobre usado en la empresa requiere temperaturas de entre 200°C y 300°C, por lo que los digestores microondas a tomar en cuenta deben poder llegar a 300°C. El modelo MWD-500 tiene una temperatura máxima de 250°C; los modelos MDS-6G, MD20H-1, BMD-E1, XE-6T y MSLEX08, una temperatura máxima de 300°C; el TANK-PRO, una temperatura máxima de 345°C; C; el JC-M40, una temperatura máxima de 350°C, el AE-610, una temperatura máxima de 400°C y el YMW-80, una temperatura máxima 450°, por lo que todos cumplen con el requisito de la temperatura. El digestor MWD-500 no puede trabajar a 300°C, por lo que se descarta. Tener una temperatura máxima superior a los 300°C no es un factor decisivo, por lo que este factor no excluye a ningún otro de los digestores. Los JC-M40, MWD-500, MD20H-1 y XE-6T no indican su precisión de temperatura; los modelos MDS-6G, BMD-E1 tienen una precisión de  $\pm 1^\circ\text{C}$ ; los modelos YMW-80 y MSLEX08, una precisión de  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  y los modelos AE-610 y TANK-PRO, una precisión de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . <sup>(22)</sup> Los últimos 2 grupos de digestores (con precisión de 0,5 y 0,1°C) son los mejores y, como la temperatura afecta en buena medida la repuesta de la digestión microondas <sup>(25)</sup>, estos dos grupos de digestores se deben priorizar sobre los otros.

#### 5.3.2 Volumen de los buques

Por otra parte, el método usado por la empresa utiliza 15 mL de HNO<sub>3</sub>, 10 mL de HCl, 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; por lo que los digestores a tomar en cuenta deben tener buques de un volumen mínimo de 40 mL. El modelo MDS-6G no indica la capacidad de estos; el modelo MWD-500 tiene una capacidad de 60 mL ; el modelo JC-M40, una capacidad de 70

mL ; los modelos YMW-80 y MSLEX08 una capacidad de 80 mL ; el modelo MWD-500, una capacidad de 60 mL ; los modelos AE-610, MD20H-1, BMD-E1 y TANK-Pro una capacidad de 100 mL y el modelo XE-6T, una capacidad de 120 mL. <sup>(26)</sup> Tener una capacidad por encima de 40 mL no es importante, por lo que el único digestor que se descarta es el MDS-6G.

### 5.3.3. Condiciones de trabajo

Lima tiene ciertas condiciones que los digestores deben cumplir. En primer lugar, la electricidad en Perú tiene un voltaje de 220V y una frecuencia de 60Hz. <sup>(29)</sup> Todos los digestores considerados pueden funcionar a dichas condiciones; con excepción del MD20H-1 que no indica a qué condiciones funciona. <sup>(26)</sup> Debido a que existen adaptadores, este no es factor que necesariamente excluya a algún digestor, pero sí se debe dar prioridad a aquellos de los que se sabe que son compatibles con la electricidad en Perú. Por otra parte, las condiciones atmosféricas de Lima también deben tomarse en cuenta. Lima tiene una humedad relativa entre 70% (mayor parte del día y primeras horas de la noche) y 85% (media noche y primeras horas del día), <sup>(30)</sup> por lo que se debe elegir digestores que soporten dichas condiciones. Los digestores modelos MWD-500, MD20H-1, BMD-E1, AE-610 y XE-6T no indican la humedad relativa óptima para funcionar; los digestores que funcionan mejor a una humedad relativa máxima de 80% son los modelos MDS-6G, JC-M40 y TANK-PRO; los digestores que funcionen mejor a una humedad relativa máxima de 85% son los modelos YMW-80 y MSLEX08. <sup>(26)</sup> Estos dos últimos se deben priorizar por sobre los demás. Por último, la temperatura en Lima varía entre 15°C y 29°C, dependiendo de la estación y de la hora <sup>(30)</sup>, por lo que los microondas deben ser capaces de trabajar a esta temperatura. Los modelos MWD-500, MD20H-1, BMD-E1, AE-610 y XE-6T no indican a qué temperatura



ambiental trabajan, pero para los modelos MDS-6G, JC-M40, TANK-PRO y MSLEX08 sí se confirma que pueden trabajar a la temperatura ambiental de Lima <sup>(26)</sup>, por lo que se les debe dar prioridad a estos.

#### 5.3.4 Otras especificaciones

Existen otras especificaciones técnicas que no son importantes a la hora de elegir el digestor óptimo, como la presión máxima y la precisión de la presión (pues el método se trabaja a presión atmosférica), la potencia máxima (se puede ajustar la potencia al método), las dimensiones del equipo y los materiales de sus componentes (no afectan la eficacia ni la eficiencia de este).

#### 5.3.5 Costo

Los factores más importantes a la hora de elegir el digestor correcto son el número de muestras que puede digestar cada modelo (dada por la cantidad buques que tienen) y su precio. A partir de estas dos especificaciones, se puede calcular el costo que cuesta digestar una muestra, lo cual se resume en la tabla 2. Los digestores cuyo costo por muestra es más de 1000 dólares son los modelos MD20H-1, TANK-PRO, BMD-E1, MDS-6G, XE-6T, MWD-500 y YMW-80, los digestores cuyo costo por muestra está entre 1000 y 500 dólares son los modelos JC-M40 y AE-610 y el único digestor cuyo costo por muestra es menor a 500 dólares es el modelo MSLEX08. <sup>(26)</sup> El costo por muestra del digestor MSLEX08 es 70% menos que el del modelo MD20H-1 y 69% menos que el del modelo TANK-PRO.

En base a la evaluación hecha de las especificaciones técnicas y el costo, se propone el uso del digestor microondas modelo MSLEX08 porque puede trabajar a las temperaturas que usa el método (200-300°C), tiene una alta precisión de temperatura ( $\pm 0,5^\circ$ ), sus buques tienen el

volumen adecuado (>40 mL), puede trabajar bajo las condiciones de la electricidad 220 V y 60 Hz, humedad relativa 70%-85% y temperatura 15-29 °C, así como posee el menor costo por muestra de los equipos evaluados.

## **VI. CONCLUSIONES**

- 1) El método de digestión por microondas es hasta 5 veces más eficaz que el método de digestión tradicional en porcentaje de extracción, lo cual muestra una ventaja competitiva para este.
- 2) El método de digestión por microondas puede ser 96% más eficiente que el método de digestión tradicional en minutos de digestión.
- 3) El digestor modelo MSLEX08 posee el menor costo por muestra de los evaluados, y tiene las especificaciones técnicas requeridas por el método de la empresa y las condiciones de trabajo por lo que se propone su uso para la digestión de cobre a partir calcopirita.

## **VII.RECOMENDACIONES**

- 1) Que la empresa de análisis de minerales opte por métodos de digestión más eficaces y eficientes, como la digestión por microondas.
- 2) Que se imparta los conocimientos relativos a la digestión como proceso químico en los cursos de Química Analítica y/o Análisis Instrumental.
- 3) Que se imparta conocimientos relativos a métodos de análisis que permita discriminar qué método es adecuado para analizar una cantidad y un tipo de muestra.

## VIII.BIBLIOGRAFIA

- (1) International trade administration. Peru – Country comercial guide [Internet]. Official Website of the International Trade Administration. [Citado: 26/11/2022]. Disponible en <https://www.trade.gov/country-commercial-guides/peru-mining-equipment-and-machinery>
- (2) Trading economics. Peru exports of copper [Internet]. Trading economics. [Citado: 26/11/2022]. Disponible en: <https://tradingeconomics.com/peru/exports/copper>
- (3) The observatory of economics. Copper ore in Peru [Internet]. The observatory of economics. [Citado 26/11/2022]. Disponible en: <https://oec.world/en/profile/bilateral-product/copper-ore/reporter/per>
- (4) Infobae. Exportaciones mineras en Perú crecen por mayor demanda de cobre, estaño, plata y plomo [Internet]. Infobae. [Citado 26/11/2022]. Disponible en: <https://www.infobae.com/america/peru/2022/09/08/exportaciones-mineras-en-peru-crecen-por-mayor-demanda-de-cobre-estano-plata-y-plomo/>
- (5) Hu Z and Qi L, Sample digestions methods. Treatise on geochemistry 2<sup>nd</sup> Ed. 2014; 87-103
- (6) Balaram V, Subramanyam. Sample preparation for geochemical analysis: strategies and significance. Advances in sample preparation. 2022; 1: 87-103
- (7) Abu-Samra A, Morris JS, and Koirtyohann SR Wet ashing of some biological samples in a microwave oven. Analytical Chemistry. 1975; 47: 1475–1477

- (8) Matusiewicz H, Sturgeon RE. Present status of microwave sample dissolution and decomposition for elemental analysis. *Prog Analytical Spectroscopy*. 1989;21-39
- (9) Matthes, S.A., Farrell, R.F. and Mackie, A.J., . A microwave system for the acid dissolution of metal and minerals. *Tech. Prog. Rep.-U.S. Bur. Mines*. 1983; 120-129
- (10) Chao TT, Sanzalone RF. Decomposition Techniques. *Journal of geochemical exploration*. 1992; 44: 65-106
- (11) Smith F, Cousins B, Bozic J, Flora W. The acid dissolution of sulfide mineral samples under pressure in a microwave oven. *Analytica Chimica Acta* 1985; 177: 243-345
- (12) Al-Harashshesh M, Kigman S, Hankins N, et al. The influence of microwave on the leaching kinetics of chalcopyrite. *Minerals Engineering*. 2005; 18: 1259-1269
- (13) Onol K, Nezihi M. Investigation on microwave heating for direct leaching of chalcopyrite ores and concentrates. *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*. 2013; 3: 228-233.
- (14) Kilicarslan A, Onol K, Sercan B, et al. Comparison of microwave assisted and conventional leaching for extraction of copper from chalcopyrite concentrate. *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*. 2015; 9: 1088-1091.
- (15) Tong W, Zhao Y, Xiao Q, et al. Effect of microwave-assisted heating on chalcopyrite leaching of kinetics, interface temperature and surface energy. *Results in Physics*. 2017; 7: 2594-2600.
- (16) Okruch M, Frimmel. *Mineralogy, an introduction to minerals, rocks and mineral deposits*. Alemania: Springer; 2020.

- (17) Gupta CK, Mukherjee TK. Hydrometallurgy in extraction. Estados Unidos: CRC Press; 1990.
- (18) Al-Harsheh M, Kingsman. Microwave-assisted leaching- a review. Hydrometallurgy. 2004; 73: 189-203.
- (19) Vollmer Michael. The physics of microwave ovens. Physics education. 2004; 39: 74-81
- (20) Guyton W. Piezoelectricity volume one: An introduction to the theory and applications of electromechanical phenomena in crystals. Estados Unidos: Dover publications: 2018.
- (21) Dongqing L. Encyclopedia of microfluidics and nanofluidics. Estados Unidos: Springer; 2008
- (22) Havlik T. Microwave leaching of chalcopyrite- possible improvement in hydrometallurgy. Metall forschung. 2010; 64: 25-28.
- (23) Yurdagul T, Kaya E. Leaching of chalcopyrite concentrate in sulfuric acid with the aid of mechanical activation and microwave energy. Asian journal of Chemistry. 2010; 22: 8107- 8116.
- (24) Tong W, Yungliang Z, Quilan M. Microwave improving copper extraction from chalcopyrite through modifying the surface the surface structure. Journal of materials research and technology. 2020; 9(1): 263-270.
- (25) Saeid Z, Reza M. Microwave-assisted leaching for copper recovery from the chalcopyrite concentrate of Sarcheshmeh copper complex. International journal of mining and geo-engineering. 2022; 56 (3): 277-284.

- (26) La digestion por microondas precio [Internet].Alibaba. [Citado: 26/11/2022] Disponible en:[https://spanish.alibaba.com/g/microwave-digestion-price\\_1.html?spm=a2700.7724857.0.0.6d88463eIgNCeU](https://spanish.alibaba.com/g/microwave-digestion-price_1.html?spm=a2700.7724857.0.0.6d88463eIgNCeU)
- (27) Dutrizac JE, MacDonald RJC. The effect of some impurities on the rate of chalcopyrite dissolution. Canadian metallurgical quarterly. 1973; 12 (4): 409-420
- (28) Qian G,Li J, Andrea R. Probing the effects of impurities on the leaching of chalcopyrite under controlled conditions. Hydrometallurgy. 2014; 149: 195-209
- (29) Perú [Internet].Enchufes del mundo. [Citado 26/11/2022]. Disponible en: <https://www.enchufesdelmundo.com/peru/>
- (30) OACI. Temperatura promedio anual en Lima, Perú [Internet]. OACI. [Citado 26/11/2022]. Disponible: [https://www.icao.int/SAM/Pages/ES/Weather\\_ES.aspx](https://www.icao.int/SAM/Pages/ES/Weather_ES.aspx)



## IX ANEXOS

### 9.1 Modelo YMW-80



*Figura 1: digestor modelo YMW-80*

#### Descripción General

|                                |   |                               |                               |
|--------------------------------|---|-------------------------------|-------------------------------|
| Lugar del origen:              | Hunan, China  | Marca:                        | YLK                           |
| Número de Modelo:              | YMW-80  | Potencia:                     | Electrónica                   |
| Aplicación:                    | Digestión de microondas                                 | Product name:                 | Microwave Digestion System    |
| Model Number:                  | YMW-80  | Power:                        | 2500W,210-230V AC, 50Hz, 15 A |
| Dimensions:                    | 630X530X630MM   | Microwave frequency:          | 2450MHz                       |
| Application:                   | chemistry, food, environmental, wastewater treatment... | Weight:                       | 55kgs                         |
| Operating ambient temperature: | 0-50 °C   | Working environment humidity: | 15-85%RH                      |
| Temperature measurement range: | 0-450°C   |                               |                               |

## 9.2 Modelo MDS-6G

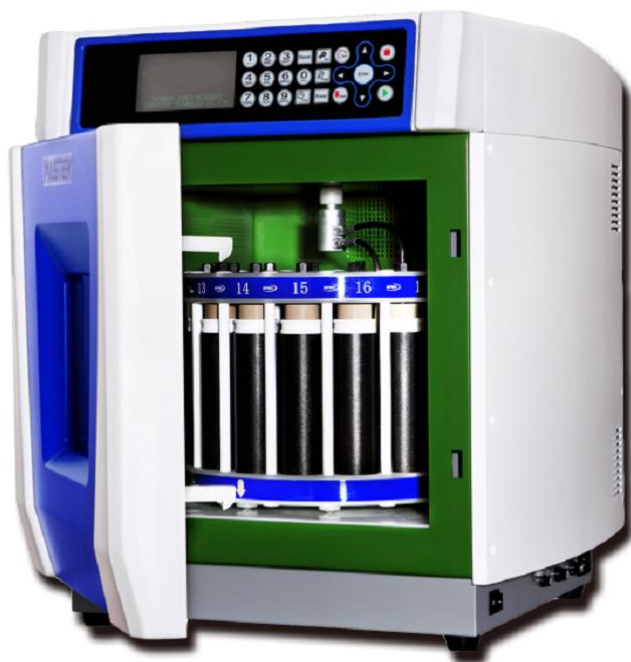


*Figura 2: Digestor modelo MDS-6G*

### Descripción general

|                                |   |                               |  |
|--------------------------------|---|-------------------------------|--|
| Lugar del origen:              | Zhejiang, China                                     | Marca:                        | CHINCAN  |
| Número de Modelo:              | MDS-6G  | Potencia:                     | Electrónica  |
| Product name:                  | Closed Vessel Microwave Digestion                   | Power:                        | 220-240 VAC 50/60Hz 8A                                 |
| Microwave frequency:           | 2450MHz   | Installed power:              | 1800W  |
| Turntable design:              | Load 8 MP-100 closed digestion vessels at same time | Maximum output power:         | 1000W, non-pulse continuous automatic variable freq... |
| Operating ambient temperature: | 0-40 ° C  | control system:               | 0-300°C, accuracy ±1°C                                 |
| Net weight:                    | 40 KG   | Working environment humidity: | 15-80%RH   |

### 9.3 Modelo JCM-40



*Figura 3 : Digestor modelo JCM-40*

#### Descripción general

|  |  |  |                          |
|--|--|--|--------------------------|
| Garantía:                                | 1 año  | Soporte personalizado:                 | OEM                      |
| Lugar del origen:                        | Shaanxi,China  | Marca:                                 | JCinstrument             |
| Número de Modelo:                        | JC-M Series  | Potencia:                              | Electrónica              |
| Modelo:                                  | JC-M serie   | Fuente de alimentación:                | 220 ~ 240VAC 50/60Hz 16A |
| Fuente de microondas:                    | 2450MHz de conversión de Frecuencia dual magnetró... | Potencia instalada de toda la máquina: | 3600W                    |
| Potencia de salida máxima de microondas: | 2200W  | Horno de microondas cavidad:           | 65L gran volumen 316L    |
| Control de presión de:                   | 0 ~ 15MPa (sobre 2200psi)                            | Precisión de control:                  | ± 0.01Mpa                |
| Interfaz de comunicación (opcional):     | USB RS232  | Peso neto:                             | 72kg                     |

## 9.4 Modelo MWD-500



*Figura 4: Digestor modelo MWD-500*

### Descripción general:

|                            |                               |                              |   |
|----------------------------|-------------------------------|------------------------------|---|
| Lugar del origen:          | Shaanxi, China                | Marca:                       | HEB   |
| Número de Modelo:          | MWD-500                       | Potencia:                    | Electrónica                                   |
| Aplicación:                | Máquina de pruebas automática | Product name:                | microwave digestion system MWD-500 from China |
| Vessel volume:             | 60ml                          | Sample quantity:             | 6   |
| Maximum working pressure:  | 5 MPa                         | Pressure limit:              | 6 MPa   |
| Temperature limit:         | 300°C                         | Maximum working temperature: | 250°C   |
| Pressure control accuracy: | 0.1MPa(1kg/cm2)               | Pressure control range:      | 0-5 MPa (0-50kg/cm2)                          |
|                            |                               | Warranty:                    | 12 months                                     |

---

## 9.5 Modelo MD20H-1



*Figura 5: Digestor modelo MD20H-1*

### Descripción general

Garantía: 1 año

Lugar del origen: Shaanxi, China

Número de Modelo: MD20H

The highest pressure: 15MPa

Maximum temperature: 300

Soporte personalizado: OEM, ODM

Marca: CHENGDU AOPULE

Potencia: Electrónica

Microwave source: Dual magnetron

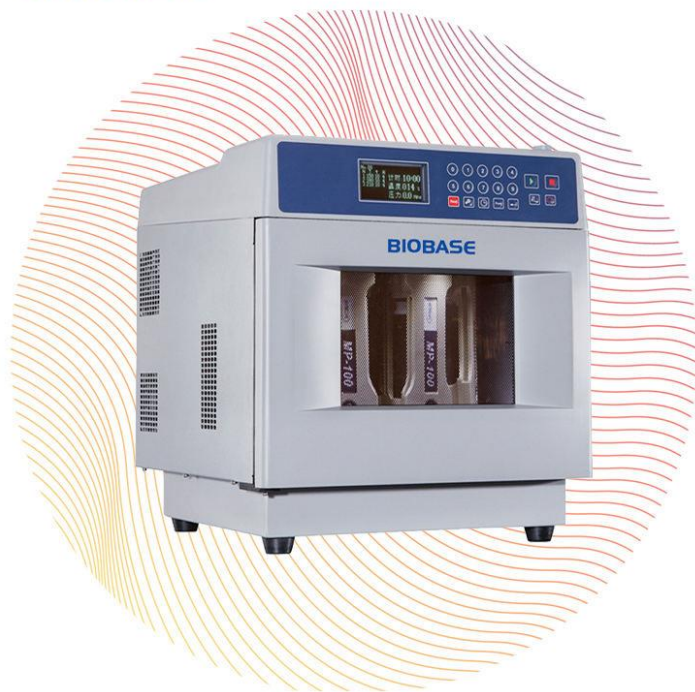
level of the furnace chamber: Industrial grade

number of samples: 20

Warranty: 1 Year

## 9.6 Modelo BMD-E1

**BIOBASE**



*Figura 6: Digestor modelo BMD-E1*

### Descripción general

|                        |   |                        |  |
|------------------------|---|------------------------|--|
| Soporte personalizado: | OEM   | Lugar del origen:      | Shandong, China                          |
| Número de Modelo:      | BMD-E1  | Marca:                 | BIOBASE                                  |
| Temperatura Rango de:  | 0 ~ 300 °C  | Modelo:                | BMD-E1                                   |
| Rango de presión:      | 0 ~ 10Mpa   | Temperatura Precisión: | ± 1 °C                                   |
| Sensor de temperatura: | Alta Precisión resistor de platino de sensor de temper... | Presión de precisión:  | ± 0.01Mpa                                |
| Buque de volumen:      | 100ml   | Sensor de presión:     | Cristal piezoeléctrico sensor de presión |
| La certificación:      | /   | Pantalla:              | Pantalla LCD                             |
|                        |   | El consumo de:         | 1000W                                    |

## 9.7 Modelo AELAB



*Figura 7: Digestor modelo AELAB*

### Descripción general

|                             |  |                            |                           |
|-----------------------------|--|----------------------------|---------------------------|
| Garantía:                   | 1 año  | Clasificación:             | Otros                     |
| Marca:                      | AELAB  | Número de Modelo:          | AE-610 Series             |
| Lugar del origen:           | China  | Precisión de temperatura:  | T0.1 °C                   |
| Rango de temperatura:       | 50 ~ 400 °C                                  | Presión de precisión:      | ± 0.01MPa                 |
| Precisión de visualización: | ± T0.01Mpa                                   | Buque de volumen:          | 100ml                     |
| Microondas fugas:           | <5 mw/cm SQCM                                | De potencia de microondas: | 0 ~ 1000W (ajustable)     |
| Rotación:                   | Una dirección 360 &deg; de rotación continua | Protección buque material: | Vistazo + fibra de vidrio |
| Certificación:              | CE   | Poder:                     | AC220V + 10% 10A 50/60HZ  |

## 9.8 Modelo TANK-PRO



*Figura 8: Digestor Modelo TANK-PRO*

### Descripción general

|                        |                              |                   |                                |
|------------------------|------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| Garantía:              | 12 Months                    | Clasificación:    | Otros                          |
| Soporte personalizado: | OEM                          | Marca:            | Drawell                        |
| Lugar del origen:      | Shanghai, China              | Número de Modelo: | TANK-PRO                       |
| Power supply:          | 220~240VAC 50/60Hz 16A       | Product name:     | Microwave Digestion System     |
| Microwave chamber:     | 316L stainless steel chamber | Microwave source: | 2450MHz, dual magnetron design |
| Vessel quantity:       | 12 Vessels                   | Chamber capacit:  | 48L                            |
| MOQ:                   | 1 set                        | Vessel volume:    | 100mL                          |
|                        |                              | Display:          | 7" LCD color touch screen      |
|                        |                              | Packing:          | Standard export packing        |

---



## 9.9 Modelo XE-6T



Figura 9 : Digestor modelo XE-6T

### Descripción general

|                            |  |                         |  |
|----------------------------|--|-------------------------|--|
| Garantía:                  | 1 año  | Clasificación:          | Otros  |
| Soporte personalizado:     | OEM, ODM   | Marca:                  | XinE   |
| Lugar del origen:          | Guangdong, China                                 | Número de Modelo:       | XE-6T Microwave Digestion System                       |
| Poder:                     | 2500W la digestión por microondas sistema        | Nombre del producto:    | Laboratorio cerró nave microondas digestión/sistema... |
| Control de la temperatura: | 0-300 &deg;C la digestión por microondas sistema | Frecuencia:             | 2450MHZ  |
| Muestra la capacidad:      | 0,1 ~ 1200ML (opcional adecuado de la sonda)     | Fuente de alimentación: | 220V ± 5%  |
| MOQ:                       | 1 SET  | La capacidad de:        | 45L la digestión por microondas sistema                |
|                            |  | Certificado:            | CE la digestión por microondas sistema                 |
|                            |  | Dimensiones:            | 571*510*520mm  |

## 9.10 Modelo MSLEX08



Figura 10: Digestor modelo MSLEX08

### Descripción general

|                       |   |                          |  |
|-----------------------|---|--------------------------|--|
| Garantía:             | 3 años  | Clasificación:           | Otros  |
| Marca:                | MSL   | Número de Modelo:        | MSLEX08                                      |
| Lugar del origen:     | Guangdong, China  | Nombre del producto:     | MSLEX08                                      |
| Los buques:           | 12  | Fuente de alimentación:  | 220-240 VAC 50/60Hz 16A                      |
| Fuente de microondas: | 2450MHz de alta energía de microondas de emisión d...     | Max. Potencia de salida: | 2000W automático continuo microondas control |
| Control de forma:     | 7-pulgadas de capacidad pantalla táctil a color chino/... | Color:                   | Azul y blanco                                |
| Peso neto:            | 55kgs   | Posición:                | 6-12postion                                  |
| HF resistente:        | Si  |                          |  |