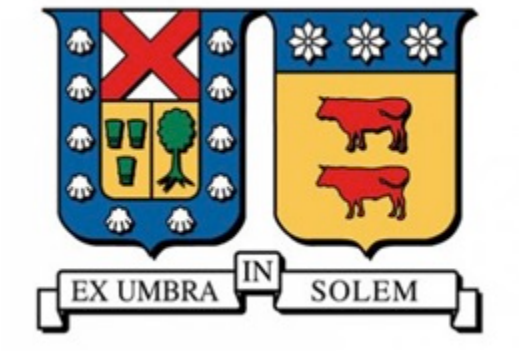
UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARíA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES

VALPARAÍSO – CHILE



EFECTO DE UN PRE-TRATAMIENTO QUÍMICO EN BASE $NaCl$-H_2SO_4 Y REPOSO EN EL PROCESO DE LIXIVIACIÓN DE UN MINERAL CALCOPIRÍTICO DE BAJA LEY

PAULINA MONCADA BENAVIDES

MEMORIA DE TITULACIÓN PARA OPTAR AL TÍTULO

DE INGENIERO CIVIL METALÚRGICO

Profesor Guía:

DR. JUAN PATRICIO IBÁÑEZ

DICIEMBRE 2017

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a mi mama Ercilia Benavides, a mi tía Cristina Benavides y a la profesora Maria Isabel Garrido, por enseñarme a ser una mujer luchadora y por contenerme en los momentos difíciles entregándome cariño, apoyo y conocimiento. A mi papa y el resto de mi familia por estar conmigo durante este largo camino.

También quiero agradecer a mi profesor Guía Juan Patricio Ibañez por ser un pilar durante gran parte de mi estadía universitaria. Gracias por entregarme su conocimiento, confianza y apoyo.

Finalmente quiero agradecer a mis amigos por los años de amistad y apoyo que me han brindado, y todos los buenos momentos que vivimos juntos.

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo principal determinar el efecto del pretratamiento químico en un mineral de baja ley proporcionado por Minera Rio Tinto. Para la determinación de las condiciones experimentales su utilizó la técnica experimental de Extracción Máxima de Especies por Lixiviación Agresiva (EMELA) desarrollada por el Departamento de Ingeniería Civil Metalurgia y Materiales.

El pretratamiento químico se llevó a cabo bajo una dosificación de reactivos del 0, 20, 50, 80 100% del consumo de ácido y a tiempos de reposo de 7 y 15 días. La adición de ácido sulfúrico y cloruro de sodio produce la formación de ácido clorhídrico in situ, lo que beneficiaría la transformación de sulfuros de cobre refractarios a especies menas solubles en medios ácidos, generando así una lixiviación más rápida.

La lixiviación del mineral pretratado se llevó a cabo bajo concentraciones de 0, 40 y 70 g/L de Cl^- a pH 1 durante 4 horas a 300 RPM.

Los resultados muestran que las extracciones son inmediatas ya que luego de 15 minutos de lixiviación las extracciones permanecen constantes, lo que indicaría una disolución inmediata de especies solubles en medio ácido. Al aumentar la dosificación de reactivos hasta 50% del consumo de ácido aumentan las extracciones, sin embargo, por sobre estos valores las extracciones se mantienen constantes. La mejor condición se presentó para el 50% del consumo de ácido a una concentración de cloruro en la solución lixiviante de 70 g/L, las recuperaciones fueron de un 41% aproximadamente.

Los tiempos de pretratamiento no generaron un aumento considerable en las extracciones, por otro lado, el llevar a cabo el pretratamiento bajo condiciones de baja exposición a oxígeno generaron una disminución en la recuperación de unos 10 puntos porcentuales.

Los análisis SEM se realizaron tanto al mineral de cabeza como a ripio y pretratamiento de la mejor condición. El análisis del mineral de cabeza determina que la morfología de las partículas es de hojuelas, mientras que el análisis químico superficial muestra una baja presencia de sulfuros de cobre en la superficie de las partículas y la alta presencia de componente silíceos (matriz). Por otro lado, el mineral pretratado mostró una morfología un tanto porosa y con alta cohesión de partículas finas mientras que el mapeo de elementos demostró la presencia de calcopirita en transformación. Finalmente, el análisis de ripio con baja aireación en pretratamiento mostró la presencia de sulfuros de cobre en

la superficie, lo opuesto al ripio con alta aireación en pretratamiento donde la presencia de cobre fue nula. Ambos presentaron la precipitación de sal en la superficie, descartando algún tipo de precipitación de algún cloruro de cobre.

De los experimentos adicionales, los resultados evidencian que la mejor extracción se obtiene para la lixiviación a 100 g/L de cloruro con previo pretratamiento químico del 50% del consumo de ácido con un tiempo de reposo de 7 días donde las extracciones de cobre fueron del 41%.

Extracciones cercanas al 25% se obtuvieron al pretratar el ripio bajo una dosificación del 50% del consumo de ácido, mientras que esta misma condición omitiendo la adición de sal generó una disminución de la recuperación a un 3%. Finalmente, la extracción más baja, de un 2%, se reportó para el experimento donde se lixivió el ripio a 70 g/L de cloruro.

Palabras clave: EMELA, pretratamiento químico, mineral pretratado, cloruro.

ABSTRACT

The main objective of this work is to determine the effect of chemical pretreatment on a low grade mineral provided by Minera Río Tinto. For the determination of the experimental conditions the experimental technique of Maximum Extraction of Species by Aggressive Leaching (EMELA) was used, which was developed by the Department of Civil Engineering Metallurgy and Materials.

The chemical pretreatment was carried out under a reagent dosage of 0, 20, 50, 80 100% of acid consumption and at rest times of 7 and 15 days. The addition of sulfuric acid and sodium chloride results in the formation of hydrochloric acid in situ, which would benefit the conversion of refractory copper sulphides to soluble ores in acid media, thus generating a faster leaching.

The leaching of the pretreated ore was carried out at concentrations of 0, 40 and 70 g/L de Cl^- at pH 1 for 4 hours at 300 RPM.

The results show that the extractions are immediate since after 15 minutes of leaching the extractions remain constant, which would indicate an immediate dissolution of soluble species in acid medium. By increasing the dosage of reagents up to 50% acid consumption, the extractions increase, however, above these values the extractions are kept constant. The best condition was presented for 50% of the acid consumption at a chloride concentration in the leaching solution of 70 g/L, the recoveries were about 41%.

On the one hand the pretreatment times did not generate a significant increase in the extractions, on the other hand, carrying out the pretreatment under conditions of low oxygen exposure generated a decrease in recovery of 10%.

SEM analyzes were performed on mineral, pretreated ore and solid product of leaching. The analysis of the mineral determines that the morphology of the particles seems like flakes, whereas the superficial chemical analysis shows a low presence of copper sulphides in the surface of the particles and the high presence of siliceous component (matrix). On the other hand, the pretreated mineral showed a porous morphology with high cohesion of fine particles, while the element mapping demonstrated the presence of chalcopyrite transformation. Finally, the analysis of pretreated ore with low-aeration levels in pretreated showed the presence of copper sulphides on the surface, and pretreated ore with high aeration the presence of copper was low. Both presented precipitation of salt at the surface, ruling out some type of precipitation of some copper chloride.

From the additional experiments, the results show the best extraction is obtained for leaching at 100 g/L with a previous chemical pretreatment of 50% acid consumption with a repose time of 7 days where the copper extractions were 41 %.

Extractions close to 25% were obtained by pretreating the solid product of lixiviation under a 50% of acid consumption, while this same condition omitting the addition of salt generated a decrease of the recovery to 3%. Finally the lowest extraction, of 2%, was reported for the experiment where the solid was leached at 70 g/L.

Key words: EMELA, chemical pretreatment, pretreated ore, chloride.

INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS 2

RESUMEN 3

ABSTRACT 5

ÍNDICE DE FIGURAS 11

ÍNDICE DE TABLAS 15

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN 17

1.1 ANTECEDENTES GENERALES 17

1.2 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA 18

1.3 HIPÓTESIS 18

1.4 OBJETIVOS 18

1.4.1 OBJETIVO GENERAL 18

1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 18

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES TEÓRICOS 20

2.1 TRATAMIENTO DE MINERAL DE BAJA LEY 20

2.1.1 TECNOLOGÍAS DE PROCESAMIENTO 21

2.1.1.1 LIXIVIACIÓN CON MICRO CAPSULAS- AMINA INTERNATIONAL 21

2.1.1.2 LIXIVIACIÓN EN MEDIO AMONIO 22

2.1.1.3 BIOLIXIVIACIÓN 24

2.2 TRATAMIENTO DE MINERAL CALCOPIRÍTICO 24

2.2.1 PROCESAMIENTO CONVENCIONAL 25

2.2.2 PROCESAMIENTO VÍA HIDROMETALÚRGICA 26

2.2.2.1 MECANISMOS DE DISOLUCIÓN 26

2.2.3 TERMODINÁMICA DE DISOLUCIÓN DE CALCOPIRITA 27

2.2.4 PASIVACIÓN DE CALCOPIRITA 28

2.2.5 LIXIVIACIÓN EN MEDIO NaCl-H_2SO_4 30
2.2.5.1. DIAGRAMAS DE ESPECIACIÓN 32
2.2.5.2. MECANISMOS DE REACCIÓN MEDIO NaCl-H_2SO_4 34
2.3 INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE SILICATOS 37
2.3.1 CLASIFICACIÓN DE SILICATOS 37
2.3.2 REACTIVIDAD 42
2.3.2.2 INTERACCIÓN CON MEDIOS ÁCIDOS 43
2.3.2.3 INTERCAMBIO IÓNICO 45
2.4 PRETRATAMIENTO QUÍMICO 45
2.4.1. AGLOMERACIÓN 46
2.4.2. PRETRATAMIENTO MEDIO H_2SO_4 46
2.5 BALANCE MÁSICO 48
2.6 MODELO DEL NÚCLEO RECESIVO SIN REACCIONAR 49
2.6.1.1 DIFUSIÓN A TRAVÉS DE CAPA LÍQUIDA 50
2.6.1.2 DIFUSIÓN A TRAVÉS DE CAPA DE PRODUCTO 50
2.6.1.3 REACCIÓN QUÍMICA 51
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL 52
3.1 MINERAL 52
3.2 REACTIVOS 53
3.3 RECEPCIÓN Y ANÁLISIS DE MINERAL 53
3.4 SECUENCIA EXPERIMENTAL 54
3.4.1. MEJOR CONDICIÓN DE REACTIVOS EN PRETRATAMIENTO QUÍMICO Y LIXIVIACIÓN 55
3.4.1.1. PRETRATAMIENTO QUÍMICO EN MEDIO NaCl- H_2SO_4 55
3.4.1.2. TEST DE SULFATACIÓN 57
3.4.1.3. LIXIVIACIÓN EN MEDIO NaCl- H_2SO_4 58

3.4.2. EVALUACIÓN DEL TIEMPO DE REPOSO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO 60

3.5 ANÁLISIS DE MUESTRA 61

3.5.1. ESPECTROCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (EAA) 61

3.5.2. DETERMINACIÓN DE CLORURO 63

3.5.3. SEM (Scanning electron microscope) 64

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS 67

4.1 CARACTERIZACIÓN DE MINERAL 67

4.1.1 LEY DE COBRE Y HIERRO 67

4.1.2 CONSUMO DE ÁCIDO 67

4.1.3 HUMEDAD DE IMPREGNACIÓN Y NATURAL 68

4.1.4 DENSIDADES 69

4.2 SULFATACIONES 69

4.3 EFECTO DE DOSIFICACIÓN DE REACTIVOS EN PRETRATAMIENTO QUÍMICO Y LIXIVIACIÓN 70

4.3.1 EFECTO DE NaCl y H_2SO_4 EN PRETRATAMIENTO QUÍMICO. 70

4.3.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE Cl^- EN LIXIVIACIÓN 74

4.4 EFECTO DEL TIEMPO DE REPOSO Y LA PRESENCIA DE OXÍGENO EN EL PRETRATAMIENTO 83

4.5 BALANCE POR COMPONENTES 86

4.5.1 BALANCE DE COBRE 87

4.5.2 BALANCE DE CLORURO 90

4.6 CONSUMO DE ÁCIDO EN LIXIVIACIÓN 92

4.7 MODELO CINÉTICO 94

4.8 ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE SÓLIDOS 95

4.8.1 MUESTRA MINERAL 95

4.8.2 MINERAL PRETRATADO MEJOR CONDICIÓN 99

4.8.3 RIPIO PRETRATADO Y LIXIVIADO BAJO LA MEJOR CONDICIÓN EN CONTENEDOR ABIERTO 104

4.8.4 RIPIO PRETRATADO Y LIXIVIADO BAJO LA MEJOR CONDICIÓN EN CONTENEDOR CERRADO 108

4.9 EVALUACIÓN DE OTRAS CONDICIONES EXPERIMENTALES 112

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES 115

CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES. 117

REFERENCIAS 118

ANEXO. 123

I. PROTOCOLO HOMOGENIZACIÓN RT. 123

II. PROTOCOLO COBRE-HIERRO TOTAL. 123

III. PROTOCOLO COBRE-HIERRO SOLUBLE. 124

IV. PROTOCOLO HUMEDAD IMPREGNACIÓN. 125

V. PROTOCOLO HUMEDAD NATURAL. 125

VI. PROTOCOLO CONSUMO DE ÁCIDO. 126

VII. PROTOCOLO DENSIDAD APARENTE 127

VIII. PROTOCOLO DENSIDAD ABSOLUTA 127

IX. DETERMINACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE CLORURO 128

X. TEST DE SULFATACIÓN 128

XI. CONVERSIÓN POTENCIAL REDOX. 129

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Costos de operación de minera a rajo abierto en función de la ley de cobre. (C. Plessis, 2013)..... 21
Figura 2.2 Esquema de la interacción selectiva entre micro-cápsula y el mineral. (C. Plessis, 2013)..... 22
Figura 2.3 Recuperación de cobre en mineral de baja ley (0.13% Cu) en medio 1M y 4M NH3, a temperaturas 25 y 40 °C. (J.Petersen, 2013) 23
Figura 2.4. Esquema procesamiento convencional de sulfuro de cobre primario. 25
Figura 2.5. Diagrama Pourbaix parcial del sistema Cu-Fe-S a 25°C, [Cu2+]= [Fe2+]=[Fe3+]=0.1M. (Velásquez, 2009) 28
Figura 2.6.Diagrama Eh-pH sistema Cu- Cl- H_2O condición estándar. HSC 6.1 31
Figura 2.7. Diagrama Eh-pCl de un sistema Cu-Cl-H_2O. Concentración especies 10^{-2} M a 25°C. (Ipinza., 2016) 31
Figura 2.8 Imagen SEM de una partícula de ripio (a) sistema en presencia de NaCl, (b) en ausencia de NaCl. Concentrado d50= 15.1 µm (J.P. Ibañez J. I., 2015)..... 32
Figura 2.9. Distribución de especies Cu^+/Cl^- a $[Cu^+]= 1.2x10^{-2}$ M y 25°C. (Velásquez, 2009) 33
Figura 2.10 Distribución de especies del sistema Cu^{2+}/Cl^- a $[Cu^{2+}]=6.7x10^{-2}$ M y 25°C. (Velásquez, 2009) 34
Figura 2.11. Distribución de especies del sistema Fe^{3+}/Cl a $[Fe^{3+}]=5.38 x10^{-3}$ M y 25 °C. (Velásquez, 2009) 34
Figura 2.12 Esquema de estructura unidad básica tetraedro de silicio. (S. Ibáñez)..... 38
Figura 2.13 Esquema enlace de tetraedros entre oxígenos. (S. Ibáñez)..... 38
Figura 2.14. Enlace de tetraedros mediante cationes. (S. Ibáñez) 38
Figura 2.15. Clasificación de silicatos de acuerdo su estructura. 39
Figura 2.16. Esquema de estructural de sorosilicatos (S. Ibáñez)..... 40
Figura 2.17. Esquema estructura ciclosilicatos. (S. Ibáñez) 40
Figura 2. 18 Esquema deshidratación de silicato en pretratamiento químico (J. Lu, 2017). 47
Figura 2.19 Balance genérico por caja. 49
Figura 2.20. Esquema reacción de una partícula mediante modelo SC. 50

Figura 3.1 Chancador mandíbula Sede José Miguel Carrera. 54

Figura 3.2. Homogenización de muestra- paño roleo mineral. 54
Figura 3.3. Consistencia del mineral luego de la adición de la solución de humectación cuyo volumen fue determinado por la Ecuación 3.1. 56
Figura 3.4. Formación de glómeros luego de la adición de una fracción de la solución de humectación. 57
Figura 3.5 Experimentos de sulfatación laboratorio procesos acuosos UTFSM. 58
Figura 3.6 Experimentos de lixiviación laboratorio procesos acuosos UTFSM. 60
Figura 3.7 Diluciones de lecturas Cu /Fe para análisis de absorción atómica. 62
Figura 3.8 Equipo espectroscopia de absorción atómica PerkinElmer PinAAcle 900F. 63
Figura 3.9 Sistema medición cloruro. 64
Figura 3.10 Equipo SEM TESCAN Vega con sistema EDS Bruker modelo Quantax serie 400 USACH. 65

Figura 4.1 Comparación de dosificación de reactivos en pretratamiento con un tiempo de reposo 7 días y lixiviación 0 g/L de Cl^-a pH = 1. 71
Figura 4.2 Comparación de dosificación de reactivos en pretratamiento con un tiempo de reposo 7 días y lixiviación 40 g/L de Cl^-a pH 1. 72
Figura 4.3 Comparación de dosificación de reactivos en pretratamiento con un tiempo de reposo 7 días y lixiviación 70 g/L de Cl^-a pH 1. 72
Figura 4. 4 Esquema transformación es especie sulfurada en el pretratamiento químico. 73
Figura 4. 5 Esquema lixiviación en capa líquida de partícula en pretratamiento químico. 74
Figura 4.6 Extracciones de cobre total obtenidas de lixiviaciones realizadas a 0, 40 y 70 g/L de Cl^-a pH 1 de un material pretratado químicamente a 0% C.A y tiempo de reposo 7 días. 75
Figura 4.7 Extracciones de cobre total obtenidas de lixiviaciones realizadas a 0, 40 y 70 g/L de Cl^-a pH 1 de un material pretratado químicamente a 20% C.A y tiempo de reposo 7 días. 75
Figura 4.8. Extracciones de cobre total obtenidas de lixiviaciones realizadas a 0, 40 y 70 g/L de Cl^-a pH 1 de un material pretratado químicamente a 50% C.A y tiempo de reposo 7 días. 76
Figura 4.9. Extracciones de cobre total obtenidas de lixiviaciones realizadas a 0, 40 y 70 g/L de Cl^-a pH 1 de un material pretratado químicamente a 80% C.A y tiempo de reposo 7 días. 76

Figura 4.10 Extracciones de cobre total obtenidas de lixiviaciones realizadas a 0, 40 y 70 g/L de Cl^- a pH 1 de un material pretratado químicamente a 100% C.A y tiempo de reposo 7 días. 77
Figura 4. 11 Extracciones de hierro total obtenidas de lixiviaciones realizadas a 0, 40 y 70 g/L de Cl a pH 1 de un material sin pretratamiento químico. 81
Figura 4. 12 Extracciones de hierro total obtenidas de lixiviaciones realizadas a 0, 40 y 70 g/L de Cl- a pH 1de un mineral pretratado 20% consumo de ácido y 7 días de reposo... 81
Figura 4. 13 Extracción de hierro total obtenidas de lixiviaciones realizadas a 0, 40 y 70 g/L de Cl- a pH 1 de un mineral pretratado al 50% del consumo de ácido y 7 días de reposo. 82
Figura 4. 14 Extracción de hierro total obtenidas de lixiviaciones realizadas a 0, 40 y 70 g/L de Cl- a pH 1 de un mineral pretratado 80% del consumo de ácido y 7 días de reposo. 82
Figura 4. 15 Extracción de hierro total obtenidas de lixiviaciones realizadas a 0, 40 y 70 g/L de Cl- a pH 1 de un mineral pretratado 100% del consumo de ácido y 7 días de reposo. 83
Figura 4.16 Extracción de cobre total bajo la mejor condición de pretratamiento y solución lixiviante, a 7 y 15 días de reposo. 84
Figura 4.17 Comparación de extracción total de cobre para pretratamientos en contenedor abierto y contenedor cerrado. 85
Figura 4.18. Esquema balance general pretratamiento químico. 86
Figura 4.19. Esquema balance general proceso de lixiviación. 87
Figura 4. 20 Ajuste a modelo difusional para las recuperaciones obtenidas de la lixiviación a 70 g/L de un mineral pretratado a 50% del consumo de ácido y 7 días de reposo. 94
Figura 4. 21. Ajuste a modelo control químico para las recuperaciones obtenidas de la lixiviación a 70 g/L de un mineral pretratado a 50% del consumo de ácido y 7 días de reposo. 95
Figura 4. 22 Imagen SEM general muestra mineral. 96
Figura 4.23. Mapeo imagen general de elementos muestra mineral. 97
Figura 4.24. Resultado de análisis por elementos muestra mineral. 98
Figura 4.25 Análisis puntual de elementos muestra mineral. 98
Figura 4.26. Imagen SEM general de mineral pretratado 50% C.A y 7 días de reposo. . 100
Figura 4. 27 Mapeo imagen general de elementos muestra mineral pretratado 50% consumo de ácido y 7 días de resposo. 101

Figura 4. 28 Resultado de análisis por elementos muestra mineral pretratado 50% consumo de ácido y 7 días de reposo. 102
Figura 4. 29 Análisis puntual mineral pretratado 50% C.A y 7 días de reposo. 103
Figura 4. 30 Imagen SEM general de mineral pretratado 50% C.A y 7 días de reposo en contenedor abierto, a una concentración de Cl- en lixiviación 70 g/L. 104
Figura 4. 31 Mapeo imagen general de elementos muestra ripio de un mineral pretratado 50% consumo de ácido y 7 días de reposo y lixiviado a 70 g/L. 105
Figura 4. 32 Análisis por elementos mineral pretrado 50% C.A y 7 días de reposo en contenedor abierto. Lixiviación 70 g/L Cl-. 106
Figura 4.33 Análisis puntual mineral pretrado 50% C.A y 7 días de reposo en contenedor abierto. Lixiviación 70 g/L Cl^- 107
Figura 4. 34 Imagen SEM general de mineral pretratado 50% C.A y 7 días de reposo en contenedor cerrado, a una concentración de Cl- en lixiviación 70 g/L. 108
Figura 4. 35 Imagen SEM muestra mineral pretrado 50% C.A y 7 días de reposo en contenedor cerrado. Lixiviación 70 g/L Cl-. 109
Figura 4. 36 Análisis por elementos mineral pretrado 50% C.A y 7 días de reposo en contenedor cerradp. Lixiviación 70 g/L Cl-. 110
Figura 4. 37 Análisis por elementos mineral pretrado 50% C.A y 7 días de reposo en contenedor cerradp. Lixiviación 70 g/L Cl-. 111
Figura 4.38. Extracción de cobre a bajo diferentes condiciones de pretratamiento y concentración de cloruro en la solución lixiviante. 113

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1Interacción de filosilicatos con medios ácidos. (Kelm, 2013) 44
Tabla 2.2. Capacidad de intercambio catiónico para arcillas. 45

Tabla 3.1 Mineralogía mineral Río Tinto. 52
Tabla 3.2 Especificación de reactivos. 53
Tabla 3.3. Condiciones de pretratamiento químico. 55
Tabla 3.4. Condición Test de Sulfatación. 58
Tabla 3.5.Condiciones experimentales lixiviación agitada. 58
Tabla 3.6 Tiempos experimentales de lixiviación y reposos en pretratamiento químico. .. 61
Tabla 3.7. Análisis de ripio y PLS. 61

Tabla 4.1 Leyes de cobre y hierro total y soluble, % peso. 67
Tabla 4.2. Resultado consumo de ácido. 67
Tabla 4.3 Humedad de impregnación y natural, % en peso. 68
Tabla 4.4 Tipo de arcillas y nivel de absorción de agua. 68
Tabla 4.5 Valores de densidad de mineral. 69
Tabla 4.6 Extracción de cobre de sulfataciones para todas condiciones de pretratamiento químico, % en peso. 69
Tabla 4. 7 Masas de mineral pretratado a diferentes dosificaciones de reactivos para tiempo de reposo de 7 días. 70
Tabla 4.8 Potencial redox experimentos primera etapa experimental. 78
Tabla 4.9 Recuperaciones cobre total para lixiviaciones 0 g/L Cl^- a condiciones de pretratamiento0, 20, 50, 80 y 100 % del consumo de ácido. 78
Tabla 4.10. Recuperación de cobre total para lixiviaciones 40 g/L Cl^- a condiciones de pretratamiento0, 20, 50, 80 y 100 % del consumo de ácido. 79
Tabla 4.11 Recuperaciones de cobre total para lixiviaciones 70 g/L Cl^- a condiciones de pretratamiento0, 20, 50, 80 y 100 % del consumo de ácido. 79
Tabla 4. 12 Recuperaciones de hierro total para lixiviaciones de 0 g/L Cl- a condiciones de pretratamiento 0, 20, 50, 80 y 100 % del consumo de ácido. 79
Tabla 4. 13 Recuperaciones de hierro total para lixiviaciones 40 g/L de Cl- a condiciones de pretratamiento 0, 20, 50 , 80 y 100% del consumo de ácido. 80

Tabla 4. 14 Recuperaciones de hierro total para lixiviaciones 70 g/L de Cl- a condiciones de pretratamiento 0, 20, 50, 80 y 100% del consumo de ácido. 80
Tabla 4.16 Recuperación de cobre total experimentos con 7 y 15 días de reposo. 84
Tabla 4.17 Potencial redox correspondiente a experimentos 7 días de reposo. 85
Tabla 4.18 Potencial redox correspondiente a experimentos 15 días de reposo. 86
Tabla 4.19 Comparación de extracción de Cu proveniente de especies solubles y Cu proveniente de especies refractarias en test de sulfatación. 88
Tabla 4.20 Composición de PLS para una lixiviación realizada a 0 g/L Cl^-. 88
Tabla 4.21 Composición de PLS para una lixiviación realizada a 40 g/L Cl^-. 89
Tabla 4.22 Composición de PLS para una lixiviación realizada a 70 g/L Cl^-. 89
Tabla 4. 23 Balance de cloruro en lixiviación 0 g/L 91
Tabla 4.24 Balance de cloruro en lixiviación 40 g/L Cl- 91
Tabla 4.25 Balance de cloruro en lixiviación 70 g/L Cl^- 91
Tabla 4. 26 pH inicial lixiviación agitada condición de pretratamiento 20, 50, 80y 100% del consumo de ácido y lixiviación 0, 40 y 70 g/L. 93
Tabla 4. 27 Análisis puntual muestra mineral Rio Tinto % masa. 99
Tabla 4. 28Resultado análisis puntual muestra de mineral pretrado 50% C.A y 7 días de reposo, resultados expresados en % masa. 103
Tabla 4. 29 Resultado de análisis por elementos mineral pretrado 50% C.A y 7 días de reposo en contenedor abierto. Lixiviación 70 g/L Cl^-, resultados expresados en % masa. 107
Tabla 4. 30 Resultado análisis por elementos mineral pretrado 50% C.A y 7 días de reposo en contenedor cerrado. Lixiviación 70 g/L Cl^-. 111
Tabla 4. 31 Extracciones de cobre total en g/L y % extracción para set final de experimentos. 114
Tabla 4.32 Potencial redox de los experimentos Lixiviación ripio, lixiviación100 g/L, pretratamiento ripio con y sin sal. 114

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES GENERALES

Hoy en día la minería del cobre enfrenta un escenario complejo. La demanda del cobre sigue en alza y el procesamiento de la materia prima es cada vez más difícil, ya que las leyes de corte son cada vez menores (<0.5%), y cuentan con una mineralización compleja y mayores niveles de impurezas.

El procesamiento de mineral de baja ley implica que para mantener los niveles productivos es necesario procesar volúmenes mayores de mineral, lo que genera un aumento en los costos y en el impacto medio ambiental. Por otro lado, su mineralogía se constituye por un alto contenido de silicatos reactivos (compuestos de sílice que interactúan con el agua y reactivos químicos como ácidos) los cuales generan una gran inestabilidad en el proceso debido al consumo incontrolable de reactivos y agua.

A esto se suma la presencia de calcopirita como especie de cobre predominante (mineral calcopirítico de baja ley). Los minerales calcopiríticos usualmente son procesados mediante concentración – fundición (ruta pirometalúrgica), tratamiento que requiere un alto consumo de energía y agua, además de ser contaminante debido a la producción de gases con alto contenido de SO_2 y arsénico. Debido a esto la lixiviación ha tomado gran importancia en el procesamiento de minerales calcopiríticos.

La lixiviación de calcopirita en medio sulfato demostró ser poco eficiente a condiciones estándar, al presentar cinéticas de extracción extremadamente lentas (Peter, 1995). En investigaciones posteriores se logró dilucidar que la causa es la inhibición debido a la formación de una capa insoluble formada en su superficie de la partícula (R.P Hackl, 1995) (A. Parker, 2003). Si bien la composición de esta capa también llamada pasivante aún es objeto de debate y ha dado lugar a diferentes hipótesis, se ha establecido que su composición y morfología dependen del medio lixiviante y que el inicio de su formación está asociado a un potencial redox crítico. (M. Nicol H. M., 2010)

Bajo la idea de evitar la pasivación, diversos agentes oxidantes han sido estudiados en la lixiviación de minerales calcopiríticos entre ellos se encuentran: amoniacales, nitratados, sulfatados, clorurados y bacteriano; donde los enfoques de cada estudio se orientaron en la extracción de cobre y la morfología de la capa pasivante (L.W.Beckstead, 1977) (Peter, 1995) (J.Petersen, 2013). En la actualidad se ha podido demostrar que el medio cloruro

modifica la formación de la capa pasivante de una “cobertura completa” (inhibición total) a una capa porosa que permite el paso de reactivos hasta el contacto con la especie (Z.Y Lu, 2000).

Si bien se han realizado muchas investigaciones respecto a la lixiviación y en que medio se pueden generar condiciones de tratamiento óptimas, no existen estudios sobre el efecto del pretratamiento químico (tratamiento previo a la lixiviación) en las extracciones y la morfología del material tratado. Tampoco existen estudios concluyentes sobre el pretratamiento y lixiviación de minerales calcopiríticos de baja ley.

1.2 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

Como se mencionó en el punto anterior no existen estudios concluyentes que permitan entregar información respecto al comportamiento de un mineral calcopirítico de baja ley en pretratamiento y lixiviación en medio clorurado.

1.3 HIPÓTESIS

Al llevar a cabo un pre-tratamiento a una concentración optimizada de sal y ácido sulfúrico es posible una mejora en la cinética durante la lixiviación a condiciones normales.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 OBJETIVO GENERAL

Establecer condiciones optimizadas de pre-tratamiento químico de un mineral calcopirítico de baja ley, de tal manera que mejore su cinética de disolución en la etapa de control químico.

1.4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Establecer el efecto de la dosificación de NaCl, H_2SO_4 y tiempo de reposo en el pre-tratamiento químico sobre la respuesta cinética de lixiviación del mineral.
- Determinar el efecto de la concentración de cloruro en la solución lixiviante en la cinética de lixiviación del mineral.

- Evaluar el efecto de la aireación en el sistema de pretratamiento químico sobre la posterior recuperación de cobre.
- Caracterizar los productos sólidos de los procesos de pretratamiento químico y de lixiviación.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.1 TRATAMIENTO DE MINERAL DE BAJA LEY

La importancia del procesamiento de minerales de cobre de baja ley se genera como parte de la necesidad de cubrir la creciente demanda de cobre a raíz de sus variadas aplicaciones en áreas como tecnología, medicina e infraestructura. Además, ante la rápida industrialización de países como China, India y próximamente Latinoamérica, es razonable pensar que la demanda por este elemento seguirá en aumento (Northey. S, 2014).

Desde el punto de vista minero, la urgencia por satisfacer esta demanda ha generado la necesidad de procesar minerales con leyes menores (<0.5% Cu). Esta disminución se traduce en un aumento de la relación lastre-mineral, por lo tanto, para mantener los niveles de producción es necesario mover un mayor volumen de roca, alimentar un mayor volumen de mineral al proceso e incrementar los costos de transporte al aumentar la distancia en la medida que se profundiza la mina (Delgado, 2013)

Desde el punto de vista metalúrgico encontramos que la madurez de este tipo de depósitos se refleja en el aumento de los índices de dureza ante la gran presencia de ganga silícea. Este aumento en la dureza de la roca impacta mayormente en el proceso de conminución, ya que se produce un aumento en la potencia consumida por los molinos debido a que es requerido mucha más energía para reducir el tamaño de la roca y generar la liberación necesaria para el proceso. Esto se ve reflejado en los costos de proceso presentado en la Figura 2.1, donde se puede apreciar que la relación ley de cobre y OPEX (operating expense) es asintótica. La ley de corte queda determinada en el punto donde se indefine la asíntota el cual es aproximadamente 0,15%, mientras que el concepto de baja ley queda definido por el punto donde los costos de operación comienzan a elevars, es decir, aproximadamente 0,5 %.

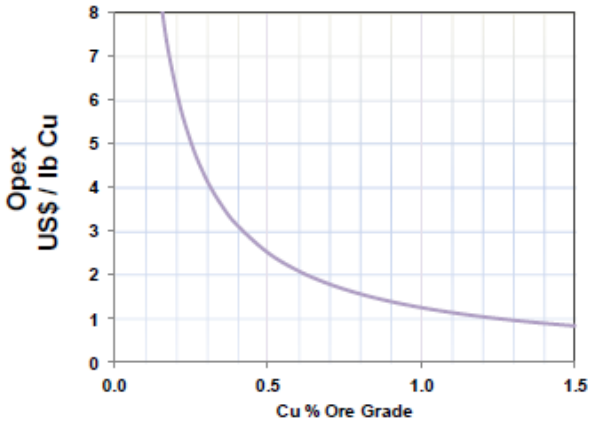


Figura 2.1 Costos de operación de minera a rajo abierto en función de la ley de cobre. *(C. Plessis, 2013)*

Por otro lado, este tipo de ganga genera una gran variabilidad en el proceso debido a la interacción que presenta con reactivos en las diferentes etapas de procesamiento. Esto conlleva un alto consumo de reactivos, agua e inestabilidad en el proceso productivo.

2.1.1 TECNOLOGÍAS DE PROCESAMIENTO

Actualmente el procesamiento de mineral de baja ley es una realidad a la cual se enfrenta la minería a nivel mundial, sin embargo, estudios sobre nuevas tecnologías que permitan su procesamiento de manera eficiente y económicamente viable son pocos.

La vía hidrometalúrgica es la línea de procesamiento que se presenta como la más atractiva para llevar a cabo estas investigaciones, primero por ser un proceso conocido y establecido en varias plantas mineras (permite la reutilización de instalaciones) y segundo por el bajo impacto ambiental y energético.

2.1.1.1 LIXIVIACIÓN CON MICRO CAPSULAS- AMINA INTERNATIONAL

Este estudio se enfoca en uno de los factores más importante a considerar en el procesamiento de minerales de baja ley, la disminución de la efectividad de los reactivos químicos. El alto contenido de ganga conlleva a un alto consumo de reactivos lo cual se ve fuertemente reflejado en la estabilidad del proceso y la calidad del producto final.

El objetivo de este proyecto es facilitar una interacción selectiva de los agentes lixiviantes y la especie que contiene el elemento de interés presente en el mineral.

El método consiste en la interacción entre una micro- cápsula cuyo contenido es el agente lixiviante y la superficie del mineral como se esquematiza en la Figura 2.2. La superficie de la micro- capsula está compuesta por grupos funcionales que se enlazan con la especie sulfurada para posteriormente liberar el agente lixiviante.

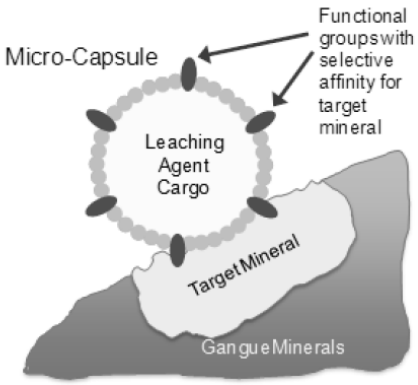


Figura 2.2 Esquema de la interacción selectiva entre micro-cápsula y el mineral. *(C. Plessis, 2013)*

Con esto busca obtener las condiciones óptimas de lixiviación (localizada) con una interacción casi nula de la ganga.

La tecnología de micro-cápsula puede ser adaptada para:

- Iniciar las reacciones de lixiviación.
- Prevenir la pasivación.
- Entregar oxidantes o modificar localmente el pH.

También puede ser re-diseñada para mejorar la lixiviación convencional (lixiviación en pilas), utilizar reactivos poco convencionales y mejorar la cinética de lixiviación para granos gruesos.

2.1.1.2 LIXIVIACIÓN EN MEDIO AMONIO

La lixiviación en un sistema amonio es ampliamente utilizada en el tratamiento de mineral y concentrado de Ni y/o Co. Sin embargo, también se ha comprobado la extracción de metales base como Cu y Zn mediante la formación de complejos metal – amina en

ambiente medianamente alcalino, presentando como gran ventaja bajos niveles de reacción con ganga. (J.Petersen, 2013)

Estudios realizados en material calcopirítico han arrojado que al igual que en los sistemas clorurados, el amonio estabiliza el par redox Cu^{+2}/Cu^{+} mejorando la cinética de extracción. La Ecuación (2.1) describe la disolución de la calcopirita en este medio (L.W.Beckstead, 1977).

$$4\,CuFeS_2 + 16NH_3 + 17O_2 + 8OH^- \rightarrow 4Cu(NH_3)_4^{+2} + 2Fe_2O_3 + 8SO_4^{-2} + 4H_2O \qquad (2.1)$$

Recientes investigaciones han intentado dilucidar el efecto de este medio lixiviante en minerales calcopiríticos de baja ley. Experimentos realizados a un mineral con ley 0.13% Cu en medios lixiviantes 1M y 4M de NH_3 para condiciones de temperaturas 25 y 40 °C se obtuvieron resultados mostrados en la Figura 2.3.

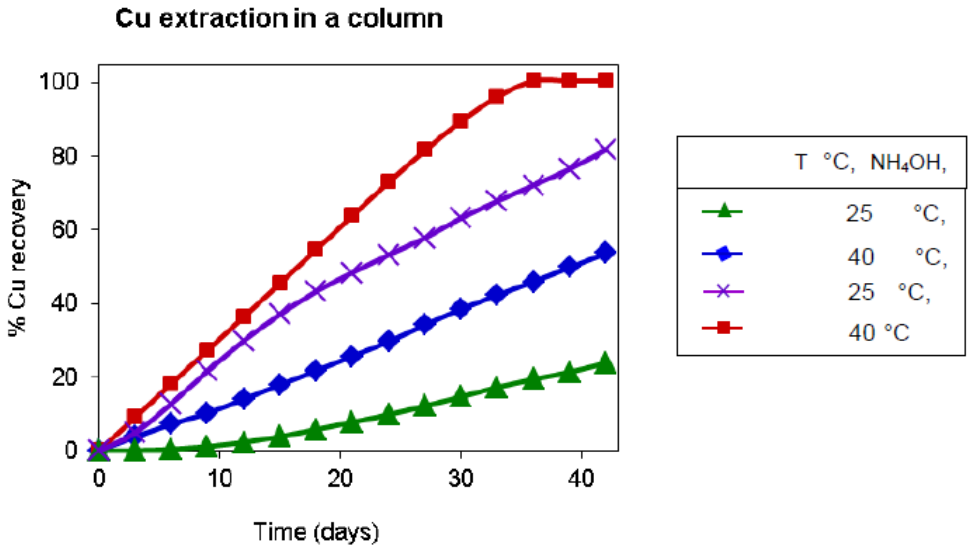


Figura 2.3 Recuperación de cobre en mineral de baja ley (0.13% Cu) en medio 1M y 4M NH3, a temperaturas 25 y 40 °C. *(J.Petersen, 2013)*

Para una lixiviación realizada en 40 días para concentraciones 1M y 4 M de NH_3 a temperatura ambiente fue posible recuperar 20% y 80% del cobre. Mientras que al aumentar la temperatura a 40°C estos valores aumentaron a un 50% y 95% respectivamente.

Uno de los problemas reportados en este estudio es la alta volatilización del amonio llevando el pH de operación a valores donde los complejos Cu-amina no se mantienen solubles.

2.1.1.3 BIOLIXIVIACIÓN

En investigaciones como la realizada por R.E. Rivera *et al.* 2011, la biolixiviación se presenta como una tecnología económica para la recuperación de metales a partir de minerales de baja ley y residuos de las actuales operaciones mineras. Sin embargo, en investigaciones realizadas por CSIRO land a Water ponen en duda esta aseveración, ya que actualmente no existe un estudio que permita determinar la ley mínima de cobre a la que el proceso es económicamente viable (J. Song, 2011). Además también se menciona que existe una falta de información respecto a la capacidad de los microorganismos de poder desarrollarse en un mineral de baja ley, debido al contenido de mineral sulfurado, hierro reducido y sulfuro es importante para la su desarrollo (J. Song, 2011).

La biolixiviación de un mineral calcopirítico de baja ley apuesta a un aumento en las recuperaciones de cobre debido a la inhibición de la formación de la capa pasivante. Se cree que la presencia de bacterias como acidithiobacillus thiooxidans permite oxidar el azufre a ácido sulfúrico, lo que impediría la formación de esta capa. (K.R. Blight, 2009). Sin embargo, esta teoría ha sido refutada ya que esta bacteria solo consume azufre ortorrómbico elemental y no azufre elemental polimérico, que es el que se presenta como componente de la capa pasivante (G. Debernardi, 2013). Además, se ha demostrado que la complejidad de este tipo de lixiviación se centra en la estabilidad del pH, ya que minerales de baja ley presentan un gran contenido de silicatos que reaccionan con el H^+ presente generando inestabilidad en el pH y por lo tanto en el rendimiento de las cepas. (G. Debernardi, 2013).

2.2 TRATAMIENTO DE MINERAL CALCOPIRÍTICO

La calcopirita ($CuFeS_2$) es el mineral de cobre más abundante en la naturaleza (S.Koleini, 2010), cuya composición másica corresponde a 34.63% de cobre, 30.43% de hierro y 34.94% de azufre. Este mineral se encuentra principalmente en vetas de pórfidos acompañado de pirita (FeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), esfalerita (ZnS), calcosina (Cu_2S), covelina (CuS), enargita (Cu_3AsS_4), molibdenita (MoS_2) en una matriz de cuarzo. (Lázaro, 2001).

2.2.1 PROCESAMIENTO CONVENCIONAL

El procesamiento convencional de un sulfuro primario consiste en liberar y concentrar el cobre contenido en la roca. Para esto el mineral se somete a reducción de tamaño/liberación, flotación, espesamiento y filtrado del cual se obtiene un concentrado con un contenido de cobre aproximado 30% y un 10% de humedad (Figura 2.4).

Este concentrado luego es enviado a un procesamiento pirometalúrgico donde es sometido a secado, fusión, conversión y electrorefinación (Figura 2.4).

Si bien la pirometalurgia del cobre tiene la ventaja de ser una tecnología bien desarrollada, el aumento en las restricciones medio ambientales ha hecho que este proceso sea cuestionado. Por ejemplo, se considera que la polución y las emisiones de SO_2 durante la fusión generan una gran contaminación aun cuando se cuentan con plantas de tratamiento de gases. (Peter, 1995).

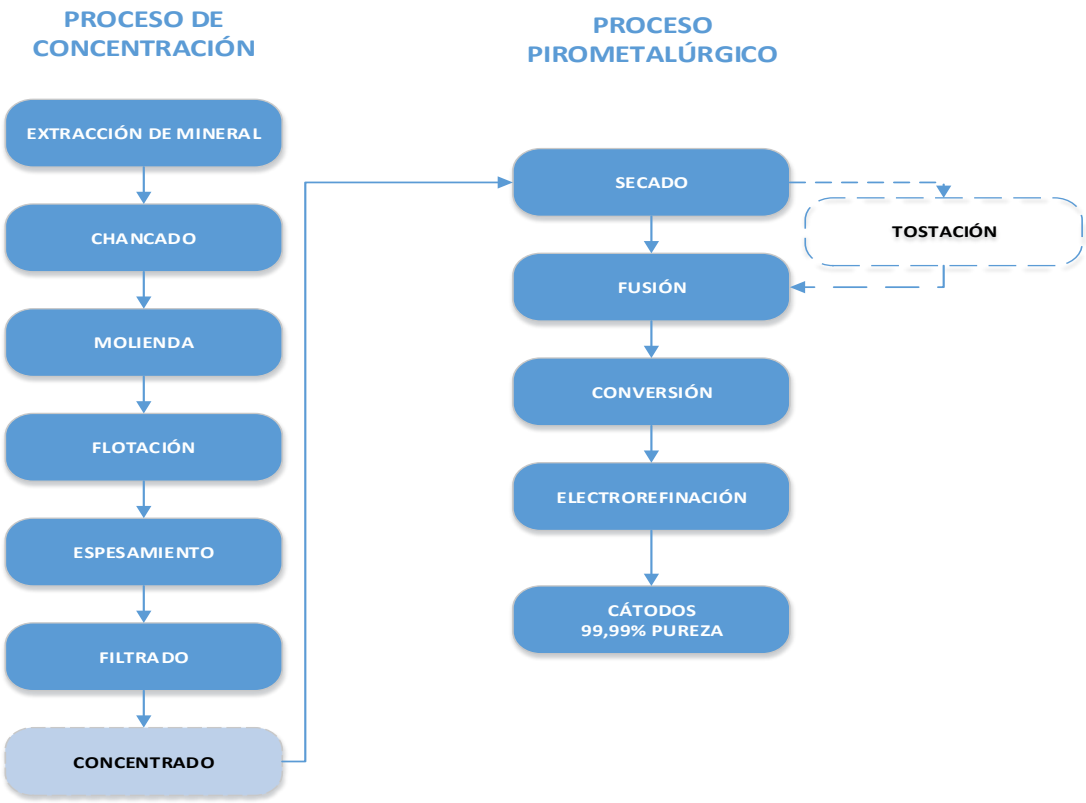


Figura 2.4 Esquema procesamiento convencional de sulfuro de cobre primario.

A lo anterior se suma el alto costo asociado al gran consumo de energía que estas requieren, por lo que la vía hidrometalúrgica se presenta como una alternativa atractiva ya que los costos de operación son considerablemente más bajos al igual que los impactos medio ambientales.

2.2.2 PROCESAMIENTO VÍA HIDROMETALÚRGICA

La disolución de calcopirita ha sido ampliamente estudiada primero en medio sulfato y luego en diferentes medios como cloruro, amonio, bacteriano, peróxido de hidrógeno (principalmente) (Y. Li, 2017) (A. Aracena, 2013) (P. Schmidt, 2013) (M. Deniz, 2015) (J.P. Ibañez J. I., 2015). De esto se ha reportado que la lixiviación en medio sulfato es significantemente más baja que para sulfuros secundarios debido a la formación de una capa pasivante que actúa como barrera entre el reactivo y el sulfuro (J.Dutrizac, 1981).

2.2.2.1 MECANISMOS DE DISOLUCIÓN

OXIDATIVO

La lixiviación con oxígeno en soluciones ácidas puede ser representada por la Ecuación 2.2 (M.C Ruiz, 2011):

$$CuFeS_2 + O_2 + 4H^+ \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2S^0 + 2H_2O \qquad \Delta G = -310.2[kJ] \qquad (2.2)$$

Luego continúa una disolución mediante oxidación férrica (Ecuación 2.3), produciendo un ion ferroso que es re-oxidado por el oxígeno contenido en la solución (Ecuación 2.4):

$$CuFeS_2 + 4Fe^{3+} \rightarrow Cu^{2+} + 5Fe^{2+} + 2S^0 \qquad \Delta G = -133.5[kJ] \qquad (2.3)$$

$$4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow 4Fe^{3+} + 2H_2O \qquad \Delta G = -176.9[kJ] \qquad (2.4)$$

Este mecanismo sucede a potenciales sobre 780 mV/ENH (Guerrero, 2015), sin embargo la regeneración se considera lenta a condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente limitando la disolución de la calcopirita.

OXIDATIVO-REDUCTOR

Primero se reduce la calcopirita en presencia de iones ferrosos y iones cúpricos obteniendo como producto calcosina (Cu_2S), Ecuación 2.5.

$$CuFeS_2 + 3Cu^{2+} + 3Fe^{2+} \rightarrow 2Cu_2S + 4Fe^{3+} \qquad \Delta G = 28.7[kJ] \tag{2.5}$$

Esta luego es oxidada por el ion ferroso de acuerdo a la Ecuación 2.6:

$$Cu_2S + 4Fe^{3+} \rightarrow 2Cu^{2+} + S^0 + 4Fe^{2+} \qquad \Delta G = -81.1[kJ] \tag{2.6}$$

La calcosina es formada solo bajo el potencial crítico, si el potencial es más alto ocurren las reacciones 2.2 y 2.3 (M.C Ruiz, 2011).

NO OXIDATIVO

En este modelo se proponen dos formas de disolución de la calcopirita en ausencia de agentes oxidantes como se muestra en las Ecuaciones 2.7 y 2.8. (M. Nicol H. M., 2010).

$$CuFeS_2 + 4H^+ \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2H_2S \qquad \Delta G = 108.7[kJ] \tag{2.7}$$

$$CuFeS_2 + 2H^+ \rightarrow CuS + Fe^{2+} + H_2S \qquad \Delta G = 14.7\ [kJ] \tag{2.8}$$

En ambos casos se propone la regeneración del ion hidrógeno como se expresa en la Ecuación 2.9:

$$H_2S + 2Fe^{3+} \rightarrow S^0 + 2Fe^{2+} + 2H^+ \qquad \Delta G = -121.0\ [kJ] \tag{2.9}$$

2.2.3 TERMODINÁMICA DE DISOLUCIÓN DE CALCOPIRITA

De acuerdo al diagrama de Pourbaix del sistema $CuFeS_2$-H_2O de la Figura 2.5, la disolución de la calcopirita ocurre posterior a los 0.28 V, mediante su transformación en especies menos refractarias como Calcosina (Cu_2S) y covelina (CuS) a medida que aumenta el potencial redox.

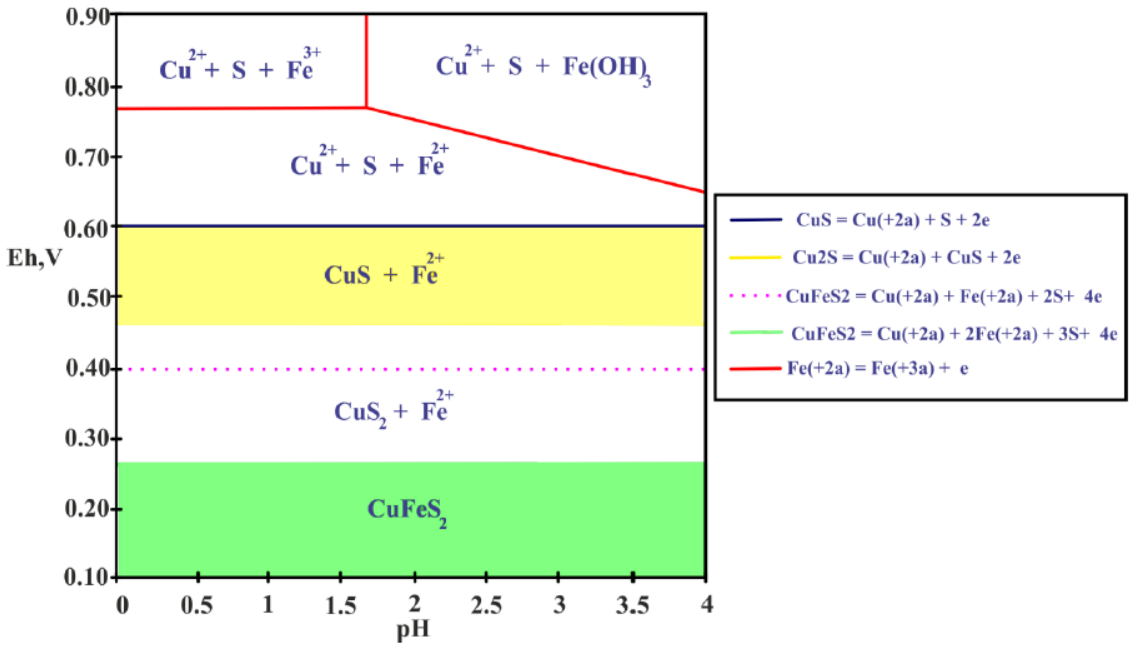


Figura 2.5 Diagrama Pourbaix parcial del sistema Cu-Fe-S a 25 °C, $[Cu^{2+}]= [Fe^{2+}]=[Fe^{3+}]=0.1M$. *(Velásquez, 2009)*

Al ubicarnos a potenciales sobre 0.6 V (ENH) y pH bajo 1.6 (para excluir la región donde se forma $Fe(OH)_3$), se estabiliza la presencia de iones que actúan como agentes lixiviantes. Por ejemplo, a potenciales sobre 0.6 V y bajo 0.78 V los iones presentes son cúpricos, azufre elemental y ferroso como resultado de la disolución de covelina, por lo que bajo esta región la calcopirita estaría sometida a una lixiviación cúprica. A potenciales sobre 0.78 V la presencia de ion férrico permite que la disolución de calcopirita bajo una lixiviación férrica.

2.2.4 PASIVACIÓN DE CALCOPIRITA

Como se ha mencionado en diversas investigaciones respecto a la disolución de calcopirita han propuesto que la principal causa de la baja cinética de disolución es debido a la formación de la capa pasivante que se deposita en la superficie del mineral impidiendo el paso de reactivos. (Linge., 1977) (P.B Munoz, 1984) (M.L O' Malley, 1986) (M.F Barriga, 1987) (S. Prasad, 1998).

Hasta la fecha la composición de la capa tiene diferentes postulados:

1. Precipitados de hierro del tipo jarositas ($KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$).

2. Azufre elemental. (J.P. Ibañez J. I., 2015)
3. Compuestos intermetálicos como polisulfuros ($Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$; Cu_xS_y). (H. Linge, 1976) (T.Biegler, 1985).

La formación de esta capa se asocia a un potencial crítico cuyo valor se encuentra sobre el rango de potencial de disolución óptimo de la calcopirita o "potential window" (M.C Ruiz, 2011) y depende de la concentración del agente oxidante, temperatura, pH e impurezas (Sonnleitner, 2017) (M. Nicol H. M., 2010).

Las estrategias que se han propuesto para evitar la formación de esta capa son:

- Adición de partículas de carbón (medio lixiviación sulfato férrico) ha demostrado aumentar la cinética al mejorar el transporte de electrones. (K.Tkacova, 1988)
- Adición de iones de plata (medio lixiviación sulfato férrico). (M. Nicol H. M., 2010)
- Utilización de molienda fina P80 menos a 10µm o activación mecánica. (D. Maurice, 1999)
- Operación a temperaturas sobre 200 °C. (J.P. Ibañez J. I., 2015).

La lixiviación en presencia de bacterias también ha intentado dar respuesta a la formación de una capa menos inhibidora o evitar la formación de esta. Se esperaba que mediante la utilización de bacterias sulfooxidantes como la acidithiobacillus thioooxidans, disminuyera el efecto de la capa pasivante al promover la formación de ácido sulfúrico a partir de azufre (L.A. Brickett, 1995). Sin embargo, experimentos realizados con este tipo de cepas han demostrado que la pasivación no se ve disminuida ya que el fenómeno de oxidación solo sucede en presencia de azufre elemental ortorrómbico, siendo polimérico el que se presenta en el sistema. (G. Debernardi, 2013).

En lixiviación en medio clorurado se ha identificado que a potenciales sobre 620 mV las tasas de disolución disminuyen considerablemente debido a la formación de la capa pasivante (I. Lazaro, 2003). De experimentos realizados a un potencial sobre 650 mV se han obtenido bajas tasas de disolución, sin embargo, cuando el potencial baja a 580 mV las recuperaciones aumentan. Esto hace suponer que la pasivación es posiblemente reversible. (M. Nicol H. M., 2010; M. Nicol H. M., 2010).

2.2.5 LIXIVIACIÓN EN MEDIO NaCl-H_2SO_4

En medio cloruro ácido sulfúrico la velocidad de disolución de cobre, se incrementa de 3 a 5 veces la velocidad respecto del medio sulfato (Ipinza., 2016). La primera causa de este fenómeno ocurre por la estabilización del par redox Cu^{+}/Cu^{2+} mediante la formación de complejos con el ion cloro de la siguiente forma:

El ion Cu^{+} da lugar a los equilibrios señalados en las Ecuaciones 2.10-2.12:

$$Cu^{+} + Cl^{-} \leftrightarrows CuCl_{(s)} \qquad \Delta G = -38.7\ [kJ] \qquad (2.10)$$

$$CuCl_{(s)} + Cl^{-} \leftrightarrows CuCl_{2}^{-} \qquad \Delta G = 8.4\ [kJ] \qquad (2.11)$$

$$Cu^{+} + 2Cl^{-} \leftrightarrows CuCl_{2}^{-} \qquad \Delta G = -30.2\ [kJ] \qquad (2.12)$$

Y el ion Cu^{2+} da lugar a los equilibrios señalados en las Ecuaciones 2.13-2.16:

$$Cu^{2+} + Cl^{-} \leftrightarrows\ CuCl^{+} \qquad \Delta G = -2.2\ [kJ] \qquad (2.13)$$

$$Cu^{2+} + 2Cl^{-} \leftrightarrows\ CuCl_{2} \qquad \Delta G = 23.7\ [kJ] \qquad (2.14)$$

$$Cu^{2+} + 3Cl^{-} \leftrightarrows\ CuCl_{3}^{-} \qquad \Delta G = 13.6\ [kJ] \qquad (2.15)$$

$$Cu^{2+} + 4Cl^{-} \leftrightarrows\ CuCl_{4}^{2} \qquad \Delta G = 26.7\ [kJ] \qquad (2.16)$$

La estabilidad de los complejos depende de la concentración de Cl^{-}, la temperatura y pH.

En la Figura 2.6 se puede observar la estabilidad de las especies Cu-Cl en función del pH y el potencial del sistema, mientras que en la Figura 2.7 la estabilidad se encuentra en función de la concentración de cloruro (determinada por pCl=-log[Cl^{-}]) y el potencial del sistema.

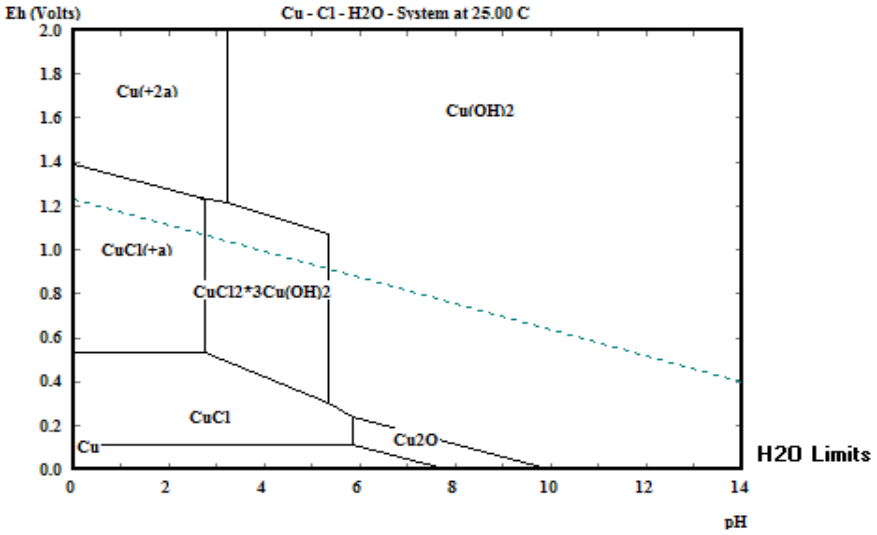


Figura 2.6 Diagrama Eh-pH sistema Cu- Cl- H_2O condición estándar. HSC 6.1

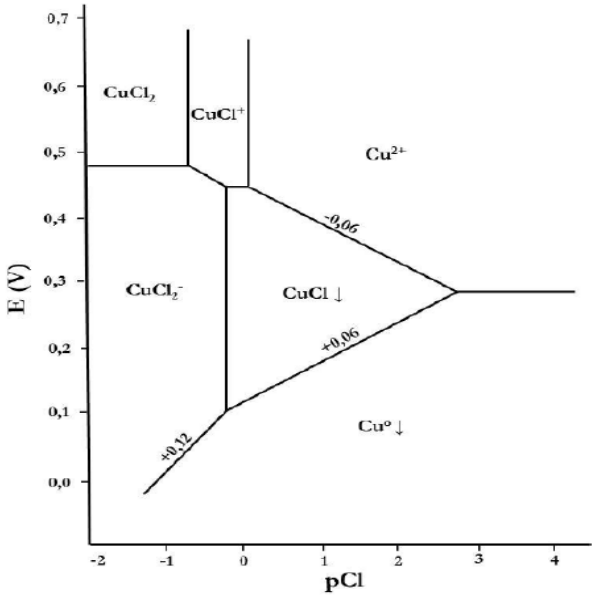


Figura 2.7 Diagrama Eh-pCl de un sistema Cu-Cl-H_2O. Concentración especies 10^{-2} M a 25 °C. *(Ipinza., 2016)*

La lixiviación de sulfuros de cobre ocurre en un rango de pH entre 1.0 y 2.0 (Sonnleitner, 2017), por lo tanto, de acuerdo a la Figura 2.6 en este rango se espera que los iones predominantes en solución de lixiviación sean $CuCl^{+}_{(ac)}$ y $Cu^{2+}_{(ac)}$ a un potencial sobre 0.5 V. Por otro lado, la presencia de otras especies como $CuCl_2$, $CuCl^{-2}$, CuCl dependerá de la concentración de cloruro en el sistema.

La segunda causa de la mejora en la cinética de extracción es la formación de una capa pasivante porosa que permite el contacto de reactivos con la superficie del mineral, como se puede apreciar en la Figura 2.8.

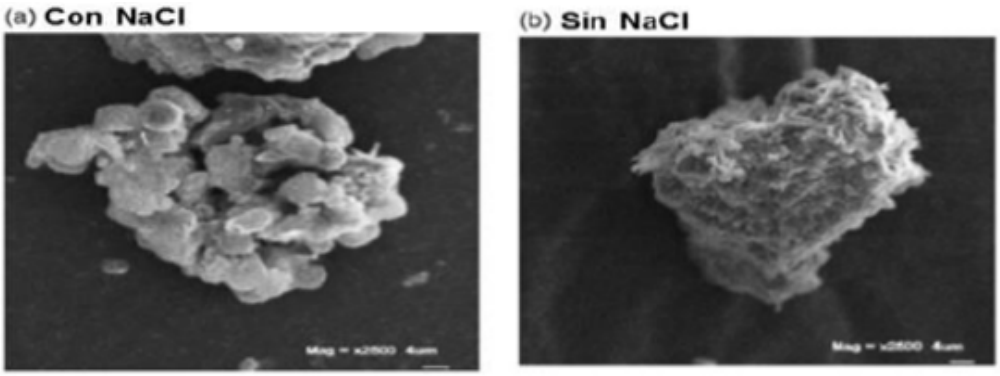


Figura 2.8 Imagen SEM de una partícula de ripio (a) sistema en presencia de NaCl, (b) en ausencia de NaCl. Concentrado d50= 15.1 µm *(J.P. Ibañez J. I., 2015)*

La presencia de NaCl ocasiona que la morfología del azufre elemental depositado en la superficie del mineral sea menos densa y crezca en diferentes direcciones cristalográficas. La formación de Na_2SO_4 producto de la reacción entre NaCl y H_2SO_4, disminuye la formación de S° sobre la superficie de la calcopirita. (Quispe, 2014).

2.2.5.1. DIAGRAMAS DE ESPECIACIÓN

El diagrama de especiación muestra en que forma el metal o su complejo predomina a una concentración de metal y ligando determinado. En el sistema cloro-cobre el acomplejamiento general se presenta de acuerdo a las Ecuaciones 2.17-2.19, donde $K_1, K_2,\ K_3$ son las constantes de equilibrio.

$$Cu^{m+} + Cl^- \rightarrow CuCl^{m-1} \qquad K_1 = \frac{[CuCl^{m-1}]}{[Cu^{m+}][Cl^-]} \tag{2.17}$$

$$CuCl^{m-1} + Cl^- \rightarrow CuCl_2^{m-2} \qquad K_2 = \frac{[CuCl_2^{m-2}]}{[Cu^{m-1}][Cl^-]} \tag{2.18}$$

$$CuCl_2^{m-2} + Cl^- \rightarrow CuCl_3^{m-3} \qquad K_3 = \frac{[CuCl_3^{m-3}]}{[CuCl_2^{m-2}][Cl^-]} \tag{2.19}$$

La fracción del ion no acomplejado y de cada complejo queda determinado por las Ecuaciones 2.20-2.23:

$$\alpha_0 = \frac{1}{1+\beta_1[Cl^-]+\beta_2[Cl^-]^2+\beta_3[Cl^-]^3} \quad (2.20)$$

$$\alpha_1 = \alpha_0\beta_1[Cl^-] \quad (2.21)$$

$$\alpha_2 = \alpha_0\beta_2[Cl^-]^2 \quad (2.22)$$

$$\alpha_3 = \alpha_0\beta_3[Cl^-]^3 \quad (2.23)$$

Donde $\alpha_0 = Cu^{m+}$, $\alpha_1 = CuCl^{m-1}$, $\alpha_2 = CuCl_2^{m-2}$, $\alpha_3 = CuCl_3^{m-3}$ y $\beta_1 = K_1$, $\beta_2 = K_1K_2$, $\beta_3 = K_1K_2K_3$.

Las Figuras 2.9 y 2.10 son diagramas de predominancia de los sistemas cloro –cobre para ion cuproso y cloro –cobre para ion cúprico a concentraciones de cobre de $1.2x10^{-2}$M y $6.7x10^{-2}$M, respectivamente. En la Figura 2.9 se puede observar que la especie dominante hasta aproximadamente los 70 g/L de Cl^- es $CuCl_2^-$, luego a concentraciones de ligando más altas la especie que predomina es $CuCl_3^{2-}$. En la Figura 2.10 la predominancia de $CuCl^+$ se presenta a una concentración sobre 26 g/L de Cl^-.

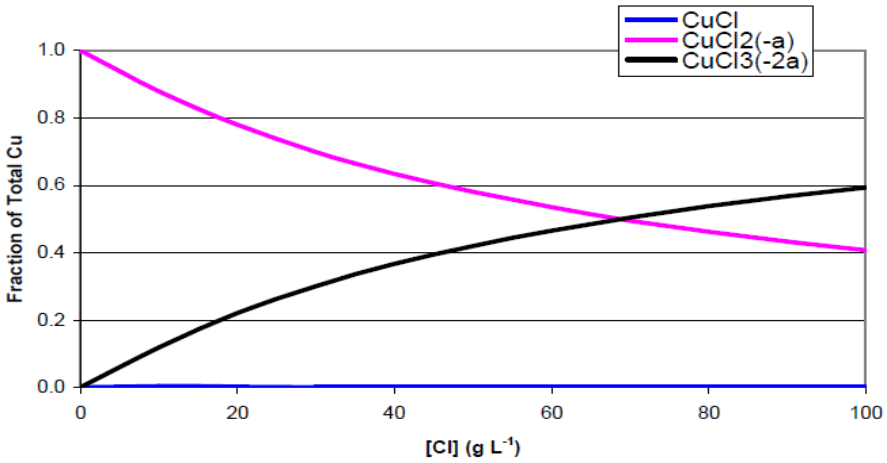


Figura 2.9 Distribución de especies Cu^+/Cl^- a $[Cu^+]= 1.2x10^{-2}$ M y 25 °C. *(Velásquez, 2009)*

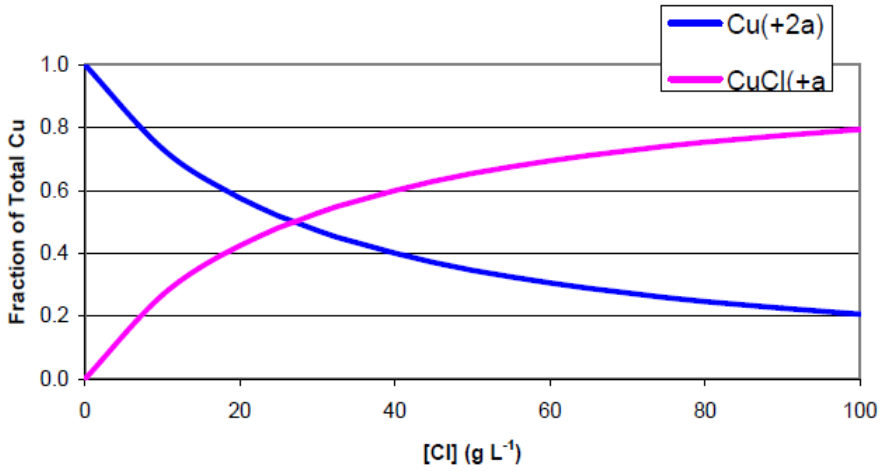


Figura 2.10 Distribución de especies del sistema Cu^{2+}/Cl^{-} a $[Cu^{2+}]=6.7x10^{-2}$ M y 25 °C. *(Velásquez, 2009)*

La Figura 2.11 muestra el diagrama de predominancia del sistema cloro –hierro para el ion férrico. Se puede observar que a concentraciones de cloruro sobre 10 g/L predomina el complejo $FeCl_2^{+}$, mientras que bajo esta concentración prima la presencia de ion férrico.

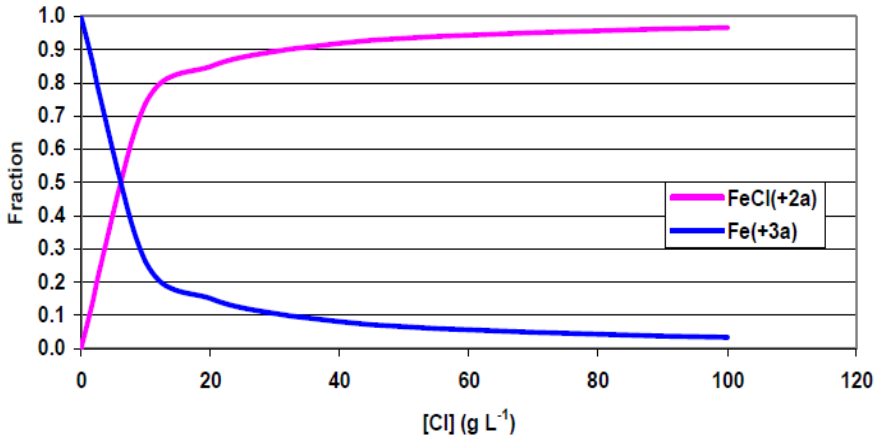


Figura 2.11 Distribución de especies del sistema Fe^{3+}/Cl a $[Fe^{3+}]=5.38$ x10 $^{-3}$ M y 25 °C. *(Velásquez, 2009)*

2.2.5.2. MECANISMOS DE REACCIÓN MEDIO NaCl-H_2SO_4

Son 3 los mecanismos propuestos para la disolución de calcopirita en medio sulfato-cloruro, todos dependientes del potencial redox y de la concentración de cloruro.

OXIDATIVO

Este mecanismo ocurre a potenciales sobre 550 mV/ENH a concentraciones de cloruros alta de acuerdo a la Ecuación global 2.24 (Sonnleitner, 2017) :

$$CuFeS_2 + O_{2(ac)} + 4H^+_{(ac)} + 3Cl^-_{(ac)} \rightarrow CuCl^+_{(ac)} + FeCl_{2(ac)} + 2H_2O + 2S$$
$$\Delta G = -282.2\ [kJ] \qquad (2.24)$$

La calcopirita es oxidada por el ion cuproso acomplejado según la Ecuación 2.25

$$CuFeS_2 + 3CuCl^+_{(ac)} + 7Cl^-_{(ac)} \rightarrow 4CuCl^-_{2(ac)} + FeCl_{2(ac)} + 2S_{(s)}$$
$$\Delta G = 36.0\ [kJ] \qquad (2.25)$$

Luego ocurre la oxidación del complejo cuproso de acuerdo a la Ecuación (2.26), siendo considerablemente más rápida que la del ion férrico.

$$4CuCl^-_{2(ac)} + O_{2(ac)} + 4H^+_{(ac)} \rightarrow 4CuCl^+_{(ac)} + 4Cl^- + 2H_2O$$
$$\Delta G = -318.2\ [kJ] \qquad (2.26)$$

OXIDATIVO -REDUCTOR

Mecanismo que actúa sin presencia de oxígeno y que al estar en presencia de una concentración de Cl^- la zona de reducción está dominada por las especies iónicas cuprosas solubles (acomplejadas por iones cloruro) que actúan como agente oxidante (Ecuación 2.27), a diferencia del mecanismo oxidativo-reductor de en medio sulfato donde la disolución de la calcopirita se debe a la presencia de iones cúpricos y ferrosos (Ecuación 2.28).

$$CuFeS_2 + Cu^+_{(ac)} + Fe^{3+} \rightarrow Cu_2S + 2Fe^{2+}_{(ac)} + S \qquad \Delta G = -111.5\ [kJ] \qquad (2.27)$$

$$Cu_2S + 4Fe^{3+} \rightarrow 2Cu^{2+}_{(ac)} + 4Fe^{2+}_{(ac)} + S \qquad \Delta G = -81.1\ [kJ] \qquad (2.28)$$

En presencia de concentraciones de cloruro mayores a 6 g/L y menores a 18 g/L, la Ecuación 2.15 se ve acelerada por la reducción del ion cúprico a ion cuproso en presencia de ion ferroso, como se presenta en la Ecuación 2.29 (EE.UU Patente nº US2008/0026450A1, 2008).

$$Cu^{2+} + Fe^{2+} \rightarrow Cu^+ + Fe^{3+} \qquad \Delta G = 59.3[kJ] \qquad (2.29)$$

NO OXIDATIVO

Se presentan dos posibles mecanismos que ocurren en un rango de potencial 550-600 mV vs SHE. Ambos involucran un primer paso no oxidativo (disolución de la calcopirita) y un segundo paso donde ocurre la oxidación de ácido sulfhídrico.

El primer mecanismo consiste en la disolución de la calcopirita como se muestra en la Ecuación 2.30:

$$CuFeS_2 + 4H^+_{(ac)} + 2Cl^-_{(ac)} \rightarrow CuCl^-_{(ac)} + FeCl^+_{(ac)} + 2H_2S_{(ac)} \quad (2.30)$$

La presencia del par redox Cu^+/Cu^{2+} permite la oxidación del ácido sulfhídrico de acuerdo a la Ecuación 2.31 y 2.32:

$$4CuCl^+_{(ac)} + 2H_2S_{(ac)} + 4Cl^-_{(ac)} \rightarrow 4CuCl^-_{2\,(ac)} + 2S + 4H^+_{(ac)}$$
$$\Delta G = -117.1\ [kJ] \quad (2.31)$$

$$4CuCl^-_{2\,(ac)} + O_{2(ac)} + 4H^+_{(ac)} \rightarrow 4CuCl^+_{(ac)} + 4Cl^-_{(ac)} + 2H_2O$$
$$\Delta G = -318.2\ [kJ] \quad (2.32)$$

Segundo mecanismo se incluye la formación de covelina (CuS) como se presenta en la Ecuación 2.33:

$$CuFeS_2 + 2H^+ \rightarrow CuS + Fe^{2+}_{(ac)} + H_2S_{(ac)} \qquad \Delta G = 14.7\ [kJ] \quad (2.33)$$

La oxidación de ácido sulfhídrico se lleva a cabo en presencia de ion cúprico (Ecuación 2.34), mientras que la covelina se oxida gracias a la presencia de oxígeno como se muestra en la Ecuación 2.35.

$$CuCl^+_{(ac)} + H_2S_{(ac)} \rightarrow CuS + 2H^+_{(aq)} + Cl^-_{(ac)} \qquad \Delta G = -91.8\ [kJ] \quad (2.34)$$

$$2CuS + O_{2(ac)} + 4H^+ + 2Cl^-_{(ac)} \rightarrow 2CuCl^+_{(ac)} + 2S + 2H_2O$$
$$\Delta G = -251.7\ [kJ] \quad (2.35)$$

Este segundo mecanismo es el que toma más peso al considerar como sub producto la covelina la cual se ha reportado presente en ripios de sistemas clorurados.

2.3 INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE SILICATOS

Parte de la lógica de un procesamiento eficiente del metal de interés contenido en un mineral se compone por la influencia o el efecto que puedan producir en el proceso ciertos componentes de la ganga. La ganga se define como aquel material carente de valor económico y que acompaña al mineral. Una alta fracción de este material se compone por silicatos, cuya presencia genera una alta inestabilidad en el proceso y por lo tanto grandes costos.

Como definición general un silicato es aquel mineral compuesto de silicio y oxígeno, y que puede estar acompañado de metales como aluminio, hierro, magnesio o calcio. Usualmente se suele utilizar como sinónimo el concepto de arcilla, lo cual es erróneo ya que las arcillas son un pequeño grupo dentro de la familia de los silicatos. La arcilla se desde el punto de vista mineralógico se define como filosilicatos (tipo de silicatos definido en el punto 2.3.1) cuyas propiedades físico químicas dependen de su estructura y tamaño de grano.

De acuerdo a lo presentado en el "Seminario impacto de las arcillas en los procesos metalúrgicos" realizado el año 2013, alrededor del 98% del mineral de alimentación es ganga y ésta tienen una fuerte relación con:

- Consumo energético y recuperación de agua.
- Tonelaje procesado
- Consumo de ácido

Durante mucho tiempo se minimizó la importancia de estos elementos, principalmente por la dificultad de sus análisis y la falta de conocimientos de los profesionales respecto al tema. Esto ha traído consigo el gran problema de cómo abordar el tratamiento de un mineral de baja ley (por ejemplo), los cuales cuentan con una gran cantidad de silicatos reactivos.

2.3.1 CLASIFICACIÓN DE SILICATOS

La familia de los silicatos comprende la mayoría de los minerales de la corteza terrestre, cuya composición y estructura están relacionados directamente con la naturaleza de la roca madre que les dio origen, así como del ambiente a que fueron sometidos durante la etapa de arrastre o deposición.

Bajo una definición más acabada los silicatos son todos aquellos minerales que tiene como unidad básica fundamental al tetraedro de silicio SiO_4^{4-}, es decir, un catión de silicio (Si^{4+}) enlazado con 4 aniones de oxígeno (O^{2-}), los cuales se hallan dispuestos a su alrededor en las direcciones de los vértices de un tetraedro como se muestra en la Figura 2.12.

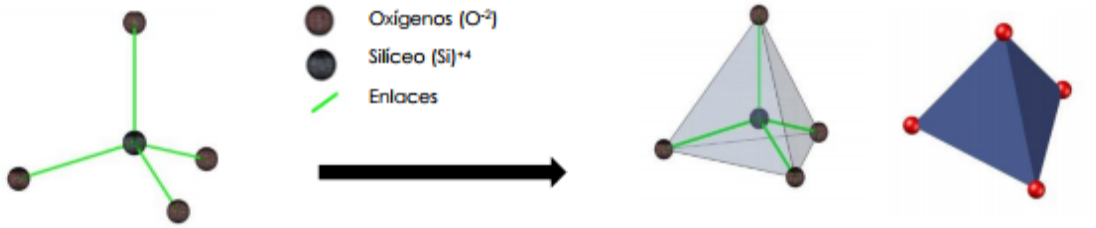


Figura 2.12 Esquema de estructura unidad básica tetraedro de silicio. *(S. Ibáñez)*

Cada uno de los 4 átomos de oxígeno presentes en los vértices del tetraedro quedaría con un enlace por satisfacer por lo que, para compensar la carga negativa y garantizar una carga neta nula existen dos posibilidades. La primera opción es compartir oxígenos con otros tetraedros contiguos como se muestra en el Figura 2.13

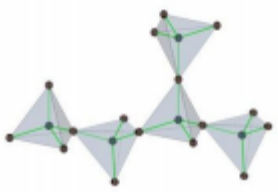


Figura 2.13 Esquema enlace de tetraedros entre oxígenos. *(S. Ibáñez)*

La segunda opción es el enlace de los oxígenos con cationes como se muestra en la Figura 2.14:

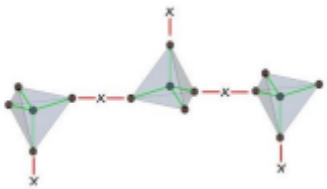


Figura 2.14 Enlace de tetraedros mediante cationes. *(S. Ibáñez)*

Los cationes más comunes para para generar este tipo de enlaces son K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+}.

La clasificación de silicatos depende de las distintas clases de uniones y la presencia de los distintos cationes, ya que de esto dependen sus características. En la Figura 2.15 se presenta el esquema de la clasificación de silicatos.

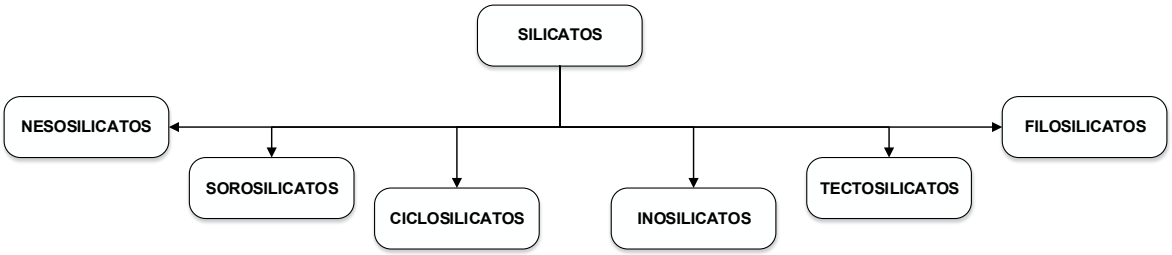


Figura 2.15. Clasificación de silicatos de acuerdo su estructura.

NESOSILICATOS

Silicatos cuya estructura se compone por la unión de los oxígenos presentes en los vértices con cationes. La fórmula general es $AB(SiO_4)_n$, donde A representan cationes divalentes de gran tamaño como Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} y Mn^{2+}, y B son cationes trivalentes de pequeño tamaño como Fe^{3+}, Al^{3+} y Cr^{3+}.

Los minerales que componen este grupo son:

- Circón
- Fenacita
- Granate
- Olivino
- Aluminosilicatos
- Topacio
- Humita

SOROSILICATOS

Presenta la unión de pares de tetraedros mediante el enlace con cationes como se muestra en la Figura 2.16

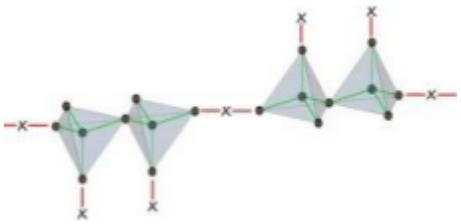


Figura 2.16. Esquema de estructural de sorosilicatos *(S. Ibáñez)*.

La fórmula general es $X_3Y_2[(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)]$, donde X representa la presencia de cationes como Ca^{2+}, Na^{+}. Y representa cationes pequeños como Fe^{3+}, Al^{3+}, Mg^{2+} y Mn^{3+}. Los minerales que componen este grupo son las epidotas

CICLOSILICATOS

Los tetraedros de silicio están unidos entre sí formando un anillo cerrado de 3, 4 o 6 tetraedros, como se presenta en la Figura 2.17.

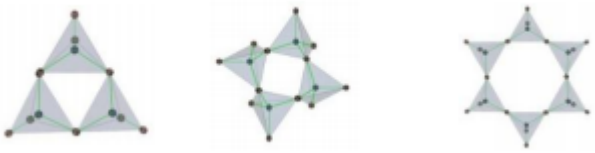


Figura 2.17. Esquema estructura ciclosilicatos. *(S. Ibáñez)*

La fórmula general es $X_3Y_2(Si_xO_{3X})$, donde X son cationes Ca^{2+}, Na^{+} e Y son cationes como Fe^{3+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, Li^{+} y Mn^{3+}. Los minerales que componen este grupo son berilo y turmalina.

INOSILICATOS

Unión de los tetraedros de silicio formando una cadena simple (piroxenos) o doble (anfíbol), las cadenas se unen mediante cationes de diferente carga.

Los piroxenos tienen una estructura $XY(Si_2O_6)$, donde X son cationes Ca^{2+}, Na^{+} e Y son cationes como Fe^{3+}, Al^{3+}, Mg^{2+} y Mn^{3+}. Los minerales que componen este grupo son enstatita, hiperstena, diópsido y augita.

Los anfíboles tienen una estructura $XY[(Si_8O_{11})O(OH)_2]$, donde X e Y representan los mimos iones que en el grupo piroxeno, y los OH^- ocupan los espacios de las cadenas dobles. Este grupo se compone por antofilita, tremolita y hornblenda.

FILOSILICATOS

Las cadenas de tetraedros de silicio se unen entre sí formando láminas donde todas las cargas de oxígeno están satisfechas, estas se unen a láminas de octaedros formadas por 6 grupos de hidroxilos $(OH)^-$ y por cationes como Al^{3+} o Mg^{2+}.

- Los filosilicatos 1:1 son aquellos en que cada lámina de tetraedros se une a una lámina de octaedros mediante cationes de aluminio o magnesio.
  La estructura de los filosilicatos 1:1 es $X[(Si_2O_5)(OH)_4]$ donde X representa los iones Al^{3+} o Mg^{2+}. En esta categoría se encuentra las caolinitas y las serpentinas.

- Los filosilicatos 2:1 cada lámina de octaedros se une a dos láminas de tetraedros, la estructura es $X[(Si_4O_{10})(OH)_2]$ donde X representa los iones Al^{3+} o Mg^{2+}. En esta categoría se encuentran pirofilitas, esmectitas, vermiculitas, illitas, micas.
  Este tipo de filosilicatos presentan sustituciones isomórficas de algún catión de Si^{4+} por un catión de Al^{3+}, este déficit de carga positiva supone la entrada de algún otro tipo de catión que asegure un balance neutro de carga.

- Los filosilicatos 2:1:1 están formados por 2 láminas de tetraedros, 1 de octaedros y una lámina de trioctaédrica. La fórmula general de la estructura es $X_3[(Si_4O_{10})(OH)_2Mg_3(OH)_6]$ donde X Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+} o Fe^{2+}. Las cloritas componen este grupo. También pueden producirse entrada de moléculas de agua en los huecos tetraédricos y sustituciones al azar de cationes.

En este grupo se encuentra el grupo de las arcillas, el cual se compone por caolinitas, serpentinas, esmectita, illitas y cloritas.

TECTOSILICATOS

Láminas de tetraedros unidos entre sí mediante enlaces oxígeno silicio. La estructura se compone por SiO_2 (cuarzo), sin embargo, las sustituciones isomórficas del catión Si^{4+} por

un catión Al^{3+} genera un déficit de carga positiva que lleva a la entrada de algún catión como K^{+} dando origen a la formación de feldespatos o Na^{+} y/o Ca^{2+} dando origen a las plagioclasas.

2.3.2 REACTIVIDAD

Muchos de los silicatos que conforman la ganga pertenecen al grupo que compone la "ganga reactiva". Esto quiere decir que, al entrar en contacto con algún tipo de reactivo químico, se generan interacciones que los hacen sufrir tanto cambios químicos como físicos. Algunos cambios que experimentan son:

- Disolución total o parcial.
- Precipitación de geles/ mineraloides (sólido inorgánico con estructura amorfa).
- Intercambio de cationes.
- Re orientación de estructuras.
- Cambio de volumen (hinchamiento).

El efecto de estas interacciones genera alteraciones que pueden llegar a interrumpir la continuidad del proceso en las etapas de lixiviación, flotación, espesamiento e incluso filtrado. El fenómeno que se presenta en la etapa de reducción de tamaño y liberación (molienda y chancado) tiene relación con lo mencionado en el capítulo de 2.1 respecto a la dureza. Por otro lado, en el caso de pirometalurgia el contenido de estos compuestos afecta directamente la viscosidad del material fundido (fusión), por ejemplo se ha reportado que un aumento en el contenido de montmorillonita genera un aumento en la viscosidad, disminución de la zona líquida y aumento en la cantidad de magnetita. (Jeldres, 2016). Todos estos factores están asociados a un aumento de las pérdidas de cobre en escoria, reducción en la capacidad de tratamiento, entre otros aspectos.

A continuación, se describirán tres de los cambios mencionados más arriba que tienen relación directa con el proceso pretratamiento químico y lixiviación.

2.3.2.1 ABSORCIÓN DE AGUA

Este fenómeno se presenta en los filosilicatos llamados arcillas específicamente esmectitas, caolinitas e illitas, siendo las esmectitas las que presentan una mayor

capacidad de absorción. La interacción de estas con moléculas de agua genera un fenómeno que se conoce como hinchamiento, el cual consiste en el aumento del volumen del cuerpo arcilloso.

El fenómeno en detalle se explica de la siguiente manera:

- En principio la arcilla se encuentra en un estado deshidratado y con iones de sodio, potasio y/o calcio en el espacio interlaminar (entre láminas consecutivas). Cabe recordar que la presencia de estos iones se debe a sustituciones isomorfas entre el catión Si^{4+} por un catión de Al^{3+}.
- Los cationes se dirigen hacia la superficie de la lámina (donde se concentra la carga negativa debido a la sustitución), lo que en presencia de moléculas de agua genera una alta atracción catión-molécula.
- En este estado, las moléculas de agua se hacen más dipolares, atrayendo a otras de su especie.
- Las moléculas de agua continúan llenando el espacio interlaminar, neutralizando parcialmente las superficies expuestas y manteniendo las láminas apartadas unas de otras generando una estructura tipo castillo de naipes.

Esta estructura puede derrumbarse mediante una agitación vigorosa de la suspensión, pero tiende a formarse de nuevo si la agitación termina, esto es, si el medio queda libre de esfuerzos mecánicos.

2.3.2.2 INTERACCIÓN CON MEDIOS ÁCIDOS

Se presume que cuando hay presencia de ciertos filosilicatos en el mineral el consumo de ácido aumenta debido a que su interacción con protones (H^+). Esto afecta en gran medida a procesos donde el pH es una variable fundamental ya que los productos están determinados por un rango de pH de trabajo. Por otro lado, el ajustar el pH conlleva a agregar cantidades considerables de ácido lo cual encarece el proceso (si hay presencia de silicatos muy reactivos).

En la siguiente Tabla 2.1 se presenta un resumen de los filosilicatos y las interacciones que presentan con ácido como clorhídrico y sulfúrico, de importancia para la hidrometalurgia.

Tabla 2.1. Interacción de filosilicatos con medios ácidos. *(Kelm, 2013)*

GRUPO	INTERACCIÓN
Serpentinas	Al contacto con HCl tienden a formar geles de SiO_2. El caso específico de la bertierina se disuelve en HCl.
Caolinitas	Se muestran poco solubles en HCl o H_2SO_4. Muy solubles en HF o NaOH.
Talcos	Insoluble en medios ácidos.
Pirofilitas	Poco soluble en H_2SO_4. Muy soluble en HF.
Esmectitas	Saponitas forman gel SiO_2 al interactuar con HCl. Las trioctaédricas presentan una disolución incompleta en medios ácidos. Suelen liberar parte de sus cationes generando esquelos de SiO_2
Vermiculita	Solubles en medio H_2SO_4 a altas temperaturas.
Illitas	Especie trioctaédrica se presenta poco soluble en ácidos. Sin embargo, la especie dioctaédrica glauconita es soluble en medio HCl a altas temperaturas.
Micas	Especies trioctaédricas liberan cationes en medio H_2SO_4, excepto lepidolita. Especies dioctraédricas son insolubles en medio HCl, H_2SO_4.
Cloritas	Cuando cuenta con estructura Mg-Fe son solubles en HCl y H_2SO_4 a altas temperaturas. Estructura Cl-Fe^{2+} presenta una fácil disolución en medio HCl. Estructuras Mg, Al son insolubles en medios ácidos diluidos.

2.3.2.3 INTERCAMBIO IÓNICO

El mecanismo de intercambio iónico que presenta comúnmente en filosilicatos y es ampliamente estudiado en el campo de las tierras raras, donde se practica la extracción de estos elementos contenido en "ion adsorption clays". Este mismo fenómeno se presenta con cationes como H^+, NH_4^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} los cuales ingresan al espacio interlaminar de manera de equilibrar el desbalance de carga generado por la sustitución isomorfa de Si^{4+}. Este fenómeno se considera reversible y depende de:

- Tipo de silicato.
- Granulometría.
- pH

La capacidad de intercambio catiónico es medible y representada en la cantidad de cationes retenidos (mol equivalente- meq) en 100 g de suelo (el concepto de CIC originalmente se realizaba para el estudio de suelos solamente).

Tabla 2.2 Capacidad de intercambio catiónico para arcillas.

	CIC [meq/100g suelo]
Cuarzo	1-2
Caolinita	3-15
Illita	10-40
Esmectita	50-150

2.4 PRETRATAMIENTO QUÍMICO

El pretratamiento químico consiste en el contacto del mineral con un reactivo ya sea líquido y/o sólido de forma que el material se disponga en mejores condiciones para enfrentar el proceso de lixiviación. Industrialmente se conoce como curado ácido (patentado con ese nombre) se refiere al contacto sólido – líquido entre el mineral y el ácido sulfúrico concentrado en proporción a lo determinado en el ensayo consumo de ácido.

2.4.1. AGLOMERACIÓN

El proceso se realiza en un reactor o tambor aglomerador el cual genera un moviendo que con la adición de ácido sulfúrico, genera la adhesión de partículas finas a las más gruesas para asegurar una mejor coeficiente de permeabilidad en una lixiviación en pilas ya que los finos tienden a concentrarse generando zonas muestras que impiden el paso de solución (liquida o gaseosa) de manera homogénea (Miranda, 2012).

Respecto a las variables que condicionan la calidad de la aglomeración se encuentran:

- Humedad de aglomeración: Importante para efectos de la tensión superficial que tienen unidas las partículas de mineral, lo fundamental es trabajar a una humedad óptima, es decir, a la humedad máxima antes de llegar al punto adhesivo, valor en el cual el material se torna barroso, se pierde la esfericidad de los glómeros y además distorsiona significativamente su distribución de tamaño. (Ipinza)
- Unión entre partículas: La unión entre dos partículas se genera por tensión superficial o fuerzas de atracción que se generan entre el agua y las paredes del material capital. Por otro lado los enlaces químicos intermoleculares se generan a medida que la ácido comienza a reaccionar con la superficie de la partículas, lo que desarrolla enlaces químicos que ayudan a mantener unidas a las partículas. (Ipinza)

El proceso de aglomeración previo a una lixiviación agitada se genera usualmente mediante el roleo del material durante la adición de reactivos. Este roleo se realiza con el fin de homogenizar el material de manera que las especies de interés tengan una gran probabilidad de contacto con los reactivos.

2.4.2. PRETRATAMIENTO MEDIO H_2SO_4

El contacto mineral – solución ácida, en este caso ácido sulfúrico concentrado, genera la transformación de sulfuros y/o óxidos presentes en la superficie de la partícula a especies más solubles en soluciones ácidas como por ejemplo sulfatos. Esto se traduce en extracciones más rápidas en lixiviación, ya que la disolución de las especies más solubles es más rápida.

Por otro lado, la solución ácida no tan solo reacciona con las especies sulfuradas, sino que también en especies silíceas contenidas en la ganga. La reacción de un compuesto silíceo pude llevar a:

1) Rotura de la estructura tetraédrica, resultando en la disolución de cationes metálicos y sílice, y la formación de geles mediante la polimerización de sílice en presencia de una solución acuosa.
2) Descomposición parcial de la estructura, lo cual lleva a la disolución de cationes dejando residuos silíceos.
3) No reacciona.

La posibilidad de que se de cualquier tipo de reacción en una solución ácida como la de lixiviación depende completamente de la estructura de la especie, por ejemplo aquellas estructuras del tipo nesosilicatos, sorosilicatos y ciclosilicatos son propensas a una descomposición en medio ácido, mientras que las estructuras como inosilicatos, filosilicatos y tectosilicatos no se rompen fácilmente en unidades más pequeñas, disolviéndose parcialmente y dejando residuos de unidades básicas (J. Lu, 2017).

El precipitado de gel de silicio actúa como una carrera en las partículas de mineral impidiendo la extracción eficiente del elemento de interés. Por otro lado, se ha comprobado que trae problemas en la extracción por solventes, intercambio iónico y electrólisis.

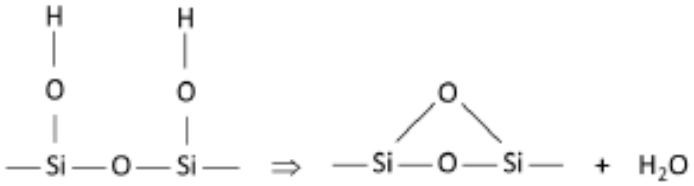


Figura 2.18 Esquema deshidratación de silicato en pretratamiento químico *(J. Lu, 2017)*.

La etapa de pretratamiento químico inhibe la formación de este gel mediante la deshidratación del compuesto silíceo. La ausencia del grupo hidroxilo hace que la superficie se tenga un comportamiento hidrofóbico y por lo tanto deja de ser soluble en medio acuoso, como se muestra en la Figura 2.18.

2.4.3. PRETRATAMIENTO MEDIO NaCl-H_2SO_4

El pretratamiento químico en un medio NaCl- H_2SO_4 el contacto es primero entre sólido – sólido (mineral y cloruro de sodio) y luego sólido – líquido (mineral - cloruro de sodio más ácido sulfúrico más agua). Si bien la inhibición de formación de geles provenientes de especies silíceas y la transformación sulfuros a especies solubles acontece de forma parecida al proceso de curado, la formación de ácido clorhídrico ha demostrado ser más efectiva cuando se requiere la transformación de sulfuros primarios a especies menos refractarias.

$$2NaCl_{(s)} + H_2SO_4 \leftrightarrow Na_2SO_{4(s)} + 2HCl_{(g)} \quad (2.36)$$

La adición óptima de ácido sulfúrico concentrado, agua y cloruro de sodio maximizan la precipitación de $Na_2SO_{4\ (s)}$ y la generación de $HCl_{(g)}$, incrementando la transformación de especies refractarias a especies solubles. Además la formación de $Na_2SO_{4\ (s)}$ disminuye la formación de S° sobre la superficie de la partícula (J.P. Ibañez J. I., 2015). Respecto a las especies solubles formadas solo se puede inferir la formación de sulfatos, sulfuros secundarios, y polisulfuros ya que .no existe data sobre las reacciones que suceden en la superficie de la partícula ni los mecanismos asociados a estas.

2.5 BALANCE MÁSICO

Los balances tanto de materia como de energía se realizan bajo el postulado de conservación el cual indica que “la masa, la energía y el momentum no se pueden crear ni destruir, solo transformar”.

Proceso se define como una serie de acciones, operaciones o tratamiento que producen un resultado, en este caso, la transformación de las especies sulfuradas de cobre (pretratamiento) y la disolución de elementos de interés a un PLS (lixiviación).

Sistema se define como cualquier porción arbitraria o totalidad de un proceso establecido para su análisis. En este caso se tomará la totalidad de cada proceso como frontera de análisis bajo el principio de sistema abierto.

$$Entrada + Generación - Salida - Consumo = Acumulado \quad (2.37)$$

De la Ecuación de balance global 2.37 se asume que no existe acumulación en el sistema y lo que reacciona es lo mismo que se consume, por lo que la simplificación se representa en la Figura 2.19.



Figura 2.19 Balance genérico por caja.

2.6 MODELO DEL NÚCLEO RECESIVO SIN REACCIONAR

El modelo señala como acontece la reacción de una partícula ante la interacción con un fluido líquido. Como primer paso se señala que la reacción se lleva a cabo en la superficie de la partícula, a medida que transcurre el tiempo el límite de reacción va avanzando hacia el centro dejando en su camino una capa de producto sólido inerte (Levenspiel, Tercera edición). El avance de este límite se ve reflejado en la disolución de los elementos de interés, es decir, la conversión (Y_E) como se puede apreciar en la Figura 2.20.

Las etapas de este modelo son las siguientes:

1. Difusión del reactivo líquido hasta la superficie de la partícula.
2. Penetración y difusión del reactivo a través de la capa de producto hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado.
3. Reacción del reactivo con el sólido en la superficie de reacción.
4. Difusión de los productos formados a través de la capa de producto hacia la superficie exterior del sólido.
5. Difusión del producto hacia el seno de la solución.

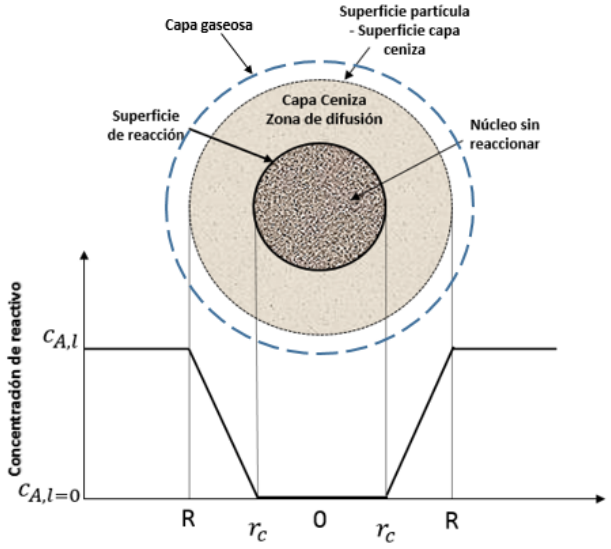


Figura 2.20 Esquema reacción de una partícula mediante modelo SC.

A continuación, se desarrollan las ecuaciones de conversión para partículas esféricas en las etapas 1, 2 y 3.

2.6.1.1 DIFUSIÓN A TRAVÉS DE CAPA LÍQUIDA

Primera etapa del modelo considera la formación de una capa de reactivos que rodea a la partícula, donde el grado de conversión queda descrito en la Ecuación 2.39:

$$\frac{t}{\tau} = Y_E \tag{2.39}$$

τ representa el tiempo requerido para una conversión completa, t es el tiempo asociado a una conversión Y_E.

2.6.1.2 DIFUSIÓN A TRAVÉS DE CAPA DE PRODUCTO

Segunda etapa corresponde la penetración del reactivo a través de la capa de producto que en un principio no existe, sin embargo, al transcurrir el tiempo se va formando.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3 \cdot (1 - Y_E)^{\frac{2}{3}} + 2 \cdot (1 - Y_E) \tag{2.40}$$

2.6.1.3 REACCIÓN QUÍMICA

Última etapa corresponde a la reacción química que sucede en la superficie de reacción, que en un principio es la superficie de la partícula y luego avanza hacia el centro de la partícula.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - Y_E)^{\frac{1}{3}} \tag{2.41}$$

Para el caso de la lixiviación agitada no existe certeza que exista la primera etapa, formación de la capa líquida, debido a las fuerzas a la que está sometida la partícula durante los experimentos. Dicho esto, el tipo de control queda determinado por las Ecuaciones 2.40 y 2.41, las cuales permiten determinar cuál es la que genera más resistencia ante la disolución.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 MINERAL

El mineral corresponde a uno de baja ley perteneciente a la Compañía Minera Rio Tinto, del proyecto La Granja, Perú. La composición mineralógica proporcionada por la empresa se presenta en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Mineralogía mineral Río Tinto.

	%
Calcopirita	2.2
Calcocita/covelina	0.1
Enargita	0.05
Tennantita	0.01
Óxido de cobre	0.01
Pirita	7.4
Cuarzo	45
Muscovita	30
Caolinita	13
Pirofilita	1.5
Esmectita	0.01
Skarn	0.7

3.2 REACTIVOS

En la Tabla 3.2 se señalan los reactivos utilizados en cada etapa experimental (pre-tratamiento químico, lixiviación y sulfatación) además de los utilizados en los análisis de PLS mediante espectroscopía de absorción atómica (EAA).

Tabla 3.2 Especificación de reactivos.

SOLUCIÓN	REACTIVO	PUREZA
Pre-tratamiento	Ácido sulfúrico	98%
	Agua desionizada	
	Cloruro de sodio	Grado analítico
Lixiviación	Ácido sulfúrico	98%
	Cloruro de sodio	Grado analítico
	Agua desionizada	
Sulfatación	Ácido sulfúrico	98%
	Cloruro de sodio	Grado analítico
	Agua desionizada	
Solvente análisis absorción atómica.	Agua desionizada	
	Cloruro de sodio	Grado analítico
Determinación de cloruro	Agua desionizada	
	KNO_3	1M

3.3 RECEPCIÓN Y ANÁLISIS DE MINERAL

En total se recibieron cinco bolsas compuestas por testigos, cuyos pesos variaban entre los 5-7 [kg] cada una. Para la homogenización se utilizó el protocolo RT (Anexo I), de este proceso se obtuvieron cinco muestras representativas, las cuales fueron guardadas en bolsas enumeradas del I al V. A continuación, se seleccionó el mineral de una bolsa de número impar para ser chancado hasta alcanzar una granulometría -#70 ASTM, de este se obtuvieron las muestras para la determinación de cobre y hierro total, cobre y hierro soluble, humedad de impregnación, humedad natural, consumo de ácido, densidad aparente y densidad absoluta, procedimientos descritos en los Anexos II, III, IV, V, VI, VII, VIII.



Figura 3.1 Chancador de mandíbula Sede José Miguel Carrera.



Figura 3.2. Homogenización de muestra- paño roleo mineral.

Una vez terminado todos los análisis preliminares se procedió a dar inicio a los experimentos definidos.

3.4 SECUENCIA EXPERIMENTAL

Las condiciones experimentales fueron definidas mediante la técnica experimental de extracción máxima de especies por lixiviantes agresivos (EMELA ®) desarrollada en DIMM.

La secuencia de experimentos se lleva a cabo en dos etapas:

1) Primera etapa- Mejor condición de reactivos en pretratamiento químico y lixiviación: consiste en fijar la variable tiempo de pretratamiento y variar las concentraciones de reactivos en el pretratamiento y lixiviación. La combinación de

variables que muestra mejores resultados de extracción es utilizada como condicionante de la segunda etapa. La condición de cada experimento se muestra en la Tabla 3.3.

2) Segunda etapa- Evaluación del tiempo de reposo del pretratamiento químico: una vez determinada la condición de reactivos asociada a la mejor extracción, el tiempo de reposo se convierte en una variable. Se evalúan las extracciones a distintos tiempos de pretratamiento realizando lixiviaciones independientes para cada tiempo.

A esto se agrega el Test Sulfatación realizado a cada condición de pretratamiento y los análisis realizados para cuantificar la cantidad de cobre y hierro presente en las soluciones obtenidas (PLS) mediante EAA, medición de iones cloruro mediante titulación potenciométrica de acuerdo al protocolo indicado en Anexo IX.

3.4.1. MEJOR CONDICIÓN DE REACTIVOS EN PRETRATAMIENTO QUÍMICO Y LIXIVIACIÓN

3.4.1.1. PRETRATAMIENTO QUÍMICO EN MEDIO NaCl- H_2SO_4

La mejor condición de pre-tratamiento fue determinada en base al 0, 20, 50, 80 y 100% del consumo de ácido estándar como se muestra en la Tabla 3.3, con el fin de poder evaluar el efecto de la agresividad del medio en la solubilización de especies refractarias. Una vez definida la cantidad de ácido, mediante la Ecuación 2.24 se procede a calcular la masa de sal necesaria para el experimento (a una razón del 70% del estequiométrico).

Tabla 3.3. Condiciones de pretratamiento químico.

						UNIDAD
Consumo de ácido	0	20	50	80	100	%
NaCl	Estequiométrico					g
pH solución humectación	0	1	1	1	1	-
Tiempo	0	7	7	7	7	Día

La humectación se realiza mediante la adición de una solución de agua desionizada a pH 1 cuyo volumen es determinado por la Ecuación 3.1:

$$H_{solución} = H_i + \left(H_m + H_{H_2SO_4}\right) \quad (3.1)$$

Donde:

$H_{solución}$ = Volumen de solución.

H_i= humedad de impregnación

H_m= humedad natural mineral

$H_{H_2SO_4}$= consumo de ácido sulfúrico

Antes de comenzar los pretratamientos se realizó una prueba para constatar que el volumen determinado por la Ecuación 3.1 permitiera la formación de glómeros con las características deseadas para el pretratamiento. El resultado se muestra en la Figura 3.3.



Figura 3.3. Consistencia del mineral luego de la adición de la solución de humectación cuyo volumen fue determinado por la Ecuación 3.1.

Para evitar la consistencia pastosa y así generar un mineral pretratado con las características deseadas de humectación, se determinó que la adición de esta solución sería una fracción del volumen inicial.

La Figura 3.4 muestra el mineral luego de adicionar un volumen de solución controlado y acorde a la formación de glómeros.



Figura 3.4. Formación de glómeros luego de la adición de una fracción de la solución de humectación.

La secuencia de adición de reactivos y homogenización fue la siguiente:

1) Colocar la masa de mineral en el paño de roleo y adicionar la masa de NaCl correspondiente al experimento, luego homogenizar para asegurar el mayor contacto posible entre ambos.
2) Adicionar la solución de humectación a pH 1 mediante un dosificador fino y homogenizar hasta la formación de glómeros evitando la consistencia de pasta.
3) Adicionar el volumen de ácido sulfúrico mediante una pipeta graduada y homogenizar continuamente para asegurar el mayor contacto posible entre los sólidos (mineral humectado – sal) y el ácido.
4) Masar el mineral pretratado para luego ubicarlo en el contenedor de pretratamiento, donde permanecerá en reposo el tiempo especificado en la Tabla 3.3.

Durante el tiempo de reposo, la humectación se realizó en aquellos experimentos que mostraron una disminución en su masa en el tiempo.

3.4.1.2. TEST DE SULFATACIÓN

La sulfatación se llevó a cabo bajo el protocolo presente en el Anexo X a cada condición de pretratamiento.

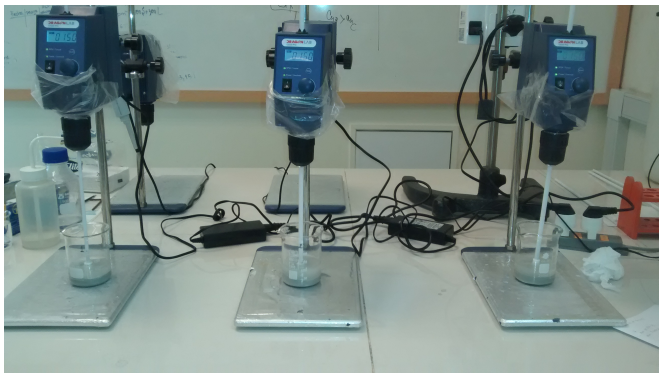


Figura 3.5 Experimentos de sulfatación laboratorio procesos acuosos UTFSM.

El objetivo es determinar el efecto del pretratamiento químico mediante la disolución del cobre contenido en las especies solubilizadas. Las condiciones experimentales se especifican en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Condición Test de Sulfatación.

		UNIDAD
Cl^-	20	g/L
pH	1	
Cp	20	%
Tiempo	30	minutos

3.4.1.3. LIXIVIACIÓN EN MEDIO NaCl- H_2SO_4

Al finalizar el pretratamiento químico el mineral pretratado es sometido a una lixiviación agitada cuyas condiciones experimentales se especifican en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5.Condiciones experimentales lixiviación agitada.

				UNIDAD
Concentración Cl^- solución lixiviante	0	40	70	g/L
pH solución lixiviante	1	1	1	
Relación sólido –líquido (Cp)	20	20	20	%
Tiempo experimental	4	4	4	h
Temperatura	20	20	20	°C
Presión	1	1	1	atm

Básicamente se pone en contacto una masa determinada de mineral pretratado con un volumen de solución lixiviante definido por la relación Cp del 20%. Esta mezcla es sometida a una agitación mecánica como se muestra en la Figura 3.6, y a sucesivos ajustes de pH mediante la adición de ácido sulfúrico concentrado (acidificar) o hidróxido de sodio (alcalinizar) para mantener el pH de trabajo especificado en la Tabla 3.5. Las adiciones de estos reactivos fueron realizadas mediante pipetas graduadas para cuantificar los volúmenes agregados.

Adicional a la medición y ajuste de pH, se realiza la medición de Eh mediante un electrodo de referencia cuya conversión al potencial redox referido al electrodo normal de hidrógeno se presenta en Anexo XI.

Las soluciones lixiviantes fueron elaboradas de acuerdo a la Ecuación 3.2:

$$X_{Cl,sis} = X_{Cl,L} + X_{Cl,sol} \quad (3.2)$$

Donde:

$X_{Cl,sis}$= la concentración de cloruro en el sistema lixiviante correspondiente a la Tabla 3.5.

$X_{Cl,L}$= la concentración de cloruro aportado por el proceso de pretratamiento químico.

$X_{Cl,sol}$= concentración de cloruro en la solución lixiviante.

De esta manera se garantiza que el sistema de lixiviación contenga la cantidad de cloruro especificada para cada experimento. La lixiviación a 0 g/L se interpreta como una condición donde el cloruro presente en el sistema lixiviante solo es aportado por el mineral pretratado.

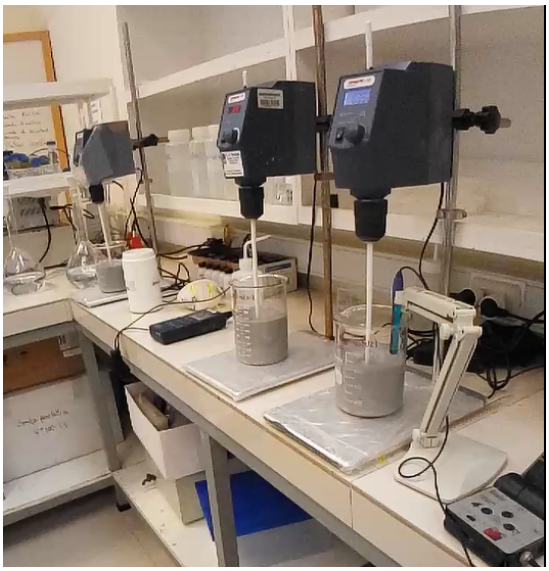


Figura 3.6 Experimentos de lixiviación laboratorio procesos acuosos UTFSM.

Finalizada la lixiviación se realiza un filtrado al vacío, con el propósito de obtener un ripio de baja humedad y un PLS libre de partículas finas.

Todas las muestras líquidas obtenidas fueron analizadas mediante EAA para determinar el contenido de cobre y hierro, y sometidas a análisis de cloruro. Los ripios fueron guardados para su posterior análisis SEM.

3.4.2. EVALUACIÓN DEL TIEMPO DE REPOSO DEL PRETRATAMIENTO QUÍMICO

Las condiciones experimentales determinadas en la primera etapa que presentaron un mejor resultado en la extracción de cobre, ahora son evaluadas para los tiempos de reposo 7 y 15 días.

Cada experimento corresponde a un pretratamiento independiente, en el cual se evalúa la evolución de la lixiviación de acuerdo a los tiempos indicados en la Tabla 3.6. Esto quiere decir que cada experimento se realizó de manera independiente y que por lo tanto todo el PLS representa la muestra en ese punto.

Tabla 3.6 Tiempos experimentales de lixiviación y reposos en pretratamiento químico.

DÍAS DE REPOSO	TIEMPOS DE LIXIVIACIÓN						UNIDAD
	1	2	3	4	5	6	
7 días	0.25	0.5	0.75	1	2	3	h
15 días	0.25	0.5	0.75	1	2	3	h

Todas las muestras líquidas obtenidas fueron analizadas mediante EAA para determinar el contenido de cobre y hierro, y sometidas a análisis de cloruro. Los ripios fueron guardados para su posterior análisis SEM.

3.5 ANÁLISIS DE MUESTRA

Los análisis se realizaron tanto a ripios como a PLS como se muestra en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Análisis de ripio y PLS.

MINERAL	SEM Determinación ley Cu/Fe
RIPIO	SEM Digestión ácida.
PLS	AA Cu /Fe Determinación de Cl^-

3.5.1. ESPECTROCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (EAA)

La espectroscopía de absorción atómica es un método instrumental que permite cuantificar las concentraciones de diversos elementos presentes en una sustancia líquida. La muestra líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido. Estas son conducidas a una flama, donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos. Estos átomos absorben cualitativamente la radiación emitida por una lámpara de cátodo hueco (específicas para cada elemento a analizar).

La señal de la lámpara una vez que pasa por la flama llega a un monocromador que tiene como finalidad el seleccionar con precisión la longitud de onda del elemento de interés. Esta señal de radiación electromagnética llega a un detector o transductor y pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura, del cual el equipo entrega la información en absorbancias. La absorbancia corresponde a la radiación absorbida del elemento, la cual puede ser transformada a mg/L mediante la relación lineal de los valores obtenidos de la lectura de soluciones de concentraciones conocidas.

Todas las muestras líquidas o PLS fueron analizados por este método para determinar la concentración de cobre y hierro. La preparación de la muestra consiste en tomar una alícuota del PLS filtrado, adicionar un volumen de HCl correspondiente al 5% de volumen del matraz y diluir con agua desionizada hasta el aforo.

El volumen de la alícuota de muestra y del matraz es determinados en función de la cantidad de veces que es necesario diluir para que el valor de las absorbancias finales se ubique dentro del rango permitido de lectura. La mayoría de las veces es necesario diluir más de una vez para poder efectuar la lectura del elemento.



Figura 3.7 Diluciones de lecturas Cu /Fe para análisis de absorción atómica.

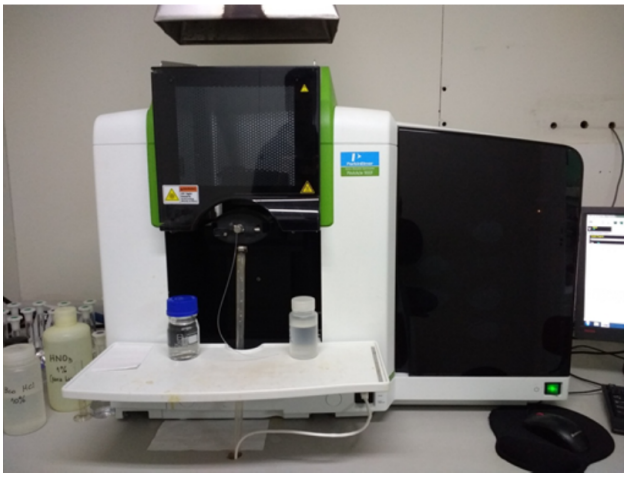


Figura 3.8 Equipo espectroscopia de absorción atómica PerkinElmer PinAAcle 900F.

El equipo utilizado corresponde a un espectrofotómetro de absorción atómica marca PerkinElmer modelo PinAAcle 900F (Figura 3.8) perteneciente al DIMM.

3.5.2. DETERMINACIÓN DE CLORURO

La determinación de cloruro es realizada mediante la técnica de medición potenciométrica desarrollada en DIMM, con el fin de cuantificar la cantidad de cloruro presente en solución.

El análisis consiste en agregar un volumen de muestra a una solución de nitrato de potasio 1 molar contenida en un vaso precipitado. A esta mezcla se le adiciona un agente valorante, en este caso nitrato de plata de plata volúmenes no mayores 0.1 cm^3 y se realiza un seguimiento de potencial. La valorización finaliza al presentar un aumento o también llamado “salto” en el potencial. El protocolo en detalle se presenta en Anexo X.

El sistema de lectura está conformado por:

- Solución A: compuesta por una alicuota de muestra más una solución buffer.
- Solución B: compuesta por una solución KNO_3 1M.
- Agente valorante: Nitrato de plata ($AgNO_3$).
- Electrodo de plata: se sumerge en la solución A.
- Electrodo de referencia calomelano: se sumerge en la solución B.
- Puente agar agar posicionado entre la solución A y B.
- Agitador magnético bajo la solución A.

- Medidor potenciométrico.

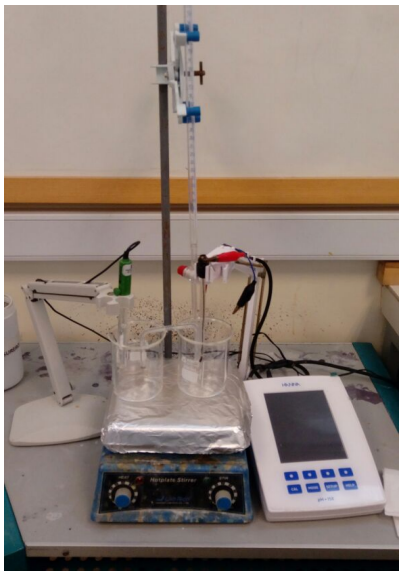


Figura 3.9 Sistema medición cloruro.

Al ser el nitrato de plata una solución fotosensible, se tiende a descomponer fácilmente por acción de la luz por lo que cada día se debe realizar la estandarización mediante una solución salina de concentración conocida.

3.5.3. SEM (Scanning electron microscope)

La imagen del microscopio electrónico de barrido a diferencia de un microscopio óptico, se obtiene por la interacción de un haz de electrones que barre un área determinada de la superficie de la muestra.

El equipo se compone de: un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, un sistema de lentes electromagnéticos encargados de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento, un sistema de barrido que hace recorrer un haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra, sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica, y una salida conectada a varias bombas que producen un vacío necesario para que el conjunto funcione.

La técnica consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Esto provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, nos proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra.

El detector de electrones secundarios captura la señal de los electrones arrancados de la superficie de la muestra por la acción de un haz incidente, es la que nos permite obtener una imagen real de la superficie que estamos estudiando (morfología).

La señal emitida por electrones retrodispersados permite generar una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico, ya que la intensidad de la señal depende del número atómico de la materia. Esto permite distinguir fases con diferente composición química. Las zonas con menor Z se verán más oscuras mientras que las zonas con mayor Z se verán más claras.

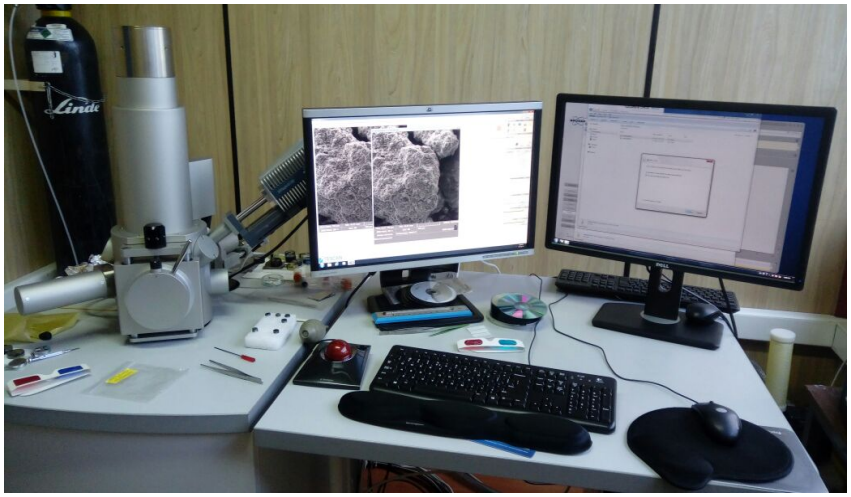


Figura 3.10 Equipo SEM TESCAN Vega con sistema EDS Bruker modelo Quantax serie 400 USACH.

La presencia de un EDS (energy dispersive spectrometer) permite identificar y cuantificar los elementos presentes en la zona de la muestra analizada. El espectrómetro recoge durante un tiempo determinado (minutos o segundos) los fotones de rayos X que proceden de la muestra, clasificándolos según su energía. La dispersión de energía se presenta como un histograma donde el eje horizontal indica la energía (KeV) y el eje vertical representa la intensidad. Usualmente el equipo cuenta con un software que permite la identificación de peaks y el análisis cuantitativo de las concentraciones de los diferentes elementos.

El equipo utilizado es el perteneciente al departamento de metalurgia de la Universidad Santiago de Chile (USACH) marca TESCAN modelo Vega 3 año 2014 (Figura 3.10). El análisis EDS se realiza con sonda Bruker modelo Quantax serie 400ª.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN DE MINERAL

Todos los análisis se llevaron a cabo bajo protocolos estandarizados y considerando un error menor al 5%.

4.1.1 LEY DE COBRE Y HIERRO

La ley total de Cu/Fe fue realizada de acuerdo al protocolo presentado en Anexo II y la ley soluble de acuerdo al protocolo presentado en el Anexo III. Ambos documentos pertenecen a la Gerencia de extracción y lixiviación de Codelco Chuquicamata. Los resultados de la determinación de leyes se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Leyes de cobre y hierro total y soluble, % peso.

Cobre Total	0.33%
Cobre Soluble	0.13%
Hierro Total	1.51%
Hierro Soluble	0.21%

4.1.2 CONSUMO DE ÁCIDO

El consumo de ácido fue determinado de acuerdo al protocolo presente en el Anexo VI. El resultado de la determinación del consumo de ácido se presenta en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Resultado consumo de ácido.

Consumo de ácido estándar.	149	kg de ácido /t mineral
Consumo específico	50	kg de ácido/ Kg Cobre

Los altos valores obtenidos se atribuyen a la mineralogía, específicamente a la ganga silícea. De acuerdo a lo observado en la Tabla 3.1 los silicatos presentes en el mineral son cuarzo (45%), muscovita (30%), caolinita (13%), esmectita (0.01%). El cuarzo no se presenta como un material reactivo ante ningún tipo de solución ácida y/o agua, la esmectita está presente en una cantidad insignificante como para generar algún tipo de interacción considerable. La muscovita es incapaz de interactuar con soluciones ácidas de

H_2SO_4. Sin embargo, la caolinita (arcilla iónica) puede intercambiar iones presentes en su hoja octaédrica y H^+ generando un aumento del consumo de ácido.

4.1.3 HUMEDAD DE IMPREGNACIÓN Y NATURAL.

Los protocolos utilizados fueron los presentados en el Anexo IV y V, para la humedad de impregnación y la humedad natural respectivamente. Los resultados de la determinación de humedades se presentan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Humedad de impregnación y natural, % en peso.

Humedad de impregnación	38.9%
Humedad natural	2.7%

Al igual que el consumo de ácido la determinación de la humedad de impregnación fue compleja debido a la alta presencia de silicatos.

En general de los 4 silicatos presentes, solo la esmectita se reporta con una gran capacidad de hinchamiento en presencia agua. Sin embargo, al realizar una revisión respecto a "tipos de suelos" se puede constatar la existencia del concepto de arcilla expansiva, símil al hinchamiento (Angelone, 2007). El grupo de arcillas expansiva se presenta en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Tipo de arcillas y nivel de absorción de agua.

TIPO ARCILLA	NIVEL DE ABSORCIÓN
Caolinitas	Absorción baja
Illitas	Absorción baja
Motmorillonitas	Absorción alta.

Como se puede observar las caolinitas se presentan como arcillas expansivas de baja absorción. Si bien se señala que la molécula de agua no ingresa a los espacios interlaminares, de igual forma ocurre interacción con la molécula de agua generando una absorción de baja intensidad.

4.1.4 DENSIDADES

Los protocolos utilizados para el cálculo de densidad absoluta y aparente se presentan en el Anexo XII y XIII respectivamente. Los resultados de la determinación de densidades se presentan en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Valores de densidad de mineral.

Densidad aparente	0.92 g/cm^3
Densidad absoluta	2.25 g/cm^3

4.2 SULFATACIONES

Los resultados de las sulfataciones se muestran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Extracción de cobre de sulfataciones para todas condiciones de pretratamiento químico, % en peso.

CONSUMO DE ÁCIDO (C.A). [%]	EXTRACCIÓN DE Cu [%]
0	0
20	27.2
50	30.5
80	29.6
100	29.7

Las extracciones tienden a aumentar solo en las condiciones de 0, 20 y 50% del consumo de ácido desde 0 aun 30.5%, luego se observa que los valores se mantienen para los pretratamientos 80 y 100% del consumo de ácido en un 30% aproximadamente. Esto se atribuye a que al aumentar la dosificación de reactivos la formación de $HCl_{(g)}$ es más rápida, y por lo tanto es menor la probabilidad de contacto con la superficie de la partícula ya que libera como gas.

Para mejorar la eficiencia de pretratamientos químicos más agresivos sería necesario un reactor cerrado para no perder el $HCl_{(g)}$ en la atmósfera.

El fenómeno del pretratamiento químico se aborda con más detalle en la sub capítulo 4.3.1.

4.3 EFECTO DE DOSIFICACIÓN DE REACTIVOS EN PRETRATAMIENTO QUÍMICO Y LIXIVIACIÓN

A continuación, se presentan los resultados de la primera etapa experimental donde se presenta la mejor condición de pretratamiento y lixiviación para un tiempo de reposo de 7 días.

4.3.1 EFECTO DE NaCl y H_2SO_4 EN PRETRATAMIENTO QUÍMICO.

En la Tabla 4.7 se presentan los resultados de la medición de masa en el tiempo de reposo.

Tabla 4. 7 Masas de mineral pretratado a diferentes dosificaciones de reactivos para tiempo de reposo de 7 días.

CONSUMO DE ACIDO [%]	MASA DIA 1 [g]	MASA DIA 2 [g]	MASA DIA 3 [g]	MASA DIA 4 [g]	MASA DIA 5 [g]	MASA DIA 6 [g]	MASA DIA 7 [g]	AGUA ABSORBIDA [g]
20	246.4	240.3	239.5	235.4	235.7	237.7	240	0
50	253.4	255.6	255.9	256.2	256	255.3	254.8	1.4
80	269.5	273.6	274	276.4	278	278.2	280	10.5
100	277.4	283.5	285	289.3	291.5	292.1	292	14.6

Se puede observar que a medida que la dosificación de reactivos en el pretratamiento químico aumenta la absorción de la humedad ambiental también aumenta. Por ejemplo, para el caso del experimento 20% consumo de ácido no se generó absorción de agua, al contrario, el mineral requirió una humectación diaria. En el experimento 50% consumo de ácido se comenzó a notar un pequeño aumento de su peso en el transcurso de los días, haciendo innecesaria la humectación y llegando a absorber 1.4 g. Luego en los experimentos 80 y 100% la absorción de agua del medio ambiente fue notoria con 10,5 y 14.6 g absorbidos respectivamente.

Este fenómeno se atribuye a las propiedades higroscópicas del ácido sulfúrico y el cloruro de sodio, ya que cuentan con la capacidad de absorber humedad del ambiente. Al aumentar la agresividad del pretratamiento químico, es decir, al aumentar el contenido de

ácido sulfurico y por ende el de sal aumenta también la absorción de agua (desde el ambiente) en el mineral pretratado.

Las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 presentan los resultados de la extracción de cobre total para lixiviaciones a 0, 40 y 70 g/L, respectivamente, comparando las diferentes dosificaciones de reactivos en el pretratamiento químico.

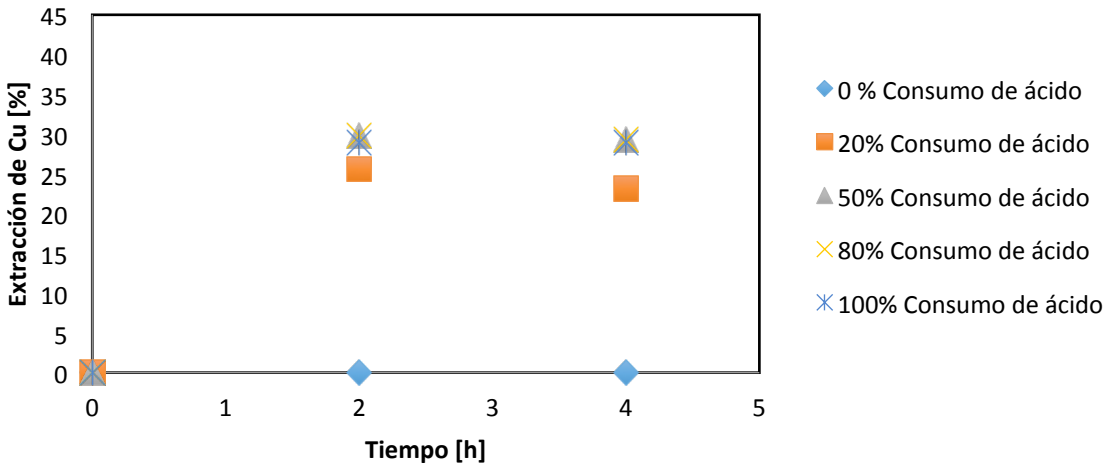


Figura 4.1 Comparación de dosificación de reactivos en pretratamiento con un tiempo de reposo 7 días y lixiviación 0 g/L de Cl^-a pH = 1.

En la Figura 4.1 la tendencia muestra que para el 20% del consumo de ácido, la extracción de cobre total a 4 horas de lixiviación es de 24%, mientras que para las dosificaciones de 50% y 80% del consumo de ácido las extracciones de cobre total aumentan a un 26% y 29% respectivamente. El aumento se vuelve menos significativo para el pretratamiento 100% del consumo de ácido en cual se obtuvo un 30% de extracción de cobre. La tendencia muestra que no se genera un incremento significativo en las extracciones de cobre al aumentar la agresividad del pretratamiento químico, para esta condición de lixiviación.

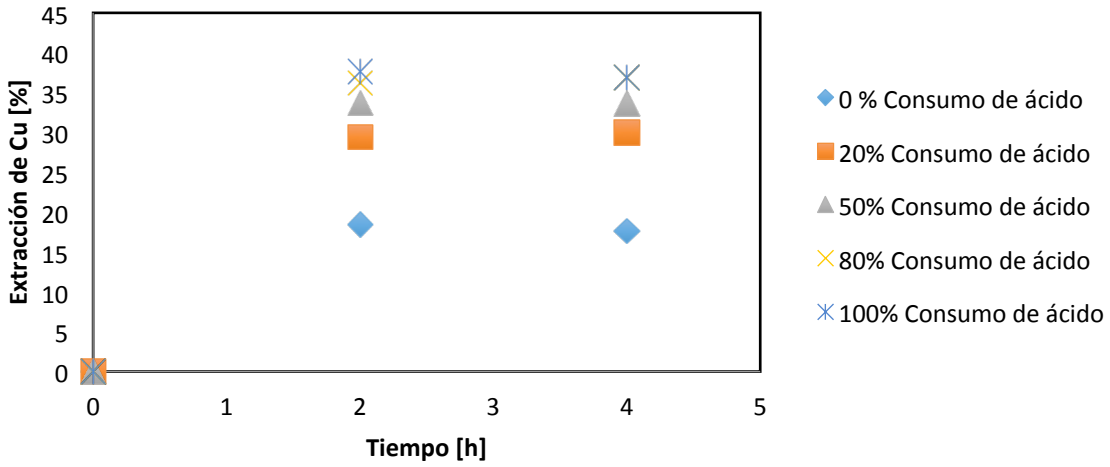


Figura 4.2 Comparación de dosificación de reactivos en pretratamiento con un tiempo de reposo 7 días y lixiviación 40 g/L de Cl^-a pH 1.

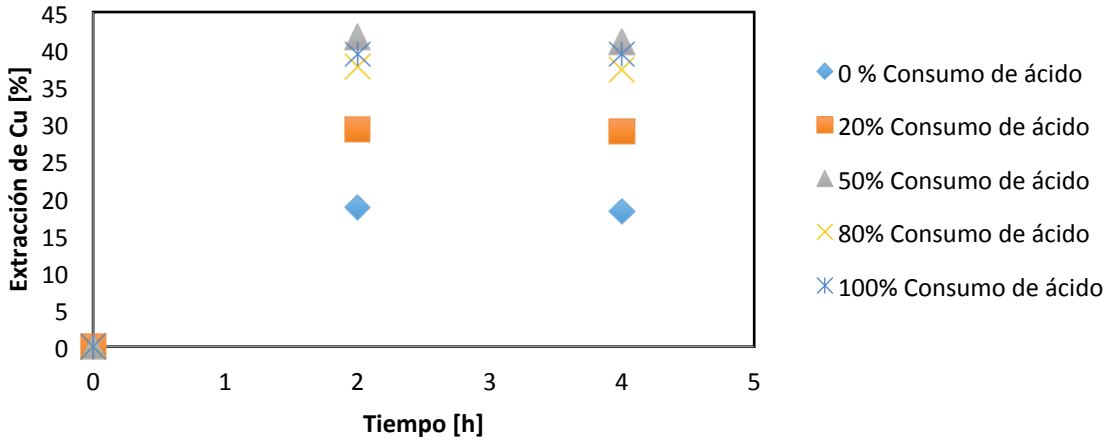


Figura 4.3 Comparación de dosificación de reactivos en pretratamiento con un tiempo de reposo 7 días y lixiviación 70 g/L de Cl^-a pH 1.

En la Figura 4.2 se observa un aumento las extracciones promedio de cobre total 18, 29.7, 33.7, 36.6 y 37.3% para las condiciones de 0, 20, 50, 80 y 100% del consumo de ácido respectivamente. Al aumentar la concentración de cloruro, el aumento en las extracciones de cobre se vuelve mas evidente para las condiciones de pretratamiento químico 0, 20 y 50% del consumo de ácido, sin embargo los valores para 80 y 100% del consumo de ácido se mantienen practicamente constantes.

En la Figura 4.3 las extracciones aumentan de un 18.5 a un 41.4% desde la condición 0 a 50% del consumo de ácido. Sin embargo, para los pretratamientos químicos más agresivos, 80% y 100% del consumo de ácido, los valores decaen entre un 2 y 4%.

Los datos muestran que independiente de las condiciones de pretratamiento y lixiviación las extracciones tienden a permanecer constantes luego de la primera toma de muestra (2 h), lo que indica que el cobre entra en solución rápidamente en los primeros minutos de lixiviación. Este fenómeno se puede atribuir a:

- Transformación de especies: es de esperar que los sulfuros refractarios a entrar en contacto con $HCl_{(g)}$ y en presencia de oxígeno sufran una conversión/transformación a sulfuros menos refractarios o sulfatos. Esto permitiría una disolución más rápida al momento de llevar a cabo la lixiviación.

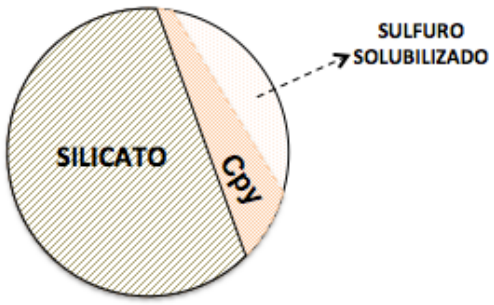


Figura 4. 4 Esquema transformación es especie sulfurada en el pretratamiento químico.

En el esquema de la Figura 4.4 se puede observar una partícula que ha sido atacada químicamente en el pretratamiento, donde una fracción de la calcopirita expuesta es transformada a una especie que se disuelve rápidamente en lixiviación.

- Lixiviación en película líquida pretratamiento químico: es posible que al formar una película líquida alrededor de la partícula en la cual ocurre una lixiviación de las especies sulfuradas de cobre presentes en la superficie. Al contar con la presencia de sal, es posible que suceda una estabilización del par Cu^{+}/Cu^{2+} mediante la formación de complejos clorurados, generando una lixiviación cuprica en película acuosa. Esta película al última de pretratamiento queda con un alto contenido de cobre, el cual se disuelve casi inmediatamente al ser sometido a una lixiviación

agitada (Figura 4.5). También es posible que en ausencia de los iones cloruro, se presente una lixiviación férrica.

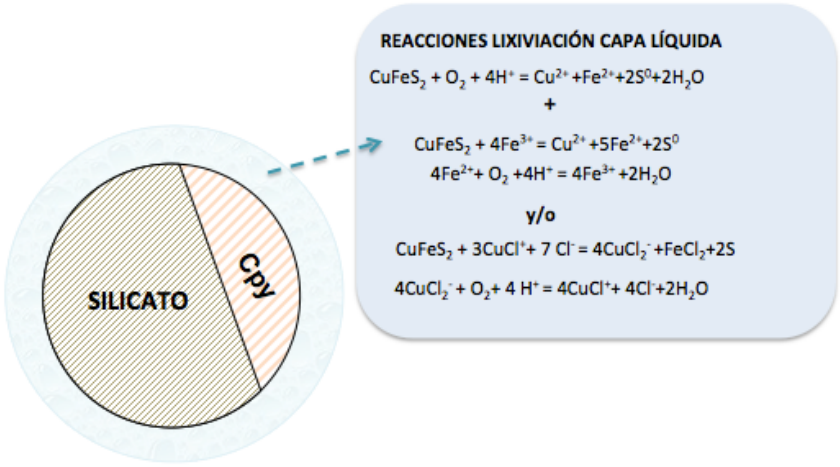


Figura 4. 5 Esquema lixiviación en capa líquida de partícula en pretratamiento químico.

Cabe destacar que ambos fenómenos se puede dar de forma conjunta, es decir, se puede dar una transformación parcial debido a una disolución incompleta.

4.3.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE Cl^- EN LIXIVIACIÓN

En las Figuras 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 y 4.10 muestran la extracción de cobre total obtenido para las lixiviaciones a 0, 40 y 70 g/L de Cl^- a pH 1, de un mineral pretratado químicamente bajo una dosificación de reactivos en el pretratamiento (0, 20, 50 ,80 y 100 % del consumo de ácido) en un reposo de 7 días.

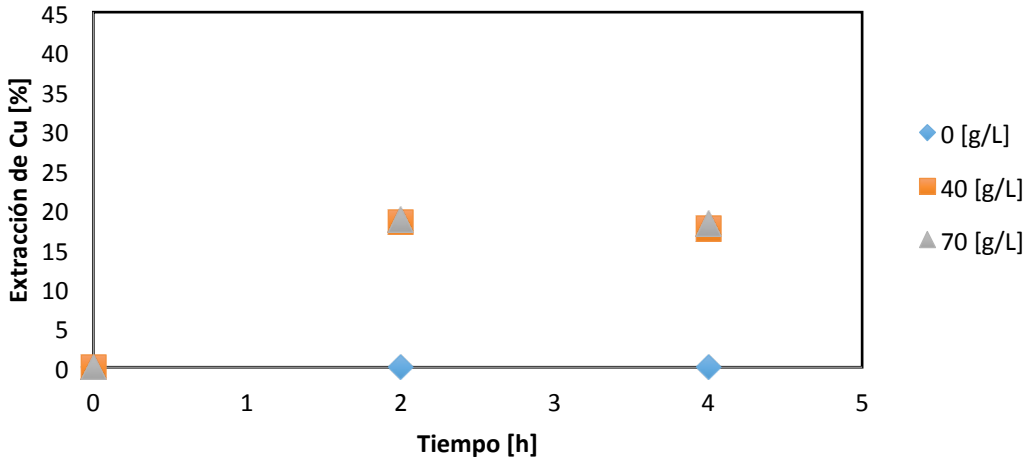


Figura 4.6 Extracciones de cobre total obtenidas de lixiviaciones realizadas a 0, 40 y 70 g/L de Cl^- a pH 1 de un material pretratado químicamente a 0% C.A y tiempo de reposo 7 días.

En la Figura 4.6 se puede observar que ante un mineral sin pretratamiento las recuperaciones para 40 y 70 g/L de Cl^- son de un 18.5 % (aproximadamente) del cobre total a las 4 horas de lixiviación.

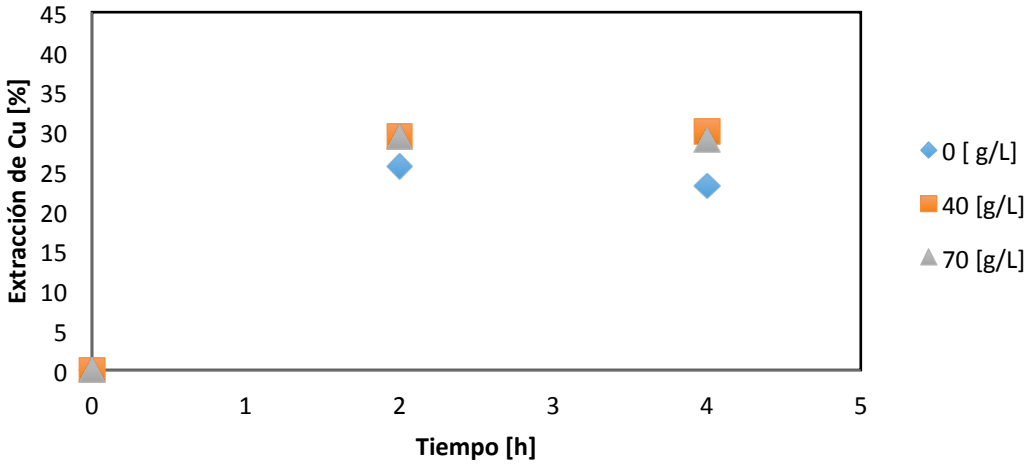


Figura 4.7 Extracciones de cobre total obtenidas de lixiviaciones realizadas a 0, 40 y 70 g/L de Cl^- a pH 1 de un material pretratado químicamente a 20% C.A y tiempo de reposo 7 días.

Al pretratar químicamente el mineral a la condición de 20% del consumo de ácido (Figura 4.7), se puede ver un aumento en la extracción de cobre total al lixiviarse con una solución de entre 0 y 40 g/L de cloruro. Sin embargo, las extracciones para 40 y 70 g/L Cl^- permanecen relativamente constante a valores de 30% para un tiempo de lixiviación de 4 horas.

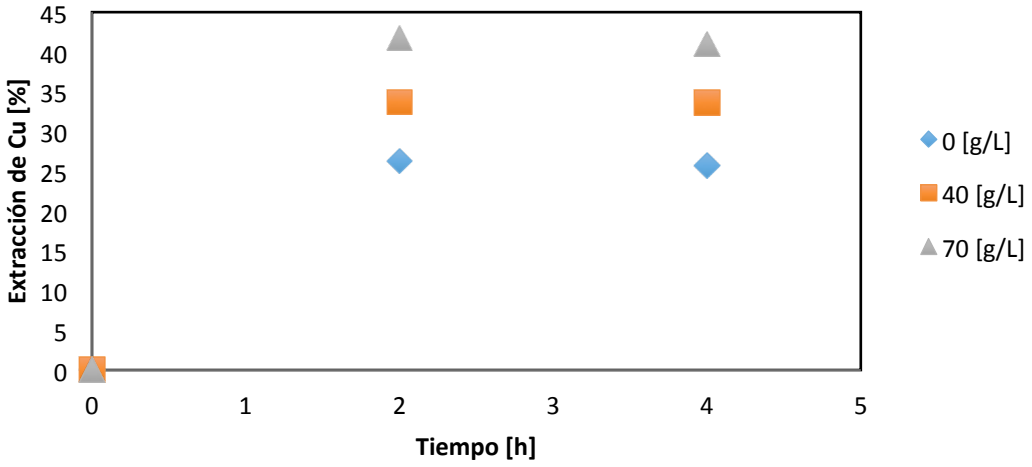


Figura 4.8. Extracciones de cobre total obtenidas de lixiviaciones realizadas a 0, 40 y 70 g/L de Cl^- a pH 1 de un material pretratado químicamente a 50% C.A y tiempo de reposo 7 días.

Ya en una condición de pretratamiento químico de 50% del consumo de ácido (Figura 4.8) se puede notar una clara diferencia entre las extracciones de cobre total al aumenta la concentración de cloruro en la solución lixiviante. Los valores obtenidos fueron 25.7, 33.6 y 41% para las concentraciones 0, 40 y 70 g/L de Cl^-.

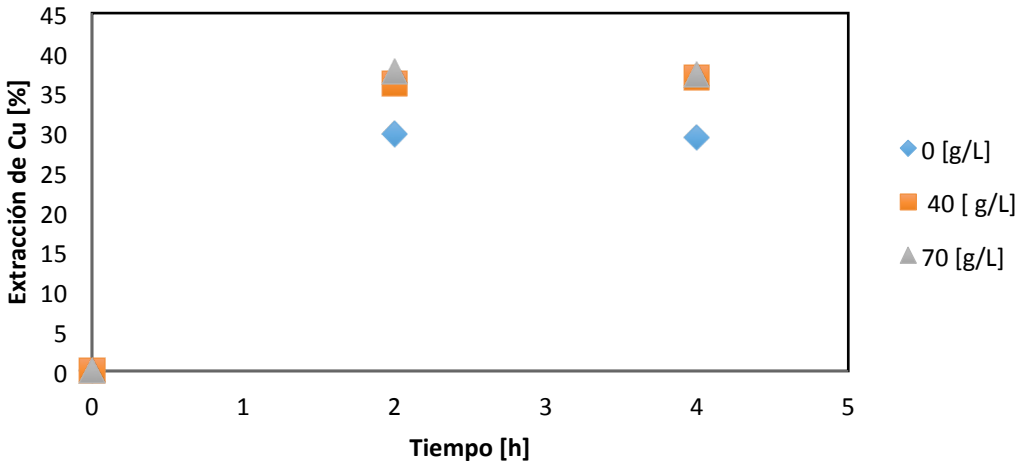


Figura 4.9. Extracciones de cobre total obtenidas de lixiviaciones realizadas a 0, 40 y 70 g/L de Cl^- a pH 1 de un material pretratado químicamente a 80% C.A y tiempo de reposo 7 días.

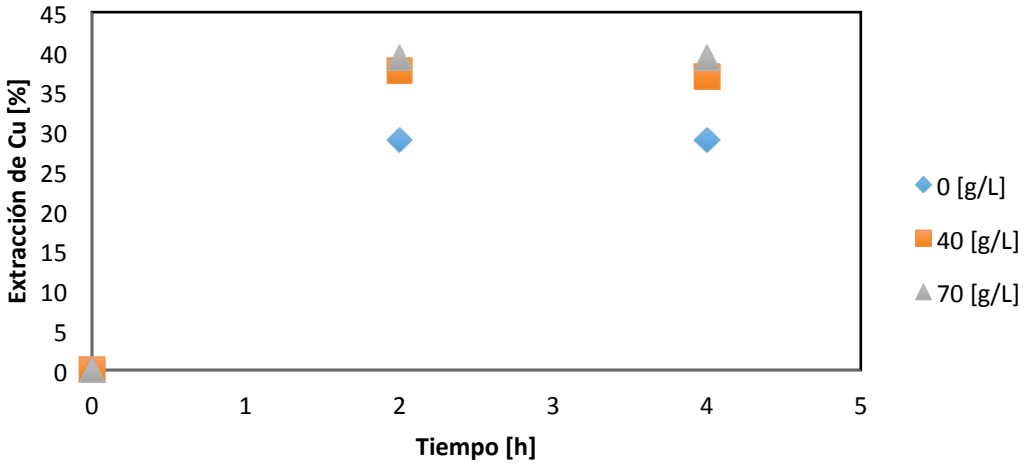


Figura 4.10 Extracciones de cobre total obtenidas de lixiviaciones realizadas a 0, 40 y 70 g/L de Cl^- a pH 1 de un material pretratado químicamente a 100% C.A y tiempo de reposo 7 días.

Para las condiciones de 80 y 100% del consumo de ácido (Figura 4.9 y 4.10), el aumento en la extracción solo se ve reflejado en las lixiviaciones 0 a 40 g/L, ya que al aumentar la concentración de cloruro a 70 g/L los valores de las extracciones tienden a permanecer constantes. Ver Tabla 4.10 y 4.11.

En la Tabla 4.8 se presentan de los potenciales redox de mezcla, los cuales permiten visualizar un posible escenario de lo que sucede bajo las condiciones de pH y concentración de cloruro especificadas. De acuerdo al diagrama presentando en la Figura 2.5 la lixiviación cúprica ocurre en el rango de potencial 0.6-0.78 V, como se puede observar todos los valores de potencial que se presentan en la Tabla 4.8 se encuentran dentro de este rango por lo que se asume que la calcopirita presente (expuesta a la solución lixiviante) cuenta con las condiciones para disolverse bajo una lixiviación cúprica, si se considera al potencial medido en la pulpa como una representación (posible) del potencial de la superifice de la partícula. Además se espera que, ante una disolución clorurada, el azufre elemental se presente bajo una estructura cristalina y porosa, una mejor observación respecto a la morfología de las partículas se presenta en el Sub-Capítulo 4.7.

Tabla 4.8 Potencial redox experimentos primera etapa experimental.

	0 g/L				40 g/L					70 g/L					UNIDAD
TIEMPO [h]	**20**	**50**	**80**	**100**	**0**	**20**	**50**	**80**	**100**	**0**	**20**	**50**	**80**	**100**	**[%]**
0	679	697	723	729	694	732	741	742	742	694	740	739	740	743	
2	673	683	713	712	679	724	735	734	728	680	732	726	728	729	mV
4	671	681	708	708	679	722	732	733	725	682	726	726	725	726	

En el diagrama presentando en la Figura 2.6 se aprecia que la estabilidad del complejo $CuCl^{+}$ (agente oxidante a potenciales sobre 0.55 V) ocurre bajo el rango potencial 0.55-1.5 V en sistemas a pH 1. Como se puede observar en la Tabla 4.8, todos los valores de potencial se encuentran en este rango

La presencia de este complejo se corrobora en el diagrama de la Figura 2.7 en el cual se puede ver nuevamente que bajo las concentraciones de cloruro en solución y a los potenciales de la Tabla 4.8 es posible la presencia del complejo $CuCl^{+.}$

En las Tablas 4.8, 4.9 y 4.10 se presentan los resultados en g/L y % extracción del conjunto de experimentos realizados en esta primera etapa.

Tabla 4.9 Recuperaciones cobre total para lixiviaciones 0 g/L Cl^{-} a condiciones de pretratamiento0, 20, 50, 80 y 100 % del consumo de ácido.

	0 g/L							
TIEMPO [h]	**20%**		**50%**		**80%**		**100%**	
	g/L	**[%]**	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**
0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0.18	25.6	0.14	26.3	0.17	29.8	0.15	28.9
4	0.15	23.1	0.14	25.7	0.16	29.3	0.15	28.9

Tabla 4.10. Recuperación de cobre total para lixiviaciones 40 g/L Cl^- a condiciones de pretratamiento0, 20, 50, 80 y 100 % del consumo de ácido.

40 g/L										
TIEMPO	**0%**		**20%**		**50%**		**80%**		**100%**	
[h]	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0.14	18.4	0.22	29.4	0.22	33.7	0.22	36.2	0.21	37.6
4	0.14	17.6	0.23	30	0.22	33.6	0.23	36.9	0.21	36.9

Tabla 4.11 Recuperaciones de cobre total para lixiviaciones 70 g/L Cl^- a condiciones de pretratamiento0, 20, 50, 80 y 100 % del consumo de ácido.

70 g/L										
TIEMPO	**0%**		**20%**		**50%**		**80%**		**100%**	
[h]	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0.15	18.7	0.2	29.3	0.25	41.7	0.22	37.6	0.21	39.3
4	0.14	18.2	0.2	28.9	0.24	41	0.22	37.3	0.21	39.3

Si bien teóricamente se presentan todas las condiciones para una disolución cúprica de calcopirita, las tendencias de las Figuras 4.4-4.8 indican que la mayor parte del cobre extraído proviene de un cobre que entra en solución casi de manera inmediata al iniciar la lixiviación gracias a la acción del pretratamiento químico.

Las extracciones de hierro se presentan desde la Tabla 4.12 a la 4.14.

Tabla 4. 12 Recuperaciones de hierro total para lixiviaciones de 0 g/L Cl- a condiciones de pretratamiento 0, 20, 50, 80 y 100 % del consumo de ácido.

0 g/L								
TIEMPO [h]	**20%**		**50%**		**80%**		**100%**	
	g/L	**[%]**	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**
0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0.48	15.2	0.37	15.7	0.38	15	0.33	14.2
4	0.45	14.3	0.4	16	0.39	15	0.33	14.2

Tabla 4. 13 Recuperaciones de hierro total para lixiviaciones 40 g/L de Cl- a condiciones de pretratamiento 0, 20, 50 , 80 y 100% del consumo de ácido.

40 g/L										
TIEMPO	**0%**		**20%**		**50%**		**80%**		**100%**	
[h]	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0.18	5.1	0.41	11.9	0.42	13.5	0.41	14.4	0.37	13.4
4	0.18	5.2	0.37	10.9	0.39	12.6	0.4	14.2	0.37	13.4

Tabla 4. 14 Recuperaciones de hierro total para lixiviaciones 70 g/L de Cl- a condiciones de pretratamiento 0, 20, 50, 80 y 100% del consumo de ácido.

70 g/L										
TIEMPO	**0%**		**20%**		**50%**		**80%**		**100%**	
[h]	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0.16	4.3	0.3	9.7	0.35	11.7	0.35	13.1	0.33	12.8
4	0.17	4.9	0.31	9.9	0.35	11.6	0.35	12.9	0.33	12.8

Como se puede apreciar las extracciones de hierro aumentan ligeramente al aumentar la concentración de reactivos en el pretratamiento químico. Para los experimentos cuya solución lixiviante fue de 0 g/L de Cl^- las extracciones aumentaron de 0 a 16% aproximadamente para los experimentos 0 a 50% del consumo de ácido, mientras que para los experimentos de 80 y 100% consumo de ácido los valores bajaron a 15 y 14.6% respectivamente. Tanto para la lixiviaciones de 40 como de 70 g/L de Cl^- las extracciones aumentaron de desde 0 a 80 % del consumo de ácido, disminuyendo para la condición de 100% del consumo de ácido.

El efecto de la concentración de cloro se observa en las Figuras 4.11 - 4.15 .

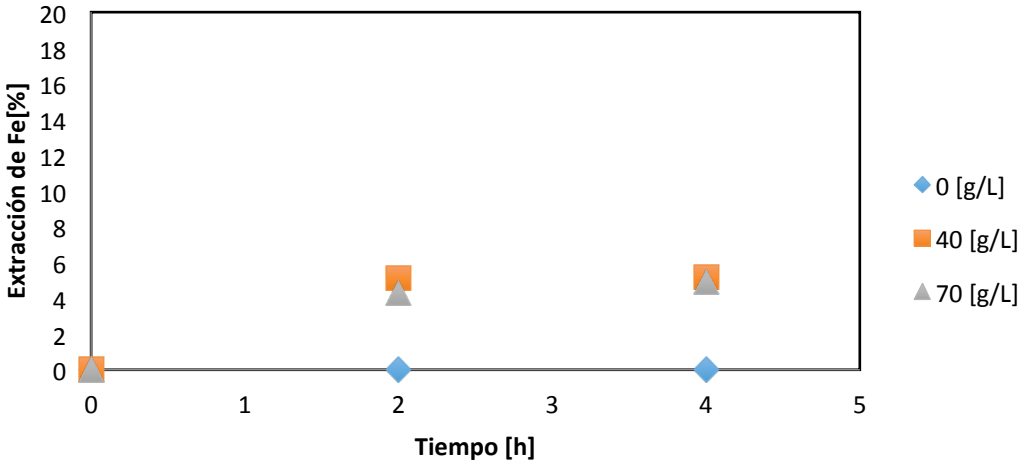


Figura 4. 11 Extracciones de hierro total obtenidas de lixiviaciones realizadas a 0, 40 y 70 g/L de Cl a pH 1 de un material sin pretratamiento químico.

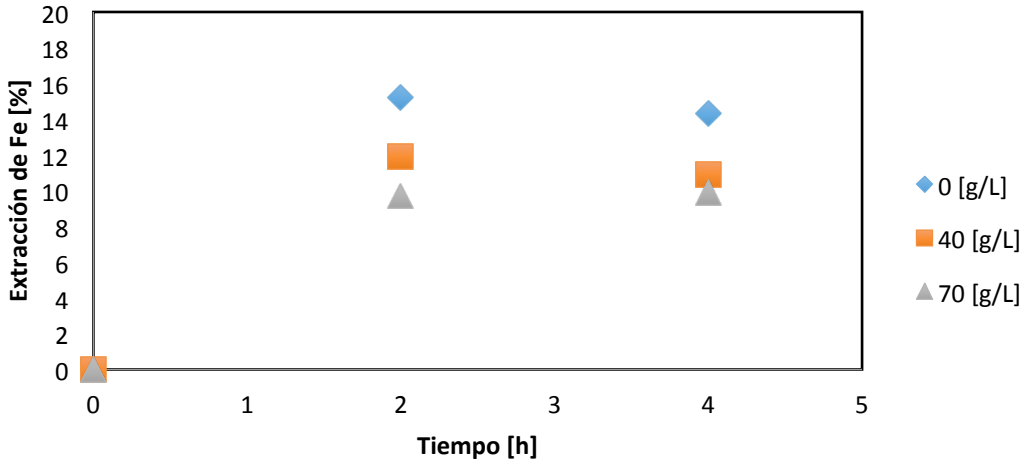


Figura 4. 12 Extracciones de hierro total obtenidas de lixiviaciones realizadas a 0, 40 y 70 g/L de Cl- a pH 1de un mineral pretratado 20% consumo de ácido y 7 días de reposo.

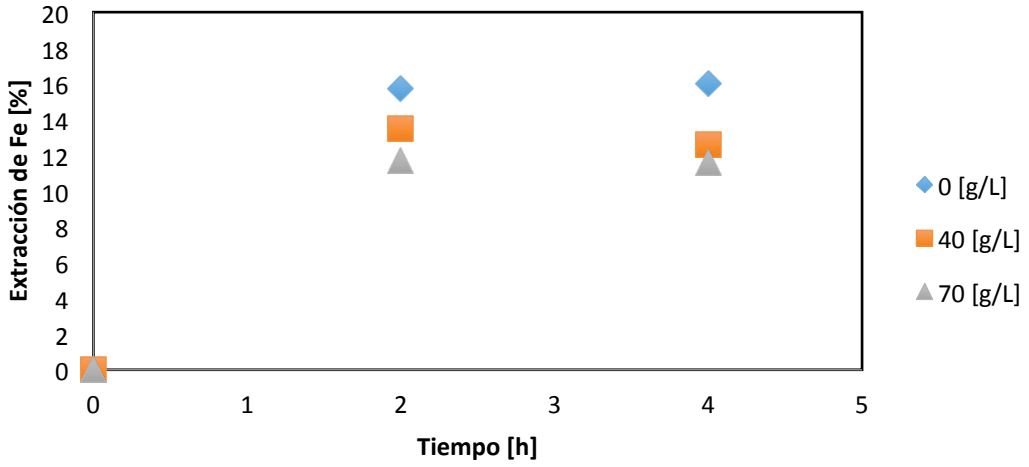


Figura 4. 13 Extracción de hierro total obtenidas de lixiviaciones realizadas a 0, 40 y 70 g/L de Cl- a pH 1 de un mineral pretratado al 50% del consumo de ácido y 7 días de reposo.

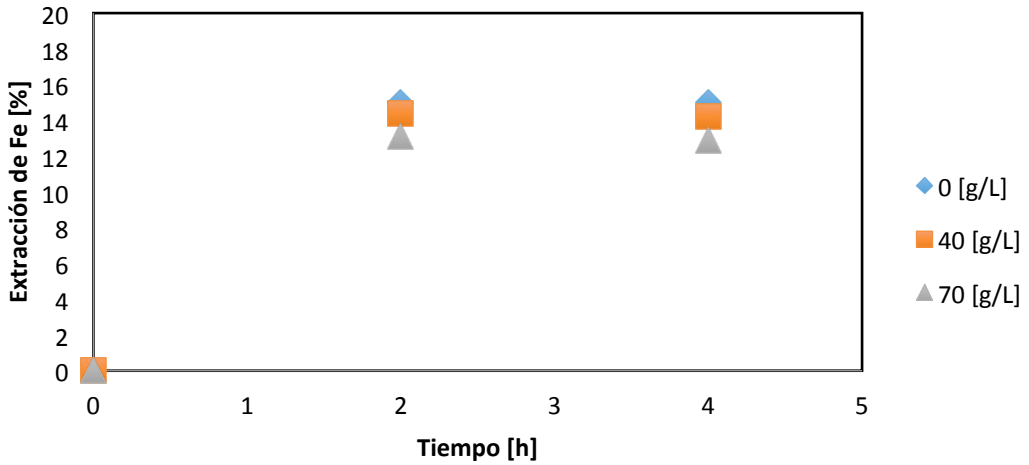


Figura 4. 14 Extracción de hierro total obtenidas de lixiviaciones realizadas a 0, 40 y 70 g/L de Cl- a pH 1 de un mineral pretratado 80% del consumo de ácido y 7 días de reposo.

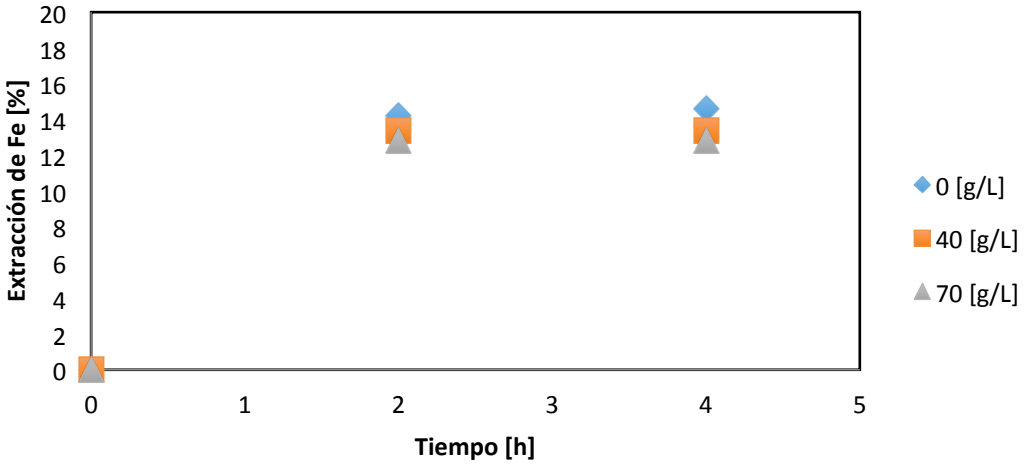


Figura 4. 15 Extracción de hierro total obtenidas de lixiviaciones realizadas a 0, 40 y 70 g/L de Cl- a pH 1 de un mineral pretratado 100% del consumo de ácido y 7 días de reposo.

En todas las Figuras se puede observar que al aumentar la cantidad de cloruro en la solución lixiviante disminuye la concentración de hierro en el sistema. Esto puede suceder debido a alguna especie de precipitación de cloruro de hierro en el tiempo de almacenamiento de la muestra (almacenada a temperatura ambiente y contenedor de plástico).

La mayor parte del hierro presente en solución proviene de la disolución de pirita (7.4%) y en menor medida de la disolución parcial o total de la calcopirita (2.2%), por lo que el hierro en primera instancia se presenta como un ion ferroso que en presencia de oxígeno y protón (H^+) puede transformarse en ion férrico generando la posibilidad de una disolución férrica de la calcopirita superficial tanto en la lixiviación como en el pretratamiento (capa líquida).

Los resultados reflejan que la mejor condición se presenta a 50% del C.A en una lixiviación con 70 g/L de cloruro, logrando una extracción del 41%.

4.4 EFECTO DEL TIEMPO DE REPOSO Y LA PRESENCIA DE OXÍGENO EN EL PRETRATAMIENTO

Los tiempos evaluados son 7 y 15 días de reposo para experimentos realizados a 50% C.A y 70 g/L de Cl^-. Los pretratamientos se llevaron a cabo en contenedores cerrado herméticamente por dos razones, primero por requerimientos del laboratorio debido a la

generación de $HCl_{(g)}$, y segundo para cuantificar (si es posible) el efecto que de llevar a cabo un pretratamiento bajo condiciones de baja oxigenación.

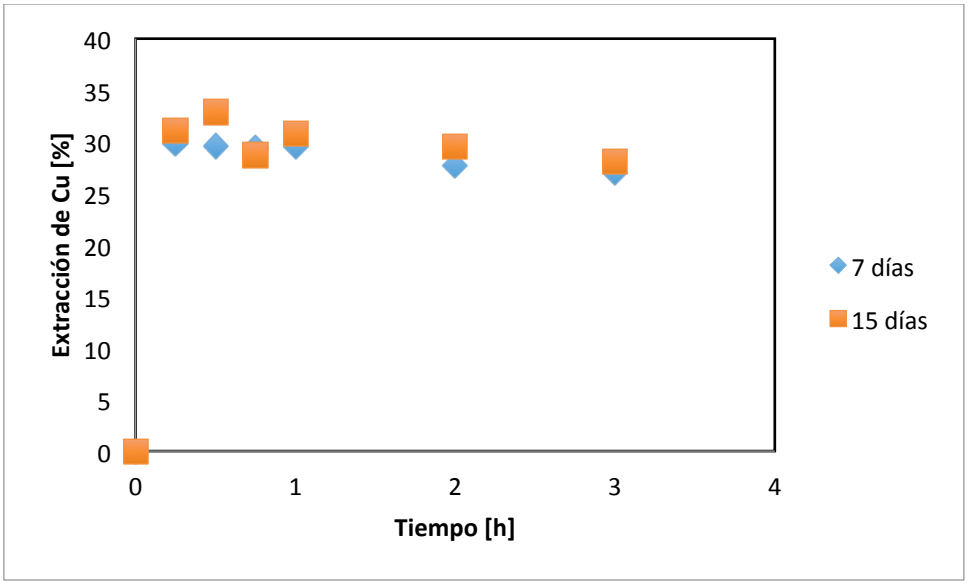


Figura 4.16 Extracción de cobre total bajo la mejor condición de pretratamiento y solución lixiviante, a 7 y 15 días de reposo.

En la Figura 4.16 se observa que el aumento en el tiempo de reposo del mineral pretratado no genera un efecto significativo en la extracción de cobre total. Como se muestra en la Tabla 4.16 para un tiempo de reposo de 7 días la extracción de cobre total a las 3 horas de lixiviación fue de un 28% mientras que para 15 días solo aumento a 28%. El aumento de prácticamente un 1%, por lo que se puede considerar como parte del error experimental.

Tabla 4.15 Recuperación de cobre total experimentos con 7 y 15 días de reposo.

	7 días		**15 días**	
TIEMPO[h]	**g/L**	**[%]**	**g/L**	**[%]**
0	0	0	0	0
0.25	0.18	29.8	0.19	31.1
0.5	0.17	29.6	0.19	32.9
0.75	0.17	29.4	0.17	28.7
1	0.17	29.5	0.18	30.8
2	0.16	27.7	0.17	29.5
3	0.16	27.0	0.17	28.1

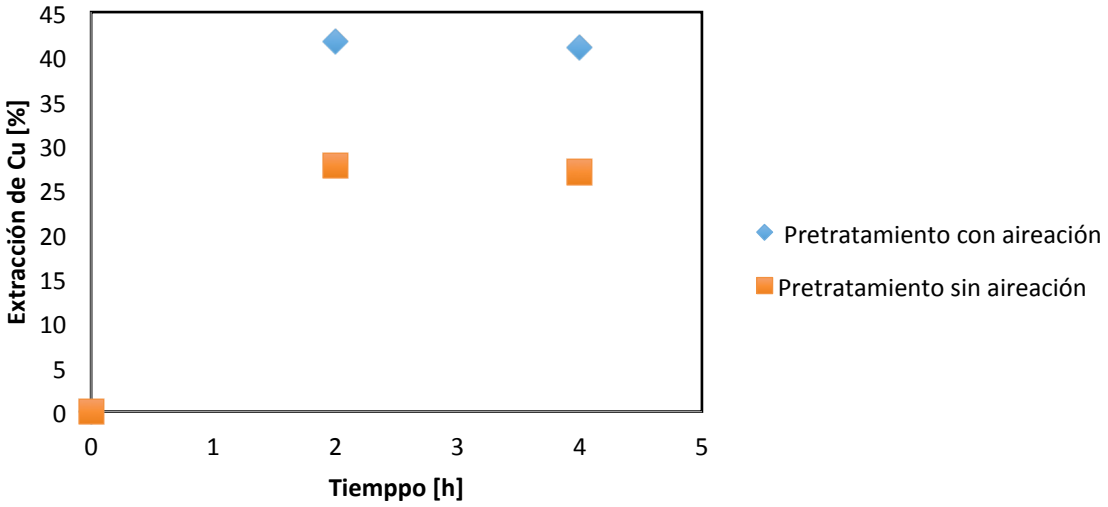


Figura 4.17 Comparación de extracción total de cobre para pretratamientos en contenedor abierto y contenedor cerrado.

Sin embargo, en la Figura 4.17 se puede notar una disminución de un poco más del 10% al realizar un pretratamiento en un contendor cerrado, lo que refleja en parte la importancia del oxígeno en la transformación de especies refractarias a especies más solubles. Si bien no existe información respecto a las reacciones que ocurren en el pretratamiento, el oxígeno participa de manera importante en ellas.

En las Tablas 4.17 y 4.18 se puede apreciar el potencial redox para cada experimento se encuentra en la zona de lixiviación cúprica de acuerdo a la Figura 2.5, en presencia de complejos clorurados de ion cúprico (Figura 2.6 y 2.7).

Tabla 4.16 Potencial redox correspondiente a experimentos 7 días de reposo.

PRETRATAMIENTO 7 DIAS						
POTENCIAL [mV]	**0.25 [h]**	**0.5 [h]**	**0.75 [h]**	**1[h]**	**2 [h]**	**3 [h]**
Inicial	742	745	741	741	741	743
Final	734	736	729	731	730	730

Sin embargo, la tendencia de extracción de cobre total se vuelve a presentar constante posterior a 15 minutos de lixiviación, lo que confirma que la disolución de cobre es casi inmediata al entrar en contacto con la solución lixiviante.

Tabla 4.17 Potencial redox correspondiente a experimentos 15 días de reposo.

PRETRATAMIENTO 15 DIAS						
POTENCIAL [mV]	**0.25 [h]**	**0.5 [h]**	**0.75 [h]**	**1[h]**	**2 [h]**	**3 [h]**
Inicial	734	734	732	736	735	735
Final	728	728	724	726	724	725

4.5 BALANCE POR COMPONENTES

De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada en el Sub-capítulo 2.5 el balance general por componentes en la etapa de pretratamiento se presenta en la Figura 4.18.

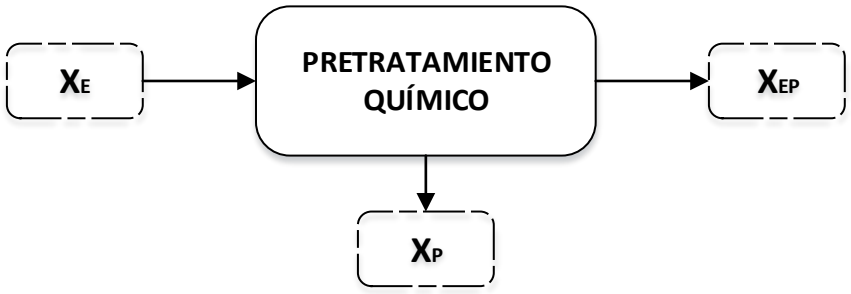


Figura 4.18. Esquema balance general pretratamiento químico.

Donde X_E representa la masa del elemento "E" que ingresa al sistema, X_P son las perdidas por roleo y/o liberación de gases ($HCl_{(g)}$) y X_{EP} es la masa del elemento "E" al finalizar el proceso de pretratamiento químico. La relación entre estas variables se presenta en la Ecuación 4.2

$$X_E = X_{EP} + X_P \tag{4.2}$$

El balance general por componentes en la etapa de lixiviación se presenta en la Figura 4.19:

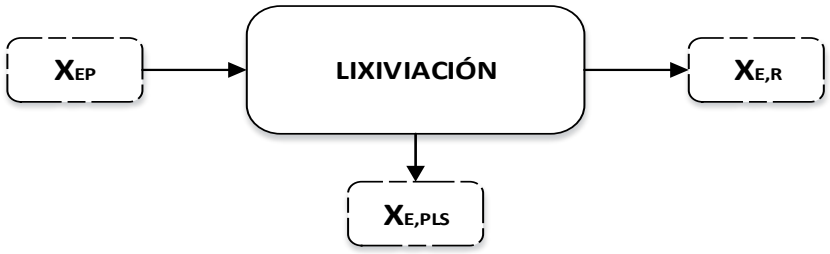


Figura 4.19. Esquema balance general proceso de lixiviación.

Donde X_{EP} representa la masa del elemento proveniente del pretratamiento y que ingresa a la lixiviación, $X_{E,PLS}$ es la cantidad del elemento "E" presente en el PLS y $X_{E,R}$ la cantidad de elemento "E" presente en el ripio. La relación entre ellas se expresa en la Ecuación 4.3.

$$X_{EP} = X_{E,R} + X_{E,PLS} \tag{4.3}$$

4.5.1 BALANCE DE COBRE

Para cuantificar el efecto del pretratamiento en la disolución de cobre se propone la Ecuación 4.4

$$X_{CuP} = X_{Cu,S} + X_{Cu,NS} \tag{4.4}$$

Donde la variable X_{CuP} representa la cantidad total de cobre en el mineral pretratado químicamente, $X_{Cu,S}$ es la cantidad de cobre proveniente de las especies solubilizadas y/o lixiviación en capa líquida y $X_{Cu,NS}$ es la cantidad de cobre presente en las especies que no fueron afectadas por el pretratamiento químico.

En el caso de la lixiviación el análisis se centra en el cobre contenido en el PLS ($X_{Cu,PLS}$), el cual se compone por un cobre obtenido gracias al pretratamiento químico ($X_{Cu,SL}$) y por un cobre aportado por la disolución de especies refractarias($X_{Cu,NSL}$) (que no alcanzaron a ser atacadas en el pretratamiento) como se muestra en la Ecuación 4.5.

$$X_{Cu,PLS} = X_{Cu,SL} + X_{Cu,NSL} \tag{4.5}$$

$X_{Cu,SL}$ es un valor conocido ya que es determinada en el Test de Sulfatación. En la Tabla 4.19 se presentan los resultados correspondientes a este balance.

Tabla 4.18 Comparación de extracción de Cu proveniente de especies solubles y Cu proveniente de especies refractarias en test de sulfatación.

	CONDICIÓN DE PRETRATAMIENTO QUÍMICO				
PRETRATAMIENTO	**0%**	**20%**	**50%**	**80%**	**100%**
$X_{Cu,S}$ [%]	0	27.2	30	29.6	29.7
$X_{Cu,NS}$ [%]	100	72.8	70.0	70.4	70.3

En la Tabla 4.19 que para una condición de pretratamiento químico del 20% del consumo de ácido con 7 días de reposo, el 27.2% del cobre total forma parte de aquel cobre obtenido gracias a la realización del pretratamiento químico, para la condición del 50% del consumo de ácido ese valor aumenta a 30%. Sin embargo, para las condiciones de 80 y 100% del consumo de ácido el valor se mantiene constante en un 30% aproximadamente.

Esto quiere decir que al aumentar la agresividad del pretratamiento sobre 50% del consumo de ácido, para este mineral, no se genera ningún efecto significativo en la extracción de cobre total. Esto en parte se puede deber a pérdidas de $HCl_{(g)}$ ya que al aumentar dosificación de reactivos las reacciones se vuelven más agresivas y la generación de $HCl_{(g)}$ es mayor. También se suman las pérdidas de $H_2SO_{4\ (g)}$ que no reacciona inmediatamente con la sal para formar ácido clorhídrico gaseoso, y que se uede ir perdiendo en el transcurso de los días al realizar un pretratamiento químico en un contenedor abierto.

Es posible considerar la presencia de sulfuros de cobre encapsulados en silicatos, como se puede observar de la Tabla 3.1, el contenido de compuestos siliceos es alto. El cuarzo como tectosilicato no interacciona con ningún ácido, ya que no tiene tendencia a intercambiar iones o disolverse en soluciones ácidas, mismo comportamiento la muscovita (filosilicato), por lo que parte de las especies de cobre se puede encontrar inmersa o rodeada de este tipo de compuestos que impiden su contacto con el medio ácido.

En las Tablas 4.20, 4.21 y 4.22 se presenta el balance de cobre en los PLS para cada condición de solución lixiviante y pretratamiento químico.

Tabla 4.19 Composición de PLS para una lixiviación realizada a 0 g/L Cl^-.

	CONDICIÓN DE PRETRATAMIENTO QUÍMICO			
LIXIVIACIÓN	**20%**	**50%**	**80%**	**100%**
$X_{Cu,SL}$ [%]	89.5	86.7	100	97.3
$X_{Cu,NSL}$ [%]	0	0	0	0

En la Tabla 4.20 se puede observar que en el PLS proveniente de la lixiviación sin adición de cloruro (0 g/L) de un mineral pretratado químicamente al 20% del consumo de ácido, se compone de la disolución del 89% del cobre proveniente del pretratamiento químico. Para un pretratamiento químico del 50% del consumo de ácido este valor cae a 86.7%, mientras que para las condiciones de 80 y 100% del consumo de ácido el PLS se compone de la disolución de casi total del cobre proveniente del efecto del pretratamiento químico, 100 y 97.3%. Si bien la solución lixiviante no contempla la adición de cloruro, cabe destacar que la adición de H_2SO_4 para la obtención de pH 1 y el cloro proveniente del pretratamiento pueden actuar como agentes lixiviantes en bajo estas condiciones, o bien debido a la presencia de caolinita se puede dar el caso de que esta libere cierto contenido de cobre contenido en sus estructura como Cu^{2+} (recordar que es una arcilla iónica).

Tabla 4.20 Composición de PLS para una lixiviación realizada a 40 g/L Cl^-.

	CONDICIÓN DE PRETRATAMIENTO QUÍMICO				
LIXIVIACIÓN	**0%**	**20%**	**50%**	**80%**	**100%**
$X_{Cu,SL}$ [%]	0	100	100	100	100
$X_{Cu,NSL}$ [%]	18	3	5	10	11

Tabla 4.21 Composición de PLS para una lixiviación realizada a 70 g/L Cl^-.

	CONDICIÓN DE PRETRATAMIENTO QUÍMICO				
LIXIVIACIÓN	**0%**	**20%**	**50%**	**80%**	**100%**
$X_{Cu,SL}$ [%]	0	100	100	100	100
$X_{Cu,NSL}$ [%]	18	3	16	11	14

En la Tabla 4.21 y 4.22 se puede observar que tanto para una lixiviación de 40 g/L de Cl^- como para 70 g/L el PLS se compone de la disolución completa del cobre proveniente del pretratamiento químico. Para las condiciones de un mineral sin pretratamiento y 20% consumo de ácido, se observa que el efecto de la concentración de Cl^- no fue determinante en el proceso de disolución ya que se obtuvieron los mismo valores tanto para 40 como para 70 g/L de Cl^-. Sin embargo para los experimentos 50, 80 y 100% del consumo de ácido se puede apreciar un claro aumento en la disolución de especies no solubles al aumentar la concentración de cloruro en la solución lixiviante. Una vez más es

importante destacar la posibilidad de que la caolinita pueda estar aportando con cobre contenido en su estructura, ya que a ciertas condiciones de pH y debido a gradiente de concentración en la solución lixiviante se puede generar una liberación de estos cationes y / intercambio con iones en solución (fenómeno similar al acontecido en tierras raras).

4.5.2 BALANCE DE CLORURO

En la etapa de pretratamiento químico se realiza el balance de cloruro general considerando la masa de sal que entra al sistema de acuerdo a la Ecuación 2.36.

$$X_{Cl} = X_P + X_{Cl,P} \tag{4.6}$$

Donde X_{Cl} representa la cantidad de cloro que ingresa al pretratamiento al adicionar sal, X_P es la cantidad de cloro presente en las pérdidas y $X_{Cl\ P}$ representa la cantidad de cloro presente en el mineral pretratado químicamente. En la Tabla 4.22 se presenta el balance de cloro para todas las condiciones de pretratamiento químico.

Tabla 4. 22 Balance de cloruro en pretratamiento químico.

CONDICION DE PRETRATAMIENTO QUIMICO [%]	X_{Cl} g	X_P g	$X_{Cl,P}$ g
20%	1,67	0,1	1,57
50%	4,10	0,12	4
80%	6,6	0,13	6,4
100%	8,3	0,5	7,8

Las pérdidas se determinaron mediante la medición de masa entre el primer y último día de pretratamiento, en aquellos casos donde ocurrió absorción de humedad las perdidas consideradas solo fueron las del primer día.

La Ecuación 4.7 describe el balance de cloro correspondiente a la condición de lixiviación 0 g/L de Cl^-:

$$X_{Cl\ P} = X_{Cl,PLS} + X_{Cl,R} \tag{4.7}$$

La Ecuación 4.8 describe el balance de cloro para las condiciones de 40 y 70 g/L de Cl^-:

$$X_{Cl\ P} + X_{Cl,sol.} = X_{Cl,PLS} + X_{Cl,R} \tag{4.8}$$

Donde $X_{Cl,\ Sol}$ es la cantidad de cloro presente en la solución lixiviante sintética, $X_{Cl,\ PLS}$ es la cantidad de cloro presente en el PLS y $X_{Cl,\ R}$ representa la cantidad de cloro contenida en el ripio.

La relación entre el aporte de cloruro proveniente del pretratamiento y la concentración final del sistema se presenta en la Ecuación 3.2 del Capítulo 3.

Los resultados de la determinación de cloruro de acuerdo a la Ecuación 4.7 se presentan en la Tabla 4.23.

Tabla 4. 23 Balance de cloruro en lixiviación 0 g/L

CONDICION DE PRETRATAMIENTO QUIMICO. [%]	$X_{Cl,P}$ g	$X_{Cl,PLS}$ g	$X_{Cl,R}$ g
0	0.0	0.0	0
20	4.0	4.0	0
50	7.6	7.0	0,6
80	17.0	17.0	0
100	12.2	12.0	0,2

Tabla 4.24 Balance de cloruro en lixiviación 40 g/L Cl-

CONDICION DE PRETRATAMIENTO QUIMICO. [%]	$X_{Cl,\ Sol}$ g/L	$X_{Cl,L}$ g/L	$X_{Cl,\ PLS}$ g/L	$X_{Cl,\ R}$ g/L
0	40.0	0.0	34.6	5.4
20	35.9	4.0	37.8	2.1
50	32.0	7.0	34.9	4.1
80	23.2	17.0	28.2	11.9
100	27.3	12.0	33.0	6.3

Tabla 4.25 Balance de cloruro en lixiviación 70 g/L Cl^-

CONDICION DE PRETRATAMIENTO QUIMICO. [%]	$X_{Cl,\ Sol}$ g/L	$X_{Cl,L}$ g/L	$X_{Cl,\ PLS}$g/L	$X_{Cl,\ R}$ g/L
0	68.7	0.0	57.4	11.3
20	65.8	4.0	60.6	9.2
50	63.3	7.0	58.4	11.9
80	54.0	17.0	50.8	20.2
100	58.3	12.0	53.9	16.4

La Tabla 4.23 representa los valores de referencia en cuanto al cloro aportado por el mineral pretratado. En la Tabla 4.24 se puede apreciar un aumento en la acumulación de cloruro en ripio hasta la condición de pretratamiento químico de 80% del consumo de ácido con un valor de 11.9 g/L, luego este valor cae a 6.3 g/L para la condición de 100% consumo de ácido.

La Tabla 4.25 se puede apreciar la tendencia vista en la Tabla 4.24 se pierde ya que una acumulación similar en el sólido sucede tanto para 0% como para 50% del consumo de ácido.

La presencia de cloruro en el ripio se atribuye la precipitación de algún tipo de complejo clorurado, ya que no existen referencias que este ion pueda interactuar con algún tipo de silicato. Por otro lado, el análisis de cloruro es una medición que ante cualquier pequeña perturbación puede llevar a un valor erróneo.

Al comprar estas tendencias con los resultados de extracción cobre se puede concluir que no hay relación directa entre el contenido remanente de cloruro y las extracciones de cobre total. Por lo tanto, si hubiera sucedido algún tipo de precipitación no sería de algún complejo cúprico o cuproso.

4.6 CONSUMO DE ÁCIDO EN LIXIVIACIÓN

Si bien los resultados de los análisis de consumo de ácido del mineral son elevados (149 Kg ácido/ ton mineral) , en todas las lixiviaciones se observó que al primer contacto entre el mineral pretratado y la solución lixiviante, el pH de mezcla tomaba valores ácidos lo que hacía necesario un ajuste inmediato con NaOH, por lo que la adición de ácido no fue necesaria. Tabla 4.26.

Tabla 4. 26 pH inicial lixiviación agitada condición de pretratamiento 20, 50, 80y 100% del consumo de ácido y lixiviación 0, 40 y 70 g/L.

CONSUMO DE ÁCIDO EN PRETRATAMIENTO QUÍMICO	CONCENTRACIÓN DE CLORURO EN SOLUCIÓN LIXIVIANTE		
	0 g/L	40 g/L	70 g/L
0%	1	1.01	1.01
20%	1	1	1.01
50%	0.98	0.98	0.9
80%	0.86	0.89	0.73
100%	0.8	0.79	0.61

En la Tabla 4.26 se presentan los valores de pH inicial para cada experimento. Como se puede observar los valores se tornan ácidos al aumentar la dosificación de reactivos en el pretratamiento químico y al aumenta la concentración de cloruro en la solución lixiviante. La acidificación se puede deber a diversos factores, primero al aumento de la adición de H_2SO_4 en el pretratamiento químico, ya que si bien parte del H^+ se supone se utiliza en la transformación de especies refractarias, parte del ácido queda sin reaccionar (en contacto con silicatos no solubles) disolviendose al ponerse en contacto con la solución lixiviante.

La presencia de caolinita es un factor importante ya que es capaz de captar H^+ en el pretratamiento químico y liberarlo a la lixiviación agitada, lo cual sería concordante con el alto consumo de ácido obtenido en el ensayo inicial. Este intercambio iónico podría ser afectado a medida que aumenta el contenido de cloruro en solución o en la presencia de otros iones, ya que la preferencia del intercambio (absorción) puede verse afectado por la concentracion de cationes como Cu^{2+}, H^+, Fe^{3+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, K^+, Ca^{2+}.

Respecto al efecto de la concentración de cloruro y a la formación de HCl, si bien teóricamente se supone una reacción donde este compuesto se forma en un estado gaseoso, también es posible que parte del HCl queda disuelto en la capa líquida y sin reaccionar. Esto implicaría que al primer contacto solución lixiviante se genere una disminución de pH ya que el HCl es un ácido fuerte con una pKa menor que el pKa de H_2SO_4 (-9 <-6), por lo tanto, tiene una mayor facilidad para liberar protones H^+ que el ácido sulfúrico.

Como el ajuste se realizó con el fin de mantener el pH durante todo el experimento y se realizaron múltiples experimentos en simultáneo, por lo que fue imposible llevar un registro detallado del momento exacto en que se realizaban los ajustes.

4.7 MODELO CINÉTICO

Debido a la rápida disolución de las especies de cobre se fue posible realizar un análisis cinético del proceso.

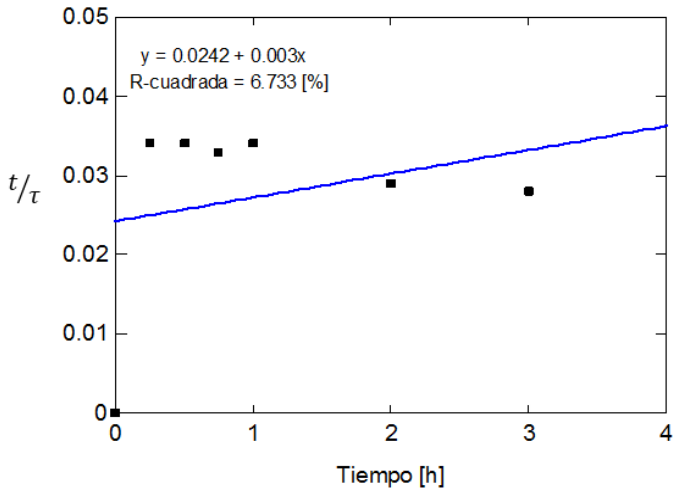


Figura 4. 20 Ajuste a modelo difusional para las recuperaciones obtenidas de la lixiviación a 70 g/L de un mineral pretratado a 50% del consumo de ácido y 7 días de reposo.

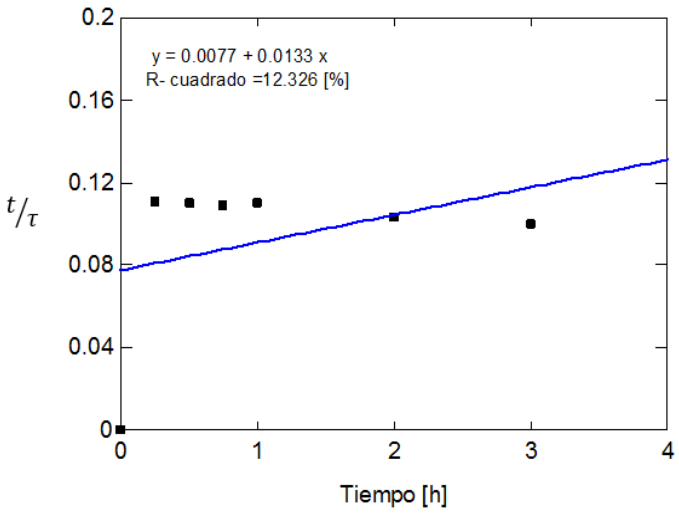


Figura 4. 21. Ajuste a modelo control químico para las recuperaciones obtenidas de la lixiviación a 70 g/L de un mineral pretratado a 50% del consumo de ácido y 7 días de reposo.

Como se muestran las Figuras 4.20 y 4.21 ningún modelo planteado en el capítulo 2 se ajusta a los resultados obtenidos. De acuerdo a los datos experimentales de este trabajo y otros trabajos (memorias de otros estudiantes del LPA), se plantea la ocurrencia de una rápida lixiviación controlada por la reacción química en los primeros minutos de la lixiviación. Lo anterior queda reflejado el rápido paso de la condición inicial de lixiviación a tiempo 0 a un estado prácticamente de equilibrio en menos de 15 minutos. No fue posible obtener muestras a tiempos menores dado que, por protocolo, se dejaba decantar los sólidos 15 minutos antes de la toma de muestra.

Los datos experimentales posteriores indican que no hay variación significativa de la extracción, pudiendo asumir una conducta de equilibrio en el proceso.

4.8 ANÁLISIS MORFOLÓGICO DE SÓLIDOS

El análisis morfológico fue realizado a 4 muestras: 1 mineral, 2 ripios y 1 pretratamiento en la mejor condición de dosificación de reactivos.

4.8.1 MUESTRA MINERAL

En la Figura 4.22 se muestra una toma general donde en el lado derecho se puede ver la presencia de elementos pesados (selecciones claras) y la presencia de elementos ligeros (selecciones oscuras. Usualmente, la toma general se realiza para determinar donde se encuentran los elementos de interés, por ejemplo, en este caso las secciones claras

representarían sulfuros de cobre y/o hierro y la sección oscura la presencia de compuestos silíceos. La imagen izquierda muestra la morfología lo que en este caso al ser una toma general no aporta mucha información.

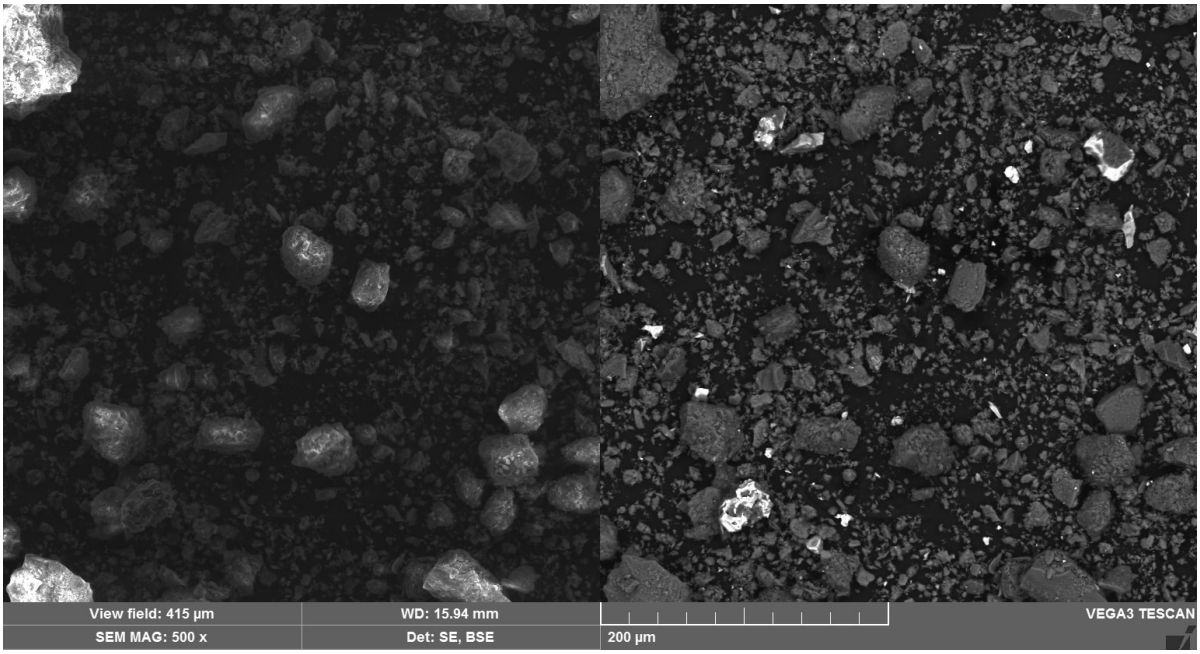


Figura 4. 22 Imagen SEM general muestra mineral.

Entonces en la Figura 4.22, la imagen derecha se puede apreciar un gran contenido de elementos ligeros ya que conforman una matriz donde están contenidas las fracciones claras.

La Figura 4.23 muestra el mapeo de elementos de la Figura 4.22 el cual se realiza en base a toda la tabla periódica de elementos. El programa identifica que elementos están presentes y cuáles no, asignando un color a cada elemento.

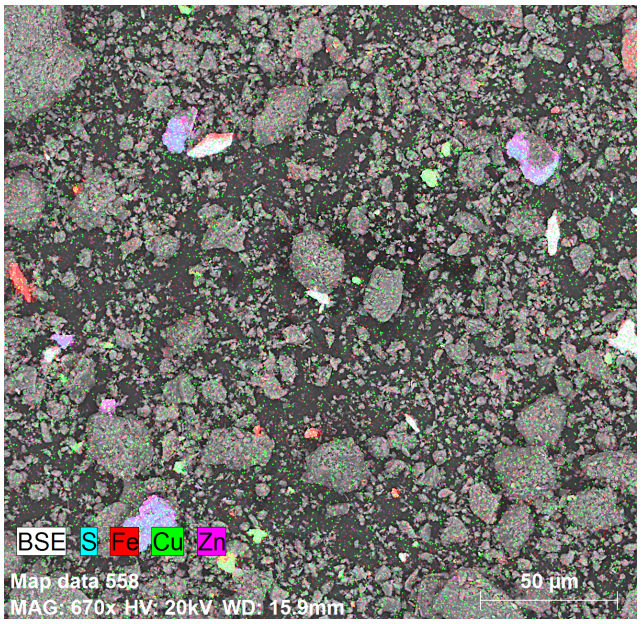


Figura 4.23. Mapeo imagen general de elementos muestra mineral.

En la Figura 4.24 se puede apreciar el análisis por elemento y los colores asignados a cada uno de ellos. La representación se basa en señalar en qué lugar se concentra el elemento X, por ejemplo, el patrón asociado al cobre (imagen color verde) tiene un patrón similar al hierro (imagen roja) y a azufre (imagen celeste) por lo que se puede estimar que en esas superficies de partículas podría estar presente calcopirita.

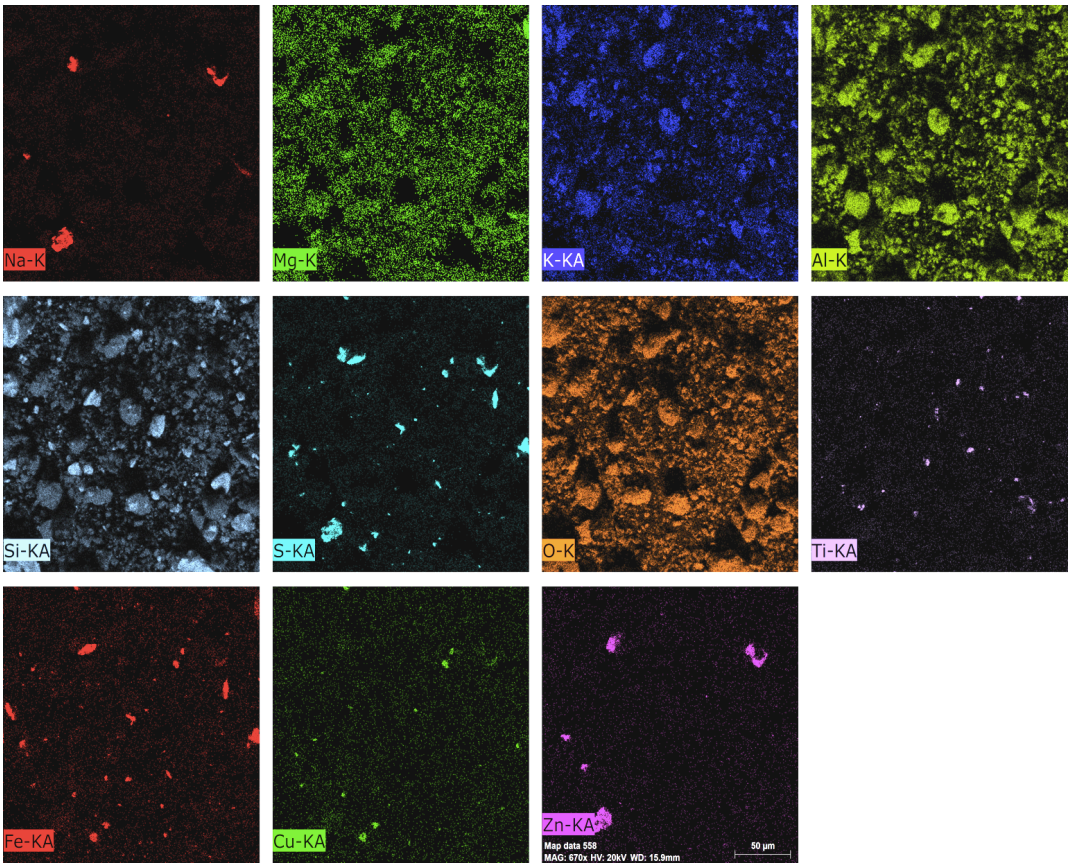


Figura 4.24. Resultado de análisis por elementos muestra mineral.

Para asegurarnos de que esto sea así se realiza un análisis puntual a la sección de interés como se muestra en la Figura 4.25. del cual se obtiene además un análisis químico puntual, Tabla 4.27.

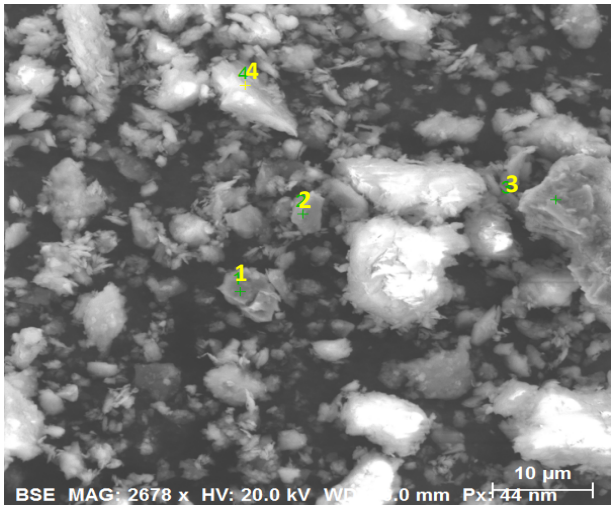


Figura 4.25 Análisis puntual de elementos muestra mineral.

En la Figura 4.25 se puede apreciar los puntos a los cuales se realizaron los análisis puntuales para saber qué elementos se encuentran presentes. Cabe destacar que esto solo sirve para generar una idea de lo que pudiera estar presente, ya que no es posible mediante este análisis aceverar con certeza los compuestos que se encuentran presentes.

Tabla 4. 27 Análisis puntual muestra mineral Río Tinto % masa.

ANALISIS	O	Mg	Al	Si	S	K	Ti	Fe	Cu	Zn
1	3.19	-	0.72	0.40	29.42	0.15	-	30.03	36.09	-
2	13.43	-	3.59	2.46	28.32	0.39	-	23.57	28.23	-
3	13.19	0.00	4.76	3.30	5.23	0.00	-	1.07	2.53	69.92
4	41.65	0.33	19.79	18.07	0.29	12.52	0.98	4.25	2.11	-

Entonces en el punto 1 se puede apreciar un alto porcentaje de azufre, hierro y cobre, todos bajo proporciones muy similares. Si se comparan estos resultados a los porcentajes en peso del azufre, hierro y cobre (35 %, 30% y 34% respectivamente) presentes en la calcopirita, se puede notar que son muy similares.

En el punto 2 se puede notar un aumento en la cantidad de oxígeno presente (13.43%), esto junto con la presencia de azufre (28.32%), hierro (23.57%) y cobre (28.23%) da a considerar la presencia de una especie de óxido de hierro o cobre y un sulfuro de hierro o cobre.

El punto 3 muestra la clara presencia de óxido de zinc dado los altos valores de zinc y oxígeno. Finalmente, el punto 4 señala la presencia de muscovita.

Respecto a la morfología se puede observar que las partículas en su mayoría tienen forma de hojuelas, las cuales son propias de un mineral chancado con un alto contenido de silicatos.

4.8.2 MINERAL PRETRATADO MEJOR CONDICIÓN

La Figura 4.26 muestra la imagen general de un mineral pretratado a la condición 50% del consumo de ácido y 7 días de reposo. En la sección izquierda se puede apreciar la morfología de los glómeros debido a la cohesión de partículas finas, antes vistas como

hojuelas. La imagen derecha permite visualizar la presencia de elementos pesados (superficies claras) en una matriz de menor peso molecular.

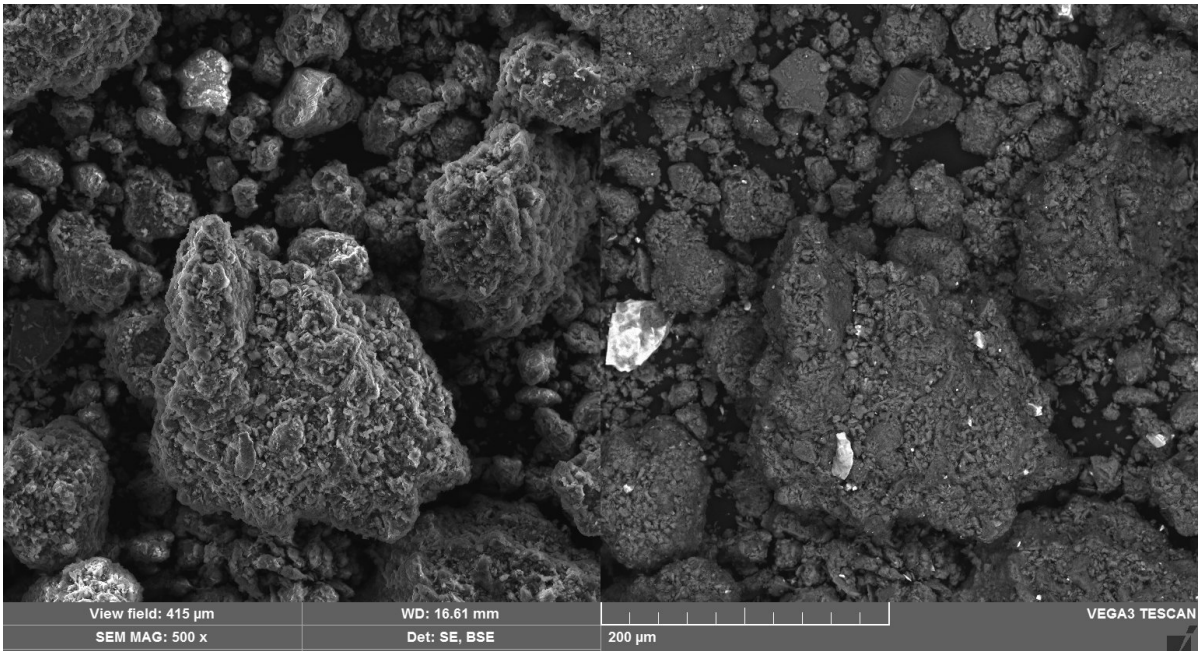


Figura 4.26. Imagen SEM general de mineral pretratado 50% C.A y 7 días de reposo.

El análisis puntual se realiza a la partícula central ya que muestra una superficie apta para su análisis, es decir, no se encuentra inclinada ni en una posición muy baja. En la Figura 4.27 se puede apreciar el mapeo general de la sección elegida.

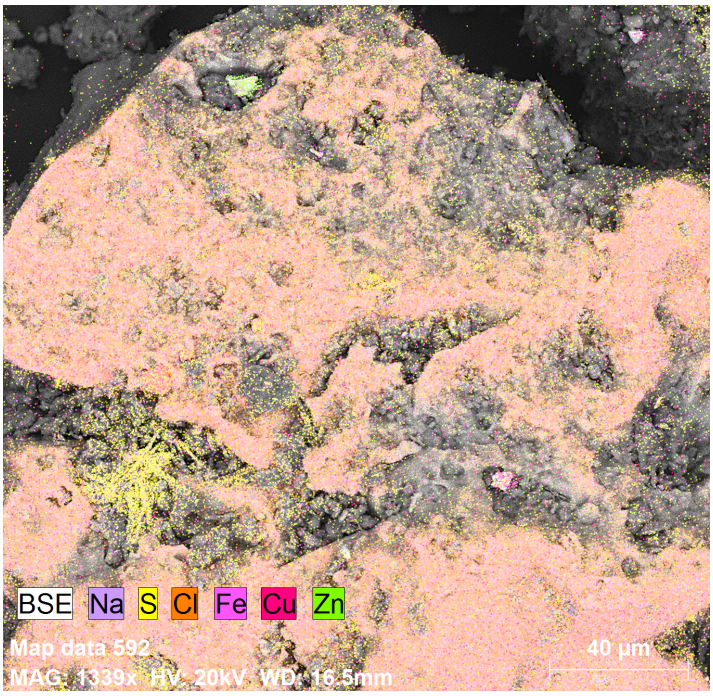


Figura 4. 27 Mapeo imagen general de elementos muestra mineral pretratado 50% consumo de ácido y 7 días de resposo.

En la Figura 4.28 se puede apreciar el patrón de elementos como resultado del mapeo general. Este indica una alta presencia de sal, ya que el patrón de sodio y cloro son idénticos, además una gran coincidencia en el patrón del oxígeno, aluminio, silicio y en menor medida potasio lo que indicaría una matriz compuesta por muscovita. La presencia de cobre y hierro es mínima, pero muestra el mismo patrón por lo que se estima que esos puntos representan calcopirita.

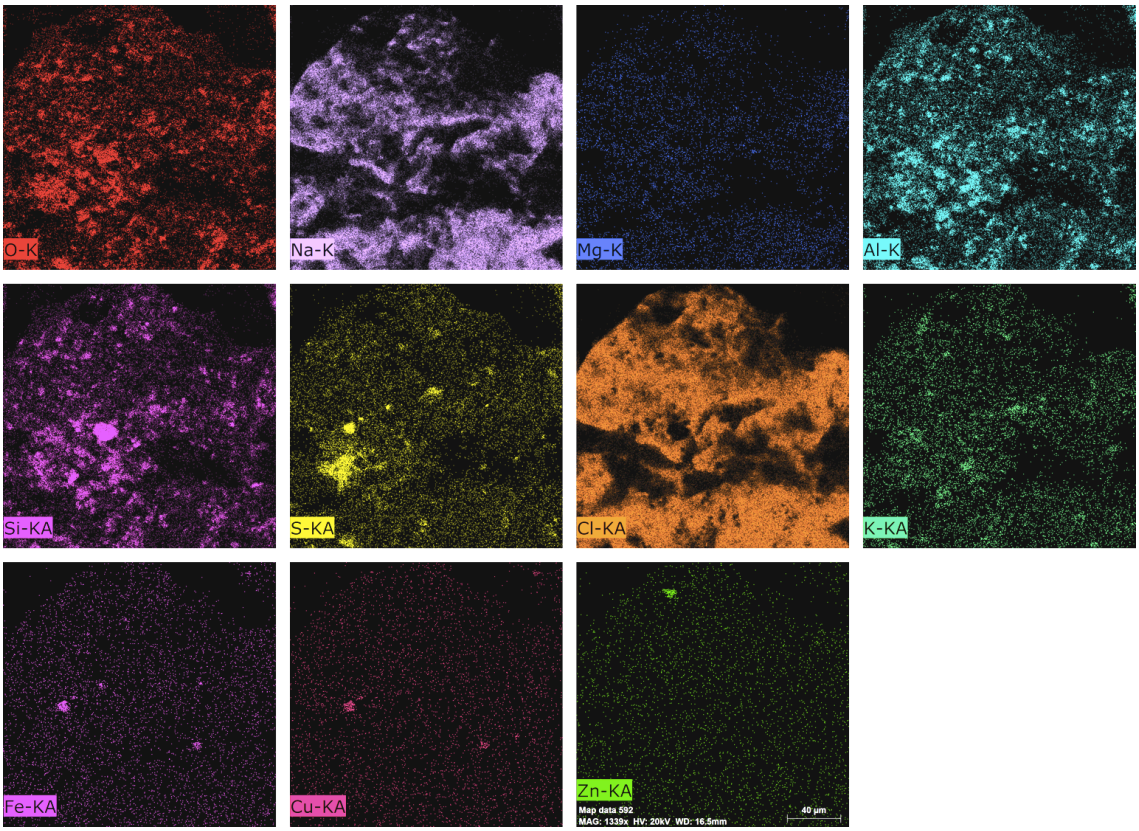


Figura 4. 28 Resultado de análisis por elementos muestra mineral pretratado 50% consumo de ácido y 7 días de reposo.

Los puntos de análisis se muestran en la Figura 4.29 y los resultados del análisis puntual se muestra en la Tabla 4.28.

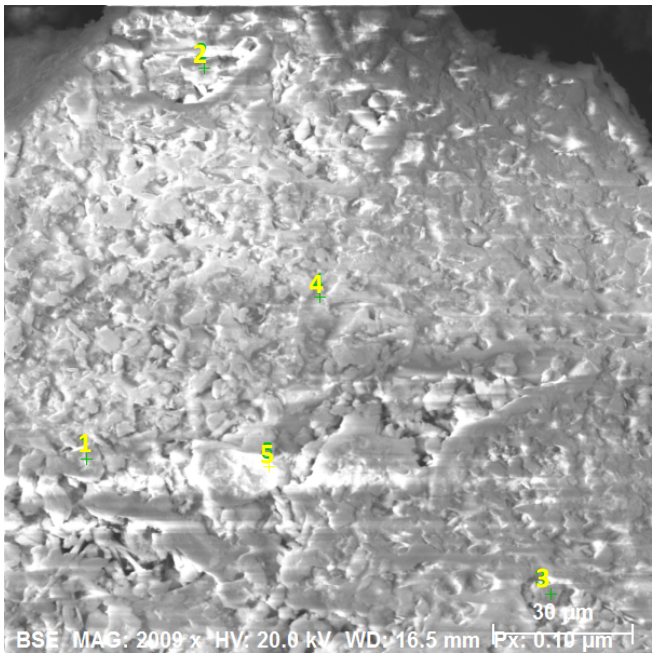


Figura 4. 29 Análisis puntual mineral pretratado 50% C.A y 7 días de reposo.

En el punto 1 de análisis presenta un alto contenido de cobre (24.23%), hierro (21.31%), azufre (25.9%) y oxígeno (20.07%) lo que podría indicar la presencia de una calcopirita solubilizada o transformada a alguna especie sulfato o sulfuro más soluble. El punto muestra claramente la presencia de algún tipo de especie de zinc probablemente sulfuro ya que es el elemento con mayor presencia (3.26%).

En el punto 3 se aprecia nuevamente un alto contenido de elementos de hierro y cobre con un porcentaje más bajo de azufre, lo que demuestra la clara presencia de una especie transformada de calcopirita producto de pretratamiento químico. El punto 4 y 5 muestran la presencia de sal y caolinita (por el contenido de oxígeno, aluminio y silicio).

Tabla 4. 28Resultado análisis puntual muestra de mineral pretrado 50% C.A y 7 días de reposo, resultados expresados en % masa.

ANALISIS	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Fe	Cu	Zn
1	20.07	-	-	3.92	3.18	25.99	1.04	0.26	21.31	24.23	-
2	0.77	0.00	-	0.35	0.04	3.26	0.82	0.06	0.76	-	93.94
3	0.78	0.00	-	0.08	0.04	7.97	1.32	-	33.75	56.06	-
4	21.62	17.37	0.08	1.98	1.84	0.7	56.42	-	-	-	-
5	40.87	12.54	-	5.02	24.89	2.26	13.73	0.69	-	-	-

4.8.3 RIPIO PRETRATADO Y LIXIVIADO BAJO LA MEJOR CONDICIÓN EN CONTENEDOR ABIERTO

En la Figura 4.30 se presenta la imagen general del ripio, donde su morfología se puede ver claramente en la imagen ubicada al lado izquierdo, mientras que su contraste de especies al lado derecho. Se puede observar la clara presencia de sulfuros (partículas claras) que no fueron disueltas en la lixiviación.

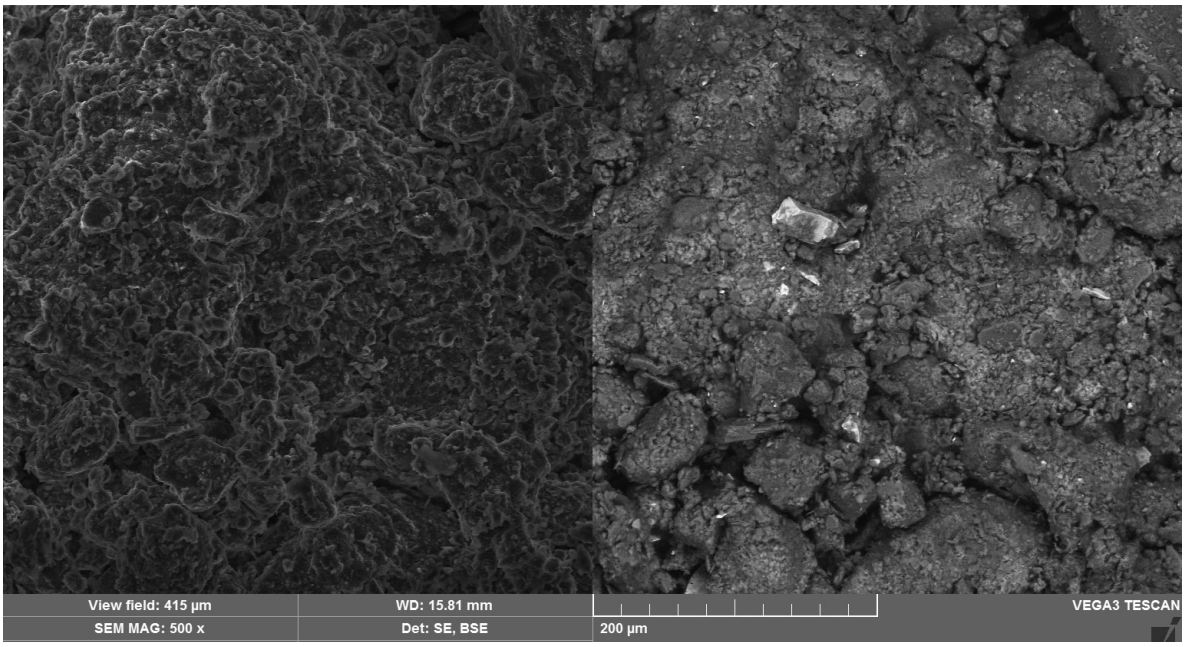


Figura 4. 30 Imagen SEM general de mineral pretratado 50% C.A y 7 días de reposo en contenedor abierto, a una concentración de Cl- en lixiviación 70 g/L.

En la Figura 4.31 se presenta el mapeo general de elementos para comprobar si alguno de los elementos pesados que se muestran en la Figura 4.30 es efectivamente algún sulfuro de cobre que no fue disuelto durante la lixiviación.

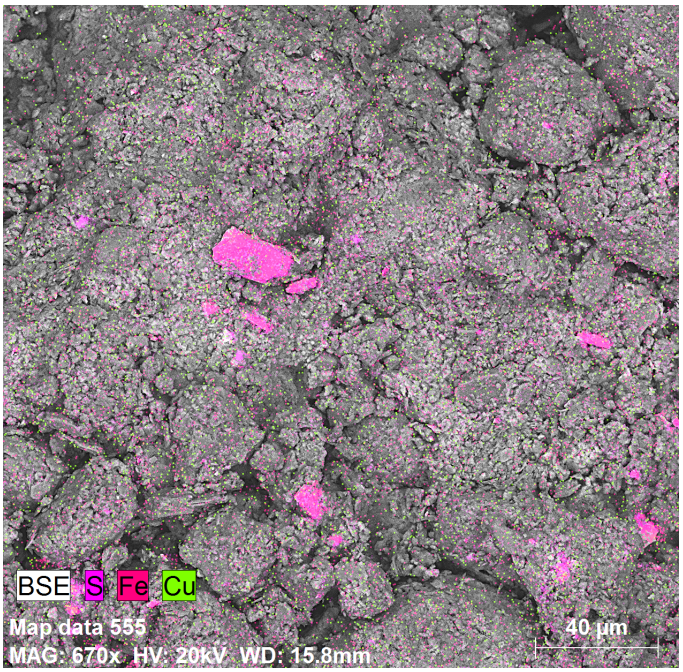


Figura 4. 31 Mapeo imagen general de elementos muestra ripio de un mineral pretratado 50% consumo de ácido y 7 días de reposo y lixiviado a 70 g/L.

Como se muestra en la Figura 4.31 y 4.32 no hay presencia de elementos de cobre en la muestra.

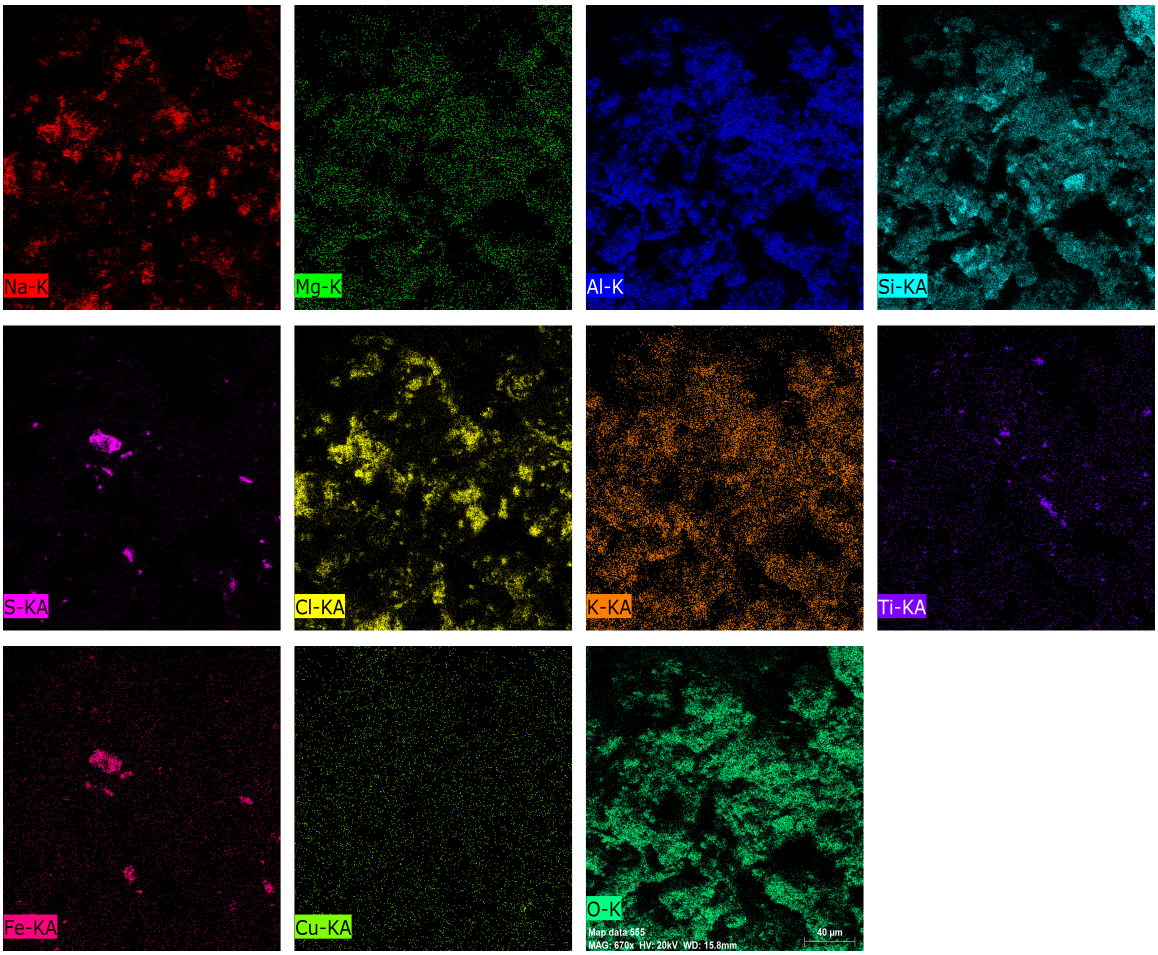


Figura 4. 32 Análisis por elementos mineral pretrado 50% C.A y 7 días de reposo en contenedor abierto. Lixiviación 70 g/L Cl-.

Como se puede observar en la Figura 4.32 no existe presencia de cobre, sin embargo, los patrones de hierro y azufre son similares por lo que se puede asumir que las secciones claras de la Figura 4.30 pertenecen a estos sulfuros. Por otro lado, se puede observar una alta presencia de sal ya que los patrones de cloro y sodio son idénticos. Los patrones de silicio, aluminio, magnesio dejan entrever una matriz de muscovita. El análisis puntual se muestra en la Figura 4.33 y la Tabla 4.29.

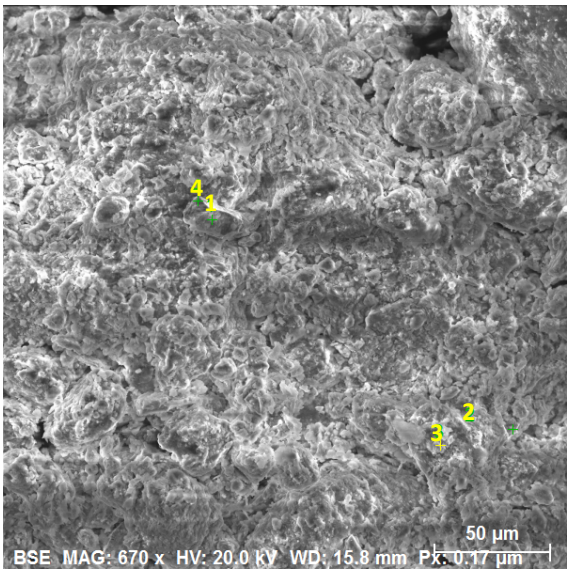


Figura 4.33 Análisis puntual mineral pretrado 50% C.A y 7 días de reposo en contenedor abierto. Lixiviación 70 g/L Cl^-.

En el análisis químico de todos los puntos se puede ver la ausencia de cobre, por lo que se presumen que la disolución fue efectiva.

El punto 1 muestra la presencia de oxígeno (40%), silicio (10.9%), cloro (13.4%), aluminio (11.4%) y sodio (15.3%) lo que sugiere la presencia de una matriz de caolinita y compuestos de sal. El punto 2 muestra claramente la presencia de sulfuro de hierro al igual que el punto 4 (se confirma con los patrones mostrado en la Figura 4.26). Mientras que los contenidos de oxígeno, aluminio y silicio del punto 3 sugieren la presencia de una matriz caolinítica.

Tabla 4. 29 Resultado de análisis por elementos mineral pretrado 50% C.A y 7 días de reposo en contenedor abierto. Lixiviación 70 g/L Cl^-, resultados expresados en % masa.

ANALISIS	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ti	Fe	Cu
1	40.02	15.33	0.56	11.48	10.96	3.92	13.47	1.44	-	2.37	0.44
2	3.8	-	0.08	2.06	2.56	8.68	-	0.4	-	80.39	2.02
3	47.05	5.30	0.28	12.65	11.36	1.97	5.40	1.17	11.91	2.18	0.73
4	17.78	1.40	-	2.99	2.54	34.29	-	0.02	-	40.46	0.51

4.8.4 RIPIO PRETRATADO Y LIXIVIADO BAJO LA MEJOR CONDICIÓN EN CONTENEDOR CERRADO

En la Figura 4.34 se presenta la imagen general del ripio, donde su morfología se puede ver claramente en la imagen ubicada al lado izquierdo, mientras que su contraste de especies al lado derecho. Se puede observar la clara presencia de sulfuros (partículas claras) que no fueron disueltas en la lixiviación, mismo caso que el ripio del punto anterior.

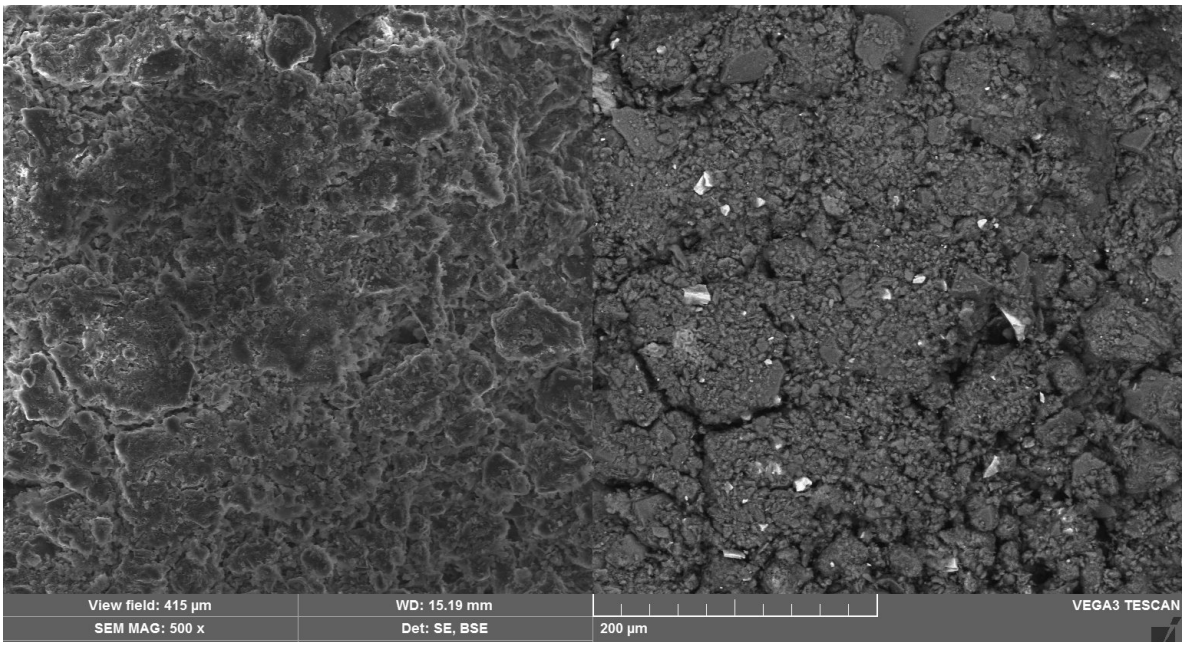


Figura 4. 34 Imagen SEM general de mineral pretratado 50% C.A y 7 días de reposo en contenedor cerrado, a una concentración de Cl- en lixiviación 70 g/L.

El mapeo por elementos se muestra en la Figura 4.35 y 4.36 donde se observan los patrones de cada elemento.

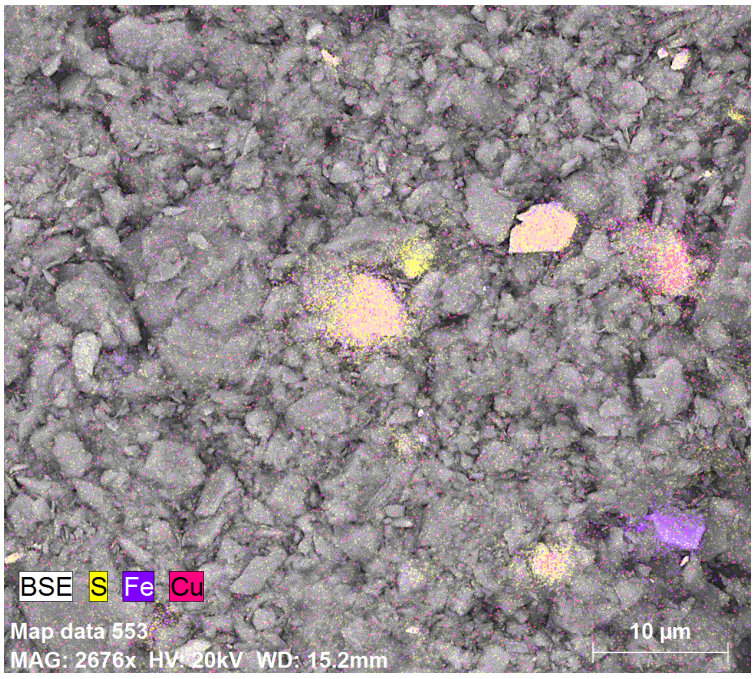


Figura 4. 35 Imagen SEM muestra mineral pretrado 50% C.A y 7 días de reposo en contenedor cerrado. Lixiviación 70 g/L Cl-.

Como se puede apreciar en la Figura 4.35 claramente hay presencia de cobre en el ripio, esto se confirma con los patrones mostrados en la Figura 4.36 donde el cobre tiene un patrón similar al del hierro y al del azufre. También se puede observar la similitud entre el patrón cloro y sodio, lo que daría cuenta de algún tipo de precipitación de cloruro de sodio.

Respecto al aluminio, silicio y oxígeno se puede observar que conforman a la matriz en forma de caolinita.

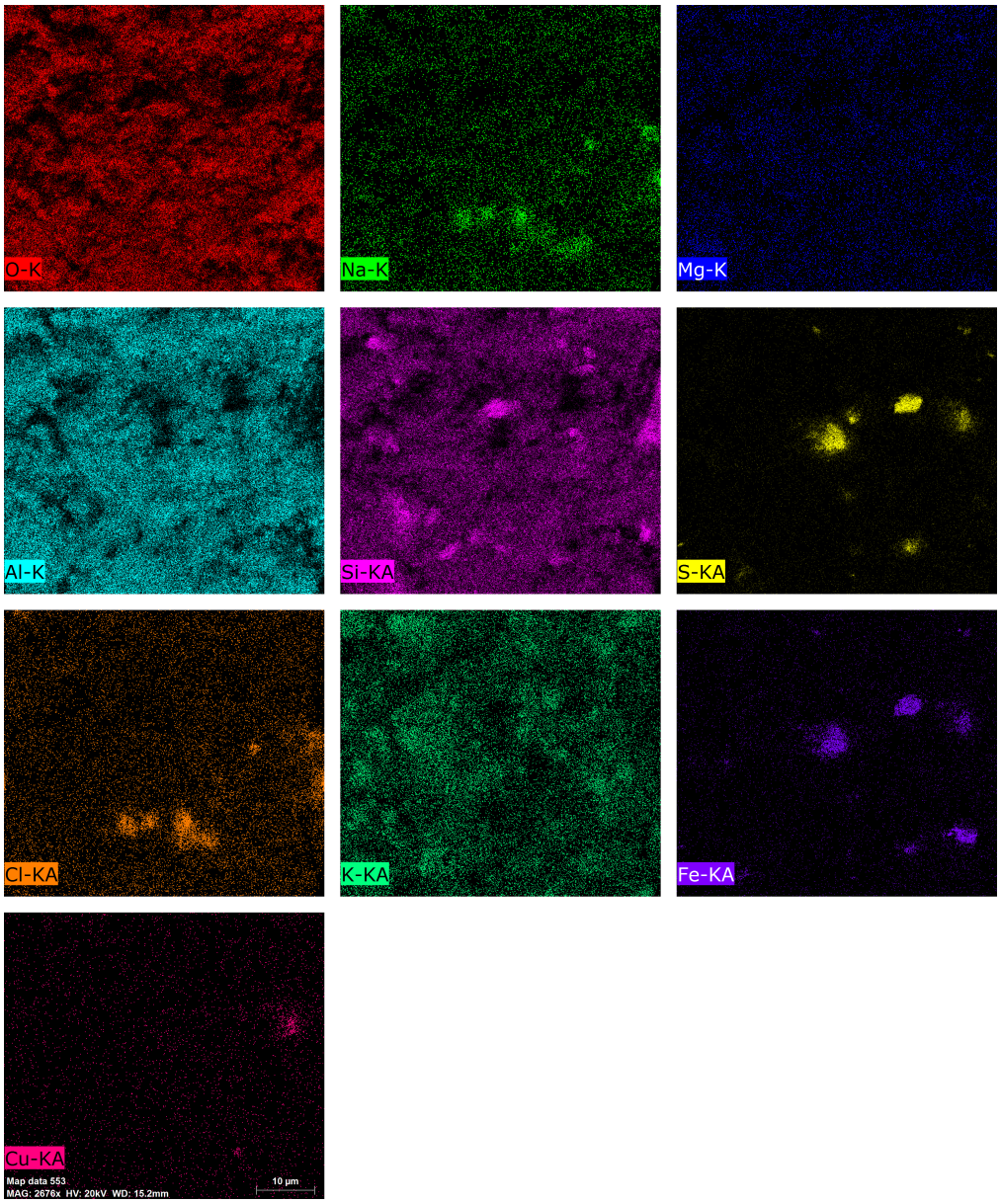


Figura 4. 36 Análisis por elementos mineral pretrado 50% C.A y 7 días de reposo en contenedor cerrado. Lixiviación 70 g/L Cl-.

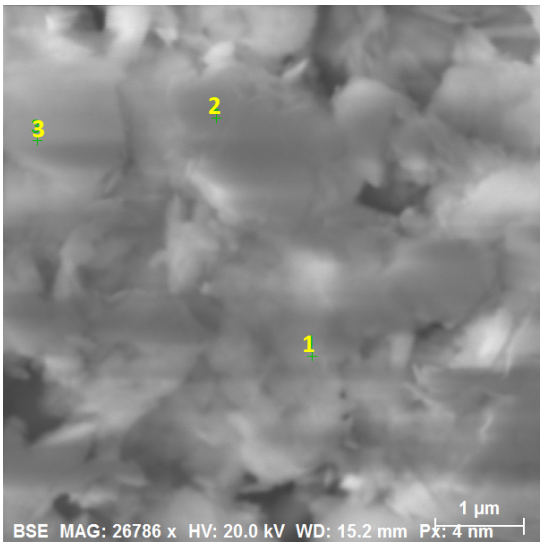


Figura 4. 37 Análisis por elementos mineral pretrado 50% C.A y 7 días de reposo en contenedor cerrado. Lixiviación 70 g/L Cl-.

El análisis puntual presentado en la Figura 4.37 y Tabla 4.30 refleja en el punto 1 la presencia de especie sulfurada de cobre, hierro y azufre probablemente proveniente de una calcopirita transformada en el pretratamiento.

La alta presencia de oxígeno en todos los puntos sugiere la presencia de una matriz silícea, específicamente caolinítica.

Tabla 4. 30 Resultado análisis por elementos mineral pretrado 50% C.A y 7 días de reposo en contenedor cerrado. Lixiviación 70 g/L Cl^-.

ANALISIS	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Fe	Cu
1	30.09	-	0.38	6.06	7.18	18.62	0.42	18.28	18.97
2	42.92	-	0.32	13.58	13.67	10.18	1.04	9.82	8.47
3	51.08	0.97	0.57	16.28	16.23	4.52	2.96	4.24	3.16

En comparación al experimento cuyo pretratamiento fue realizado en un contenedor abierto, el rastro de cobre en el ripio fue mucho mayor. Esto indica que el pretratamiento químico es fundamental para la disolución de cobre , ya sea por una lixiviación en capa líquida o por una transformación de especies sulfuradas refractarias presentes en la superficie.

4.9 EVALUACIÓN DE OTRAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

A manera de complementar los resultados obtenidos se realizaron 4 experimentos adicionales:

- Lixiviación de Ripio: El mineral es pretratado a 50% del consumo de ácido en el pretratamiento químico a 7 días de reposo y posteriormente lixiviado a una concentración de 70 g/L de Cl^- a pH 1. El ripio obtenido es nuevamente lixiviado a una concentración de 70 g/L de Cl^- (solución nueva) durante 4 horas.

- Lixiviación 50% C.A - 100 g/L de Cl^-: El mineral es pretratado a 50% del consumo de ácido en el pretratamiento químico a 7 días de reposo, posteriormente es lixiviado a una concentración de 100 g/L de Cl^-.

- Pretratamiento de Ripio sin adición de sal: El mineral es pretratado químicamente a 50% del consumo de ácido a 7 días de reposo y posteriormente lixiviado a una concentración de 70 g/L de Cl^-. El ripio obtenido es nuevamente pretratado a 50% del consumo de ácido a 7 días de reposo, esta vez sin adicionar la sal estipulada por la estequiometria. Finalmente es lixiviado a una concentración de 70 g/L de cloruro durante 4 horas.

- Pretratamiento de Ripio con sal: El mineral es pretratado químicamente a 50% del consumo de ácido a 7 días de reposo y posteriormente lixiviado a una concentración de 70 g/L de Cl^-. El ripio obtenido es nuevamente pretratado a 50% del consumo de ácido a 7 días de reposo (adicionando la cantidad de sal especificada por la estequiometría). Finalmente es lixiviado a una concentración de 70 g/L de cloruro durante 4 horas.

Los resultados de los experimentos realizados se presentan en la Figura 4.38 y la Tabla 4.31.

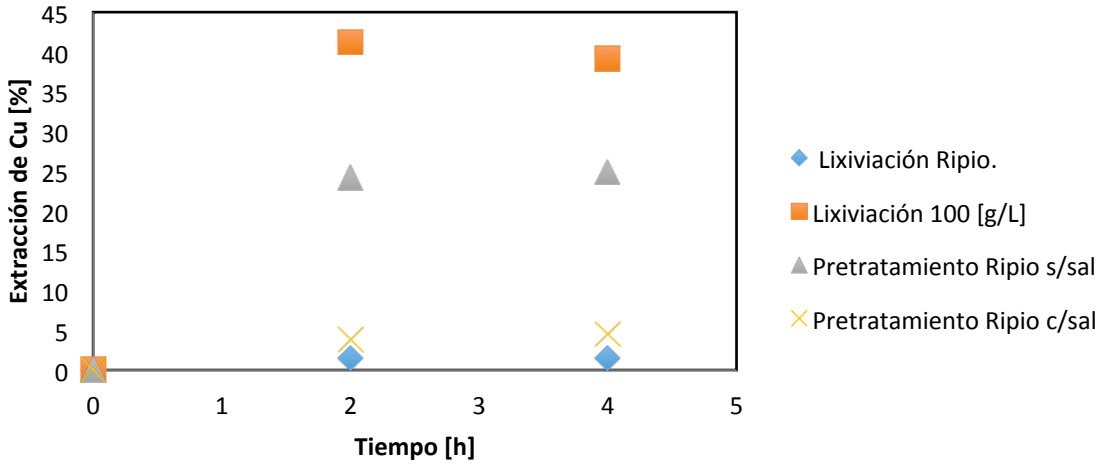


Figura 4.38. Extracción de cobre a bajo diferentes condiciones de pretratamiento y concentración de cloruro en la solución lixiviante.

En la Figura 4.38 se puede observar que la tendencia de extracción constante se mantiene para todos los tipos de experimento. Los resultados muestran que la lixiviación del ripio a 70 g/L de Cl^- genera extracciones del 1.5 % del cobre total en experimentos de 4 horas, esto indica que todo el cobre obtenido en por el pretratamiento químico fue retirado en la primera lixiviación, y que el posible cobre remanente no se disuelve en esta segunda lixiviación. Esto indica que a una condición de lixiviación de 70 g/L y pH 1, aunque los potenciales redox señalen una zona de disolución cúprica y la estabilidad de complejos cloro-cobre, la disolución de calcopirita (remanente del pretratamiento) no sucede.

La comparación de los resultados del pretratamiento químico de ripio con y sin sal, reflejan que esta es fundamental para la transformación de especies debido a la formación de $HCl_{(g)}$. La recuperación de cobre total para un pretratamiento químico sin sal es de 4.5% mientras que al adicionar sal este aumenta a un 24.9%.

Una lixiviación a 100 g/L de Cl^- mostró ser la mejor condición con extracciones de cobre total de 39% a las 4 horas, valores similares a los obtenidos en un mineral pretratado al 50% del consumo de ácido en un contenedor aireado y lixiviado a 70 g/L a pH 1.

Tabla 4. 31 Extracciones de cobre total en g/L y % extracción para set final de experimentos.

TIEMPO	LIXIVIACION RIPIO		LIXIVIACIÓN 100 g/L		PRETRATAMIENTO RIPIO c/sal		PRETRATAMIENTO RIPIO s/sal	
[h]	g/L	%	g/L	%	g/L	%	g/L	%
0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0.01	1.5	0.27	41.2	0.16	24.2	0.02	3.8
4	0.01	1.5	0.26	39.1	0.16	24.9	0.02	4.5

Los potenciales redox se presentan en la Tabla 4.32, todos indican una zona de disolución cúprica, sin embargo, como se puede apreciar en los resultados expresados en la Tabla 4.31 es notorio que esto no sucede, ya que nuevamente no se presenta la disolución de calcopirita, sino que de especies transformadas en el pretratamiento.

Tabla 4.32 Potencial redox de los experimentos Lixiviación ripio, lixiviación100 g/L, pretratamiento ripio con y sin sal.

TIEMPO	LIXIVIACION RIPIO	LIXIVIACIÓN 100 g/L	PRETRATAMIENTO RIPIO c/sal	PRETRATAMIENTO RIPIO s/sal
[h]	mV	mV	mV	mV
0	750	751	713	694
2	723	736	716	687
4	717	736	716	687

Los potenciales presentando en la Tabla 4.32 claramente son potenciales de mezcla que no tomaron relación con la disolución de las especies de cobre como la calcopirita.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Mediante la aplicación del test de Extracción Máxima de Especies por Lixiviación Agresiva (EMELA) fue posible obtener recuperaciones de cobre del 40% a tiempos menores a 15 minutos.

El balance de masa posiciona al pretratamiento químico como una etapa fundamental ya que casi la totalidad del cobre recuperado en el PLS proviene del efecto de este sobre el mineral. La formación de ácido clorhídrico in situ mediante la adición de cloruro de sodio y ácido sulfúrico, la correcta homogenización y aireación permiten en parte la transformación de las especies sulfuradas de cobre como calcopirita y sulfuros secundarios a especies de rápida disolución en medios ácidos. También se puede generar la condición en capa líquida de una lixiviación clorurada estabilizando el par Cu^{+}/Cu^{2+} y/o lixiviación férrica, lo cual generaría una capa líquida rica en cobre que se disuelve de manera inmediata al entrar en contacto en una lixiviación agitada.

Si bien no existen reacciones que permitan determinar la interacción del ácido clorhídrico y el sulfuro con el mineral (Ecuaciones específicas), fue posible establecer que la solubilización de especies aumenta de 0 a 50% del consumo de ácido, lo que se traduce posteriormente a aun aumento en las extracciones de cobre. A condiciones más agresivas de pretratamiento químico no se observa un incremento en las extracciones de cobre total.

La presencia de oxígeno se considera fundamental en la etapa de pretratamiento químico debido a que en experimentos donde hubo ausencia de aireación durante el tiempo de reposo se reportó una disminución en la extracción desde un 41% a un 30% aproximadamente. El aumento en el tiempo de reposo no generó un incremento considerable en las extracciones.

Respecto a la lixiviación, es posible determinar que al aumentar la concentración de cloruro en solución lixiviante aumenta la extracción de cobre total a minerales pretratados bajo condiciones de dosificación bajas a medias (0-50% del consumo de ácido). Sin embargo, este efecto se ve disminuido en minerales pretratados bajo condiciones muy agresivas (% consumo de ácido sobre 50) ya que las extracciones tienden a permanecer constantes. Si bien es posible asociar el potencial redox como el pH y la concentración de cloruro con la presencia del complejo $CuCl^{+}$ y un mecanismo de disolución cúprica, la casi inmediata disolución de cobre indicaría que el cobre que entra en solución se debe a la

disolución de especies solubilizadas en el pretratamiento químico y/o a la disolución de la capa líquida rica en cobre.

La mejor condición se observó para una dosificación del 50% del consumo de ácido a 7 días de reposo y 70 g/L de Cl^- en la solución lixiviante con un 41% de extracción de cobre total.

En cuanto al balance de cloruro se puede determinar que una gran cantidad de cloruro queda remanente en el sólido, lo cual se confirma con las imágenes SEM y la precipitación de sal que se observa en los ripios.

El análisis SEM del mineral de cabeza determina que la morfología de las partículas es de hojuelas, mientras que el análisis químico superficial muestra una baja presencia de sulfuros de cobre en la superficie de las partículas y la alta presencia de componente silíceos. Por otro lado, el mineral pretratado mostró una morfología un tanto porosa y con alta cohesión de partículas finas mientras que el mapeo de elementos demostró la presencia de calcopirita en transformación. Esto queda evidenciado primero en la tendencia de las extracciones de cobre total obtenidas, y en el análisis morfológico realizado al mineral pretratado donde se encontró proporciones de cobre, hierro y azufre correspondientes a una calcopirita transformada.

En el ripio con aireación el análisis SEM mostró la ausencia de cobre en su superficie, mientras que el ripio con baja aireación en pretratamiento mostró la presencia de una pseudo calcopirita (proporciones de hierro, cobre y azufre más baja).

Resultados de experimentos adiciones muestran que la extracción de cobre total para la lixiviación a 100 g/L con previo pretratamiento químico del 50% consumo de ácido con un tiempo de reposo de 7 días donde la extracción del cobre es del 41%.

Extracciones cercanas al 25% se obtuvieron al pretratar el ripio bajo una dosificación del 50% del consumo de ácido, mientras que esta misma condición omitiendo la adición de sal generó una disminución de la recuperación a un 3%. Finalmente la extracción más baja, de un 2%, se reportó para el experimento donde se lixivió el ripio a 70 g/L.

CAPÍTULO 6. RECOMENDACIONES.

- Para el procesamiento eficiente de un mineral de baja ley es sumamente importante considera cada componente presente en su mineralogía. Debido al alto contenido de ganga silícea es necesario realizar ensayos de reactividad, ya que cada silicato tiene un comportamiento distinto en medio ácido, agua y en presencia de distintos iones, y cada interacción puede afectar negativamente al proceso afectando las recuperaciones.
- Un mayor enfoque en el pretratamiento qu, ya que bajo dosificaciones adecuadas se puede lograr la transformación de especies refractarias como la calcopirita a especies más solubles. Esto implica menores tiempos de lixiviación y por lo tanto menores costos de producción, por lo que un mayor desarrollo desde el punto de vista variables metalúrgicas y diseño de reactor puede traer grandes ventajas para el proceso.
- La presencia de oxígeno es importante para la transformación de especies durante el pretratamiento químico, por lo que ante el diseño de cualquier tipo de reactor de pretratamiento es importante asegurar no perder el ácido clorhídrico gaseoso y además asegurar un flujo de aire.
- La homogenización del mineral y los reactivos adicionados es de gran importancia ya que aseguran el contacto en la especie sulfurada de cobre y su transformación. Al realizar una homogenización deficiente la probabilidad de contacto disminuye. Si es posible la adición de reactivos líquidos bajo una dispersión fina para aumentar el área superficial de contacto.
- Mejorar la determinación de cobre total ya que los ácidos presentes en el protocolo, específicamente el ácido sulfúrico da a entender que la determinación está orientada a sulfuros secundarios. El DIMM ha perfeccionado el protocolo de digestión de muestras sólidas con cuatro ácido, lo que posiblemente entregue un dato más exacto de cobre total presente en el mineral.

REFERENCIAS

A. Aracena, I. D. (2013). Chalcopyrite mineral leaching in presence of hydrogen peroxide at 20-50°C. *Copper 2013*, 131-136.

A. Parker, C. K. (2003). An X-ray photoelectron spectroscopy study of the mechanism of oxidative dissolution of chalcopyrite. *Hydrometallurgy 71*, 265-276.

Angelone, S. (2007). *Tipo de suelos: Arcillas.* Retrieved from www.fceia.unr.edu.ar/geologiaygeotecnia: http://www.fceia.unr.edu.ar/geologiaygeotecnia/Tipos%20de%20suelos_2007.pdf

C. Plessis, C. W. (2013). Technology leveraging opportunities for improving the economics of low grade copper deposits. *Copper 2013*, 3-514.

D. Maurice, J. H. (1999). Ferric Chloride Leaching of a mechanically activated pentladite chalcopyrite concentrate. *Hydrometallyrgy*, 289-312.

Delgado, C. (2013). *Evaluación de un cambio tecnológico para el procesamiento de minerales de alta dureza.* Santiago: Universidad de Chile.

G. Debernardi, J. G. (2013). Evaluation of processing options to avoid the passivation of chacopyrite. *International journal of mineral processing*, 1-4.

Guerrero, F. (2015). *Remoción de cobre de un concentrado de molibdenita mediante pretratamiento y lixiviación en medio NaCl-H2SO4.* Valparaíso.: Universidad Técnica Federico Santa María.

H. Linge. (1976). A study of chalcopyrite dissolution in acidic ferric nitrate by potentiometric titration. *Hydrometallurgy*, 51-64.

Helle, S. (2013). Caracterización y ensayos para predecir el impacto de las arcillas en los procesos de lixiviación. *Seminario impacto de las arcillas en los procesos metalúrgicos.*, (p. 36). Santiago.

Heresi, N. (2013). Importancia de la indentificación temprana de arcillas en las unidades geológicas para disminuir el riesgo en operaciones de beneficio de minerales. *Seminario impacto de las arcillas en los proceso metalúrgicos.*, (p. 31). Santiago.

I. Lazaro, M. N. (2003). The mechanism of the dissolution and passivation of chalcopyrite- An electrochemical study. *The minerals, metals and materials society*, 405-418.

Ipinza, J. (n.d.). *Hidrometalurgia I.* Retrieved from scribd: https://es.scribd.com/doc/3117450/Apunte-Hidro-I#

Ipinza., J. (2016). Experiencias de uso de agua de mar en hidrometalurgia. 21.

J. Lu, D. D. (2017). Acid curing and agglomeration for heap leaching. *Hydrometallurgy*.

J. Song, P. F. (2011). Respirometry studies of bioleaching of low grade chalcopyrite ore using six acidophilic strains. *Minerals Engineering*, 1139-1145.

J.Dutrizac. (1981). The dissolution of chalcopyrite in ferric sulphate and ferric chloride media. *Metallurgical Transactions*, 371-378.

J.P. Ibañez, J. I. (2013). Copper concentrate leaching in chloride sulfate medium. *Copper 2013*, 429-441.

J.P. Ibañez, J. I. (2015). La lixiviación salina de concentrados de cobre: una alternativa para mejorar la rentabilidad del negocio. *Exponor 2015*, (p. 29). Antofagasta.

J.Petersen, C. M. (2013). Ammonia heap leaching of chalcopyrite in low grade ores- a fresh perspective? *Copper 2013*, 3-515.

Jeldres, G. (2016). *Modelo geometalúrgico predictivo de la viscosidad de escorias de fusión en función de la cantidad de minerales de arcilla en concentrados de cobre.* Santiago : Universidad de Chile.

K.R. Blight, R. C. (2009). The preferential oxidation of orthorhombic sulfur during batch culture. *Hydrometallurgy*, 100-104.

K.Tkacova, P. (1988). Structural and temperature sensitivity of leaching of chalcopyrite with iron(III) sulphate. *Hydrometallurgy*, 103-112.

Kelm, U. (2013). Arcillas: Pequeños minerales, grandes efectos. *Seminario impacto de las arcillas en los procesos metalúrgicos.*, (p. 51). Santiago.

L. Velásquez, P. B. (2010). Enhanced leaching of chacopyrite at low potentials in chloride solutions. *Proceedings of copper* , 1737-1752.

L.A. Brickett, R. H. (1995). Comparision od methods used to inhibit bacterial activity in suphide ore bioleaching studies. *Hydrometallurgy*, 293-305.

L.W.Beckstead, J. M. (1977). Ammonia, oxidation leaching of chalcopyrite reaction kinetics. *Metallurgical and materials transactions*, 19-29.

Lázaro, M. (2001). *Electrochemistry of the leaching of chacopyrite.* Western Australia: University of Murdoch.

Levenspiel, O. (Tercera edición). *Ingeniería de las reacciones químicas.* Oregon: LIMUSA WILEY.

Linge., H. (1977). Reactivity comparison of Australian chalcopyrite concentrates in acidified ferric solution. *Hydrometallurgy*, 219-233.

M. Deniz, H. A. (2015). Optimization of the leaching conditions of chalcopyrite concentrate using ammonium perfulfate in an autoclave system. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49-55.

M. Nicol, H. M. (2010). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions Part I: The effect of solution potential. *Hydrometallurgy*, 108-113.

M. Nicol, H. M. (2010). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions Part III. Mechanisms. *Hydrometallurgy*, 86-95.

M.C Ruiz, K. M. (2011). Chalcopyrite leaching in sulfate chloride media at ambient pressure. *Hydrometallurgy*, 37-42.

M.F Barriga, P. C. (1987). The passivation of chalcopyrite subjected to ferric sulfate leaching and its reactivation with metal sulfides. *Hydrometallurgy*, 159-167.

M.L O' Malley, K. L. (1986). The rate equation for the initial stage of the leaching of chalcopyrite by aqueous FeCl3 HCl and NaCl. *Metallurgical Society*, 67-97.

Miranda, N. (2012). *Factibilidad técnica de la aglomeración y posterior lixiviación de minerales oxidados, sulfurados y mezclas con cloruro de sodio y sulfato férrico.* Valparaíso: Pontificia Universidada Católica de Chile.

N. Hiroyoshi, H. M. (2008). *EE.UU Patent No. US2008/0026450A1.*

Northey. S, M. S. (2014). Modelling future copper ore grade decline based on detailed assessment of copper resources and mining. *Resources, conservation and recycling*, 190-201.

P. Schmidt, A. B. (2013). Cuprochlor: Hydrometallurgical technology for leaching sulfide ore in chloride media. *Copper 2013*, 567.

P.B Munoz, J. M. (1984). Enhance ferric sulphate leaching of copper from CuFeS2 and C particulate aggregates. *The council for mineral technology randburg*, 575-588.

Peter, R. (1995). *The leaching and passivation of chalcopyrite in acid sulfate media.* Canada: University of british columbia.

Quispe, N. (2014). *Estudio electroquímico preliminar del mecanismo cinético de la lixiviación de la calcopirita en medio ácido sulfúrico -cloruro de sodio.* Valparaíso.: Universidad Técnica Federico Santa María.

R.E. Rivera, P. C. (2011). Estudio de biolixiviación de un mineral de sulfuros de cobre de baja ley con baterias Tio-Y y Ferro-Oxidantes en condiciones termófilas. *Revista de la facultad de ingeniería.*, 65-73.

R.P Hackl, D. D. (1995). Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media. *Hydrometallurgy* , 25-28.

S. Ibáñez, H. M. (n.d.). *Estructura general de silicatos.* Valencia: Universidad Politécnica de Valencia.

S. Prasad, B. P. (1998). Alternative processes for treatment of chalcopyrite review. *Miner Eng.* , 763-781.

S.Koleini, M. J. (2010). Galvanic leaching of chacopyrite in atmospheric pressure and sulfate media: Kinetic and surface studies. *Amercian Chemical Society*, 5997-6002.

Sheng-hua, Y. (2008). Bioleaching of low grade copper sulphides. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 707-713.

Song, J. (2011). Respirometry studies of bioleaching of low grade chalcopyrite ore using six acidophilic strains. *Minerals Engineering*, 1139-1145.

Sonnleitner, K. (2017). *Acondicionamiento salino de sulfuros, óxidos y mixtos para la optimizar extracción de cobre.* Santiago: Universidad Técnica Federico Santa María.

T.Biegler, M. D. (1985). The electrochemistry of surface oxidation of chacopyrite. *Journal Electrochemestry Society*, 1322-1363.

Velásquez, L. (2009). *The kinetics of the dissolution of chalcopyrite in chloride media.* Australia: University Murdoch.

Watling. (2014). Bioleaching of low grade copper ore, linking leach chemistry and microbiology. *Minerals Engineering*, 35-44.

Y. Li, B. W. (2017). The mechanisms of improved chalcopyrite leaching due to mechanical activation. *Hydrometallurgy*, 149-155.

Z.Y Lu, M. J. (2000). An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallyrgy*, 145-155.

ANEXO.

I. PROTOCOLO HOMOGENIZACIÓN RT.

- Juntar las cinco muestras de RT formar un compósito y rolear. Dividir en 5 muestras representativas y rotular con números romanos I al V.
- Tomar una muestra impar (I, III o V) y chancar/moler para llevar a 100% -70 malla ASTM. Obtener muestras representativas de 50 g, utilizar una de ellas para análisis químico por cobre total y soluble (usar protocolo de Codelco), y también hierro total.
- Una segunda muestra de 50 g utilizarla para determinar la humedad natural del mineral. Otra para la humedad absoluta y aparente y una última para la humedad de impregnación (para esta última no usar vacío, sólo filtración con papel). Estos ensayos se deben hacer por triplicado.

II. PROTOCOLO COBRE-HIERRO TOTAL.

- Pesar entre 1.0000 y 1.0030 g de muestra en balanza analítica, tomando a lo menos 5 incrementos de diferentes partes del contendor de muestra.
- Traspasar la porción de muestra pesada a vaso precipitado de 400 cm^3, verificando que el número corresponda a la muestra pesada.
- Al vaso que contiene la muestra agregar con espátula una pizca de perclorato de potasio.
- Adicionar con bureta dispensadora, 4 cm^3 de ácido sulfúrico, 10 cm^3 de ácido nítrico, 10 cm^3 de ácido clorhídrico, agitar.
- Poner sobre plancha calefactora y subir la temperatura plancha hasta alcanzar 190° +/- 20°C evitando que la muestra salpique.
- Llevar la muestra a sequedad total.
- Retirar la muestra de la plancha una vez que esté seca y sin vapores de ácido.
- Enfríe a temperatura ambiente.
- Adicionar 5 cm^3 de ácido sulfúrico (1:1) de manera de obtener finalmente una matriz de 1% en el ácido, calentar hasta ebullición para la disolución de las sales, bajar y adicionar agua destilada o tratada por las paredes del vaso. Enfriar.

- Filtrar al vacío con papel filtro rápido, whatman N° 1 o su equivalente y recepcionar el filtrado en un Kitasato de 500 cm^3.
- Trasvasijar la totalidad de la muestra a un matraz volumétrico de 250 cm^3.
- Completar el aforo con agua destilada y homogenizar.
- Llevar los matraces aforados a sala de absorción atómica.

Calculo del contenido de cobre o hierro total:

$$\%X = \frac{L \cdot V \cdot 100 \cdot D}{M \cdot 1000}$$

Donde:

X = Elemento a determinar.

L = Lectura del elemento mg/L

V = Volumen de aforo de la muestra , L

M = Masa de muestra analizada g

D = Dilución (si la hubiera)

III. PROTOCOLO COBRE-HIERRO SOLUBLE.

- Pesar entre 1.0000 y 1.0030 g de muestra en balanza analítica, tomando a lo menos 5 incrementos de diferentes partes del contendor de muestra.
- Traspasar la porción de muestra pesada a matraz de aforo 250 cm^3, verificando que el número corresponda a la muestra pesada.
- Al matraz Erlenmeyer que contiene la muestra adicionar con bureta dispensadora 50 cm^3 de ácido sulfúrico al 20%.
- Agitar por 80 minutos en agitador orbital a 150 rpm aproximadamente.
- Filtrar al vacío con papel filtro rápido whatman N°1 o su equivalente y recepcionar el filtrado en un kitasato de 500 cm^3.
- Trasvasijar la totalidad de la muestra a un matraz de aforo de 250 cm^3.
- Completar el aforo con agua desionizada y homogenizar.
- Llevar los matraces aforados a sala de absorción atómica.

Cálculo del contenido de cobre o hierro soluble:

$$\%X = \frac{L \cdot V \cdot 100 \cdot D}{M \cdot 1000}$$

Donde:

X = Elemento a determinar.

L = Lectura del elemento, mg/L

V = Volumen de aforo de la muestra [L]

M = Masa de muestra analizada, g

D = Dilución (si la hubiera)

IV. PROTOCOLO HUMEDAD IMPREGNACIÓN.

- Pesar 1 kg de mineral y sumergirla en agua por más de cinco horas (1:3)
- Introducir en una columna transparente o traslúcida de unos 500 mm de altura, con una tela inerte filtrante en el fondo.
- Esperar hasta que no aparezcan nuevas gotas drenando por el fondo.
- La muestra finalmente se pesa con su humedad de impregnación.
- La humedad de impregnación se obtiene de acuerdo a la Ecuación:

$$H_{imp} = \frac{M_{imp} - M_N}{M_N} \cdot 100$$

Con: M_{imp} = Masa mineral impregnado

M_N = Masa mineral natural

V. PROTOCOLO HUMEDAD NATURAL.

- Masar aproximadamente 10 g de muestra, con una precisión de 1mg. Trabajar en Duplicado.
- Masar recipiente con muestra, con una precisión de 1 [mg].
- Secar muestra durante 90 [min] a una temperatura de 105°C.
- Masar recipiente con muestra posterior a los 90[min], idealmente lo más cercano al secador para con ello no obtener humedad en la medición. Anotar masa
- Secar durante 30[min] a una temperatura de 105°C.

- Masar muestra con recipiente. Anotar masa
- Repetir pasos 5 y 6 hasta que la masa de muestra no varíe. Con ello obtener una muestra sin humedad.
- Calcular la cantidad de humedad en la muestra y calcular el porcentaje de humedad en la muestra, a partir de la siguiente Ecuación:

$$Porcentaje\ de\ humedad\ natural = \left(\frac{Masa\ de\ humedad\ en\ muestra}{Masa\ de\ muestra\ con\ humedad}\right) * 100$$

VI. PROTOCOLO CONSUMO DE ÁCIDO.

- En un vaso de precipitado agregar 150 cm^3 de agua destilada y 50 g de mineral.
- Colocar en agitación mecánica a 800 RPM.
- Agregar con una pipeta graduada ácido sulfúrico concentrado para corregir el pH hasta alcanzar valor 1.
- Una vez que el pH no cambie en un lapso de tiempo de 15 [min], medir y registrar la cantidad de ácido consumido.

El consumo de ácido estándar se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$CA\left[\frac{kg}{Ton.Mineral}\right] = \frac{V_{H_2SO_4} \cdot D_{H_2SO_4} \cdot 1000}{M_m}$$

Donde:

$V_{H_2SO_4}$= Volumen de ácido sulfúrico concentrado, cm^3

$D_{H_2SO_4}$= Densidad del ácido sulfúrico concentrado, g/ cm3

M_m = Masa de mineral, g

VII. PROTOCOLO DENSIDAD APARENTE

- Masar una probeta de 250 o 500 cm^3.
- Colocar mineral hasta ¾ del volumen de la probeta procurando que en el extremo superior quede un ángulo de 45°.
- Golpear la probeta con fuerza en la mesa de trabajo, esto para reordenar las partículas de mineral dentro de la probeta.
- Medir el volumen que ocupa el mineral (volumen total).
- Masar la probeta junto con el mineral.

La densidad aparente se obtiene de acuerdo a la Ecuación:

$$\rho_{ap} = \frac{masa\ mineral}{volumen\ total}$$

VIII. PROTOCOLO DENSIDAD ABSOLUTA

- Pesar picnómetro limpio y seco.
- Llenar el picnómetro con mineral hasta un tercio de su volumen y pesar.
- Agregar agua al picnómetro junto con el mineral hasta completar su volumen, procurando que no queden gotas adheridas al mineral. Pesar.
- Lavar y secar el picnómetro.
- Agregar agua al picnómetro hasta completar su volumen y pesar.

La densidad absoluta se obtiene de acuerdo a la Ecuación:

$$\rho_{abs} = \frac{C - A}{B + C - (A + D)} \cdot \rho_{h_2O} \qquad (II)$$

Donde:

A = Masa del picnómetro limpio y seco

B = Masa del picnómetro con agua

C = Masa del picnómetro con el mineral

D = Masa del picnómetro con mineral y agua

IX. DETERMINACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE CLORURO

- Agregar a un vaso precipitado una alícuota proveniente de la muestra.
- Agregar a un vaso precipitado solución KNO_3 1M e instalar el puente Agar-Agar conectándolo con el vaso que contiene la muestra problema.
- Ubicar el electrodo de plata en el vaso con la muestra problema y el electrodo de referencia de calomelano en el valor con la solución de KNO_3.
- Titular con solución nitrato de plata hasta 0,5 cm^3 luego que se produzca el mayor salto en el voltaje.

Cálculo de la concentración de Cl- en la muestra:

$$\frac{mg\ Cl^-}{L_{muestra}} = \frac{A \cdot N \cdot 35.45 \cdot 1000}{mL_{muestra}}$$

Donde:

A= cm^3 de $AgNO_3$ adicionado durante la titulación.

B= normalidad de $AgNO_3$

X. TEST DE SULFATACIÓN

- Tome una muestra representativa de 100 g de mineral pre-tratado a las diferentes condiciones del estudio. Viértala en un vaso de precipitado de 800 cm^3 y agregue 3 veces el volumen de refino (formulado en ácido (pH=1) y 20 g/L de cloruro para evitar la precipitación del cobre).
- Lixivie la muestra por agitación durante 0,5 h; filtre, lave el sólido con 3 veces de volumen en proporción al peso. Acumule las aguas de lavado, y analice las soluciones por cobre, hierro total.

XI. CONVERSIÓN POTENCIAL REDOX.

La conversión del potencial medido durante la lixiviación se realiza mediante la siguiente Ecuación:

$$U_H = U_{medido} + U_{referencia}$$

Donde:

U_H= Potencial redox referido al electrodo normal de hidrógeno.

U_{medido}= Potencial medido en experimento.

$U_{referencia}$= Potencial del sistema de referencia con respecto al electrodo normal de hidrógeno. Dependiente de la temperatura.

T [°C]	$U_{referencia}$ [mV]
0	224
5	221
10	217
15	214
20	211
25	207
30	203
35	200
40	196