

UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA
MARIADEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA
Y DE MATERIALES



**LIXIVIACIÓN DE SULFUROS DE COBRE DE BAJA LEY
PRETRATADOS CON $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{SO}_4$ JUNTO CON NaNO_3
O $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, EN MEDIO SULFATO-CLORURO**

**Proyecto de trabajo de titulación presentado en
conformidad a los requisitos y reglamentos requeridos
para obtener el título de Ingeniero Civil Metalúrgico**

Profesor Guía: Dr. Juan Patricio Ibáñez

RICARDO ANDRÉS SOTO MELLADO

Valparaíso, Marzo 2018

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, debo agradecer a mis padres por su amor, apoyo y paciencia en el transcurso de estos años de universidad que culminan con este trabajo de memoria, sin ustedes esto no habría sido posible. Siguiendo la misma línea debo agradecer profundamente a mi hermana por ser el tercer pilar apoyando mi vida universitaria, tu compañía y preocupación han sido muy importantes durante todos estos años, además me has hecho una persona más feliz al traer a la vida a mi sobrino.

Agradezco a mi profesor guía, el Dr. Juan Patricio Ibáñez y a la estimada profesora María Isabel Garrido, por brindarme los conocimientos necesarios, las oportunidades entregadas y buena disposición durante varios años de mi vida universitaria.

A todas las personas que trabajan y trabajaron en el departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, por su buena disposición y apoyo durante todos estos años.

Por último, pero no por eso menos importante, por el contrario, las personas que se encargaron que hacerme reír, a aquellos que me acompañaron día a día dentro de estas aulas y edificios, a mis amigos, en especial a Miguel Daille y Nicolás Fernández por estar ahí en un sinfín número de experiencias compartidas. Quisiera agradecer a todos mis demás amigos, pero la lista es muy grande y el espacio muy pequeño.

A todos ustedes que están y a los que se fueron, muchas gracias. Son parte de este logro tan importante en mi vida.

RESUMEN

Actualmente la minería chilena se está enfrentado a procesar minerales de cobre altamente calcopiríticos, lo que se ve reflejado en una deficiencia significativa en la alimentación a las plantas de lixiviación, resultando en un aumento del consumo energético en las mineras por preferir un proceso más costoso, que es la vía por chancado – molienda – flotación.

En los últimos años se ha investigado el uso del cloruro de sodio en el pretratamiento a los minerales de cobre sulfurados de baja ley, obteniendo resultados mejores a lo que es una lixiviación convencional. Considerando esto, y además el hecho de que Chile es un país donde abunda el salitre, mineral rico en nitratos, es que se resulta interesante realizar una investigación sobre pretratamientos donde se utilicen tanto cloruro de sodio, como sales nitradas, y ver su posterior comportamiento en una lixiviación en medio cloruro-sulfato.

El pretratamiento del mineral sulfurado de cobre, con ley de 0,12% de cobre, se realiza mediante la dosificación de cloruro de sodio sólido (70% estequiométrico), ácido sulfúrico concentrado respecto a su consumo estándar (20, 50, 80 y 100%) y 50% de la humedad de impregnación. La mezcla sólida se deja reposar por 7, 14 y 21 días. El mineral pretratado se somete a una lixiviación agitada bajo condiciones de pH 1, 25% de sólidos, 370 rpm, 4 horas, concentración de cloruros 0, 35 y 70 g/L, y temperaturas tanto ambiental como a 25 y 35 °C.

La máxima extracción de cobre obtenida se logró a las siguientes condiciones: pretratamiento con 80% del consumo de ácido estándar, razón de ácidos clorhídrico y nítrico formados 5:1 considerando el 70% del cloruro de sodio estequiométrico, 50% de la humedad de impregnación con un tiempo de reposo de 14 días, lixiviación realizada con una solución lixivante 70 g/L de ion cloruro, alcanzándose una extracción de 27%.

La cinética de disolución se ajustó al modelo del núcleo sin reaccionar. La energía de activación obtenida fue de 36,5 kJ/mol, valor característico de una cinética controlada por difusión en la capa de productos.

ABSTRACT

In these days, Chilean mining industry is being confronted to process chalcopyrite ores, which is demonstrated in the less feeding to leaching plants, thus the energy consume is on raise due to preferring the flotation route.

Recently the use of sodium chloride in pre-treated low grade sulphurous copper minerals has been investigated with better results than a conventional leaching process. Considering this and the fact that Chile has saltpeter in abundancy, which is a nitrate rich mineral, it's necessary to do research of pretreatments where sodium chloride and nitride salts are used and analyze its behavior on a chloride-sulfate media leaching process.

The pretreatment of the low grade sulphurous copper mineral, with a 0,12% Cu, is carried out by the dosage of solid sodium chloride (70% stoichiometric), concentrate sulfuric acid with respect to its standard consume (20, 50, 80 and 100) and 50% of its impregnation humidity. The solid mixture is left to rest for 7, 14 and 21 days. Subsequently, the pretreated mineral is subjected to a stirred leaching process under the conditions: pH 1, 25% solids, 370 rpm, 4 hours, chloride ion concentration of 0, 35 and 70 g/L, and room temperature, 25 and 35 °C.

The maximum extraction was obtained under this conditions: pretreatment with 80% of standard acid consume, generation of hydrochloric acid and nitric acid on a 5:1 ratio, assuming the 70% of the stoichiometric sodium chloride, 50% its impregnation humidity with 14 days of resting time, the leaching procesos was done with a leaching solution with 70 g/L of chloride ion, reaching a 27% of copper extraction.

The dissolution kinetic was adjusted to the shrinking core model. The obtained activation energy was 36,5 kJ/mol, which is distinctive of a control governed by diffusion of ions by the products layer.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	1
RESUMEN	2
ABSTRACT	3
ÍNDICE	4
ÍNDICE DE FIGURAS	8
ÍNDICE DE TABLAS	12
CAPITULO 1. ANTECEDENTES GENERALES	14
1.1. Introducción general:	14
1.2. Definición del problema	15
1.3. Hipótesis	15
1.4. Objetivo general	16
1.5. Objetivos específicos	16
CAPITULO 2. DISCUSIÓN BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. Aspectos generales de los sulfuros de cobre	17
2.2. Procesamiento de minerales de cobre de baja ley	18
2.2.1. Proceso convencional	18
2.2.2. Hidrometalurgia de sulfuros de baja ley	18
2.3. Termodinámica de la disolución de la calcopirita	20
2.4. Disolución de la calcopirita en medio NaCl-H ₂ SO ₄ .	23
2.4.1. Pasivación de la calcopirita	25
2.4.2. Modelos de disolución de calcopirita en medio clorado	26
2.4.2.1. Disolución oxidante	27

2.4.2.2. Disolución oxidante-reductora	27
2.4.2.3. Disolución no oxidante	28
2.4.3. Complejos cloro-cobre	28
2.5. Pretratamientos químicos	32
2.5.2. Pretratamiento en medio NaCl-H ₂ SO ₄	33
2.5.3. Pretratamiento en medio NaCl-NaNO ₃ -H ₂ SO ₄	34
2.5.4. Pretratamiento en medio NaCl-Fe(NO ₃) ₃ -H ₂ SO ₄	35
2.6. Cinética de lixiviación de sulfuros de cobre	35
2.6.1. Modelos cinéticos de lixiviación	37
2.7.1. Control difusional a través de la película líquida	39
2.7.2. Control difusional a través de la capa reaccionada	40
2.7.3. Control por reacción química	41
2.7.4. Control Mixto	42
2.8. Dependencia de la temperatura según la ley de Arrhenius	42
CAPITULO 3. METODOLOGÍA Y DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL	43
3.1. Materiales y reactivos	43
3.1.1. Muestra de cabeza	43
3.1.2. Reactivos	43
3.2. Metodología experimental	45
3.2.1. Condición favorable de adición de reactivos en pretratamiento químico y lixiviación	46
3.2.1.1. Pretratamiento químico en medio NaCl-H ₂ SO ₄	46
3.2.1.2. Lixiviación y lavado	48
3.2.2. Evaluación del tiempo de reposo del pretratamiento químico	50
3.2.3. Adición de nitrato de sodio al pretratamiento químico	50

3.2.3.1. Pretratamiento químico a rípios	52
3.2.4. Reemplazo del nitrato de sodio por nitrato férrico	52
3.2.4.1. Pretratamiento químico a rípios	53
3.2.5. Determinación de constantes cinéticas y energía de activación	53
3.3. Equipamiento y técnicas instrumentales	55
3.3.1. Equipamiento	55
3.3.2. Análisis potenciométrico para la determinación de cloruros	55
3.3.3. Análisis mediante técnicas instrumentales	57
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	62
4.1. Caracterización del mineral	62
4.1.1. Ley de cobre y hierro	62
4.1.2. Consumo de ácido estándar	62
4.1.3. Humedad natural y de impregnación	63
4.1.4. Densidad aparente y absoluta	63
4.2. Determinación de condiciones favorables de adición de reactivos en pretratamiento químico y solución lixivante	64
4.2.1. Efecto de la adición de NaCl-H ₂ SO ₄ en el pretratamiento químico y Cl ⁻ en solución lixivante	64
4.2.2. Efecto del tiempo de reposo del pretratamiento químico	71
4.2.3. Efecto de la adición de NaNO ₃ al pretratamiento químico	73
4.2.3.1. Efecto de realizar pretratamiento a rípios en medio NaNO ₃ -NaCl-H ₂ SO ₄	75
4.2.4. Efecto de cambiar NaNO ₃ por Fe(NO ₃) ₃ en el pretratamiento químico	76
4.2.4.1. Efecto de realizar pretratamiento a rípios en medio Fe(NO ₃) ₃ -NaCl-H ₂ SO ₄	79
4.3. Consumo de ácido en lixiviación	81

4.4.	Análisis morfológico del ripio	84
4.4.1.	Condición favorable	84
4.4.2.	Peor condición	86
4.5.	Potencial redox en solución	87
4.6.	Determinación de constantes cinéticas y energía de activación	93
CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		97
CAPITULO 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		101
CAPITULO 7. ANEXOS		106
I.	Protocolos experimentales	106
1.	Ley de cobre y hierro total.	106
2.	Determinación de ley de cobre por método de 4 ácidos	107
3.	Determinación de ley de cobre soluble.	108
4.	Determinación de humedad de impregnación.	108
5.	Determinación de humedad natural.	109
6.	Determinación consumo de ácido estándar de (kg H ₂ SO ₄ /ton _{mineral}).	109
7.	Determinación potenciométrica de cloruros.	110
8.	Determinación de la densidad aparente.	111
9.	Determinación de la densidad absoluta.	111
II.	Conversión al electrodo normal de hidrógeno.	112
III.	Análisis químico de cobre y hierro.	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama Pourbaux del sistema CuFeS ₂ - H ₂ O (Córdoba, 2008)	21
Figura 2.2 Diagrama Pourbaix parcial del sistema Cu-Fe-S a 25 °C, [Cu ²⁺]= [Fe ²⁺]=[Fe ³⁺]=0.1M (Velásquez, 2009).	22
Figura 2.3 Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-Cl-H ₂ O a 25°C, concentraciones molares unitarias para todas las especies y presión atmosférica (Ipinza, 2014).	23
Figura 2.4 Efecto del pCl sobre el potencial de equilibrio del sistema Cu-Cl-H ₂ O. Concentraciones de especies 10 ⁻² M a 25°C (Ipinza, 2014).	30
Figura 2.5 Distribución de especies Cu ⁺ /Cl ⁻ a [Cu ⁺]= 1.2x10 ⁻² M y 25 °C (Velásquez, 2009).	31
Figura 2.6 Distribución de especies del sistema Cu ²⁺ /Cl ⁻ a [Cu ²⁺]=6.7x10 ⁻² M y 25 °C (Velásquez, 2009).	32
Figura 2.7 Etapas en el mecanismo de lixiviación de una partícula de mineral o concentrado.	36
Figura 2.8 Control difusional a través de la película gaseosa (Levenspiel, 2004).	39
Figura 2.9 Control difusional a través de la capa reaccionada.	40
Figura 2.10 Control químico.	41
Figura 3.1 Equipamiento para la determinación potenciométrica de cloruros.	56
Figura 3.2 Espectroscopio de absorción atómica PerkinElmer modelo PinAAcle 900F.	58
Figura 3.3 Difractómetro Bruker D8 Advance	60
Figura 3.4 Equipo SEM TESCAN Vega con sistema EDS Bruker modelo Quantax serie 400.	61

Figura 4.1 Resultados del lavado de pretratamientos considerando el 80% del consumo de ácido estándar, 14 días de reposo y 20 g/L de Cl ⁻ , con y sin oxigenación en el reposo.	65
Figura 4.2 Lavado de pretratamientos a siete días de reposo, con 20 g/L de Cl ⁻ en la solución de lavado.	66
Figura 4.3 Resultados lixiviación de mineral pretratado, 0 g/L Cl ⁻ en solución lixivante.	67
Figura 4.4 Resultados lixiviación de mineral pretratado, 35 g/L Cl ⁻ en solución lixivante.	68
Figura 4.5 Resultados lixiviación de mineral pretratado, 70 g/L Cl ⁻ en solución lixivante.	69
Figura 4.6 Resultados lixiviación de mineral pretratado considerando el 80% del consumo de ácido y 70 g/L de Cl ⁻ en solución lixivante, a distintos tiempos de reposo.	72
Figura 4.7 Extracción de cobre en lavado de pretratamientos considerando el 80% del consumo de ácido estándar y 20 g/L de Cl ⁻ en la solución de lavado, a distintos tiempos de reposo.	73
Figura 4.8 Comparación de resultados de lixiviaciones de los pretratamientos, considerando el 80% del consumo de ácido estándar, 14 días de reposo y 70 g/L de Cl ⁻ en la solución lixivante, en medio NaNO ₃ -NaCl-H ₂ SO ₄ y medio NaCl-H ₂ SO ₄ .	74
Figura 4.9 Resultados para lavados de pretratamientos en medio NaCl-NaNO ₃ -H ₂ SO ₄ .	75
Figura 4.10 Resultado lavado del ripio pretratado considerando el 80% del consumo de ácido estándar, 14 días de reposo, razón volumétrica de ácidos formados 5:1 y 70 g/L de Cl ⁻ en solución lixivante, en medio NaNO ₃ -NaCl-H ₂ SO ₄ .	76

Figura 4.11 Comparación de resultados de lixiviación del pretratamiento en medio $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-NaCl-H}_2\text{SO}_4$ y pretratamiento en medio $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{SO}_4$. Pretratamiento considerando el 80% del consumo de ácido estándar, 14 días de reposo y 70 g/L de Cl^- en la solución lixivante.	78
Figura 4.12 Comparación de extracciones en lavados de pretratamientos utilizando nitrato de sodio y nitrato férrico. Pretratamiento considerando el 80% del consumo de ácido, 14 días de reposo y 20 g/L de Cl^- en la solución de lavado.	79
Figura 4.13 Comparación de resultados para lavados de ripios pretratado en medio $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{SO}_4$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-NaCl-H}_2\text{SO}_4$.	80
Figura 4.14 Consumo de ácido acumulado de la lixiviación, para pretratamientos con un 80% del consumo de ácido, a 7 días de reposo y distintas concentraciones de Cl^- en solución lixivante, comparados con el caso base.	81
Figura 4.15 Consumo de ácido acumulado de la lixiviación, para pretratamientos con un 80% del consumo de ácido, distintos días de reposo y 70 g/L de Cl^- en solución lixivante.	82
Figura 4.16 Consumo de ácido acumulado de la lixiviación, para pretratamientos con un 80% del consumo de ácido, generación de gases en razón volumétrica 5:1, utilizando nitrato férrico y nitrato de sodio, 14 días de reposo y 70 g/L de Cl^- en solución lixivante.	83
Figura 4.17 Análisis SEM de ripios de mineral lixiviado con pretratamiento 80% del consumo de ácido, reposo de 15 días y 70 g/L en solución lixivante.	84
Figura 4.18 Análisis SEM, acercamiento a objeto 6656 de la figura anterior.	85
Figura 4.19 Análisis SEM de ripios de mineral lixiviado con pretratamiento 20% del consumo de ácido, reposo de 7 días y 70 g/L en solución lixivante.	86
Figura 4.20 Potenciales redox en lixiviación a 0 g/L de ion cloruro en solución lixivante.	88

Figura 4.21 Potencial redox en lixiviación a 70 g/L de ion cloruro en solución lixivante.	89
Figura 4.22 Potencial redox en lixiviación para pretratamientos a distintos tiempos de reposo y 70 g/L de ion cloruro en solución lixivante.	90
Figura 4.23 Comparación del potencial redox en lixiviación para pretratamientos utilizando nitrato férrico y nitrato de sodio.	91
Figura 4.24 Resultados de lixiviación a temperatura controlada, de pretratamientos en medio $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-NaCl-H}_2\text{SO}_4$. Pretratamiento utilizando el 80% del consumo de ácido estándar, 14 días de reposo, generación de ácidos en razón volumétrica de 5:1 y lixiviación con 70 g/L de Cl^- .	94
Figura 4.25 Linealización de $\ln(k)$ vs $1000/T$.	96

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Especies sulfuradas de cobre	17
Tabla 3.1 Caracterización mineralógica mineral de cabeza.	43
Tabla 3.2 Especificaciones de reactivos	44
Tabla 3.3 Condiciones de pretratamiento químico.	46
Tabla 3.4 Condiciones experimentales de lixiviación y lavado.	48
Tabla 3.5 Concentración inicial de especies de interés en refino.	49
Tabla 3.6 Toma de muestras en lixiviación	49
Tabla 3.7 Toma de muestras para lixiviación en etapa tres.	51
Tabla 3.8 Condiciones de experimentos obtención de energía de activación.	54
Tabla 3.9 Toma de muestras en lixiviación para energía de activación	54
Tabla 4.1 Ley de especies total y soluble, % en peso.	62
Tabla 4.2 Resultados consumo de ácido.	62
Tabla 4.3 Resultados de humedad natural y de impregnación, % en peso.	63
Tabla 4.4 Resultados de densidad aparente y absoluta.	63
Tabla 4.5 Composición química del objeto 6656.	85
Tabla 4.6 Composición química del objeto 6667.	86
Tabla 4.7 Resumen de potenciales y extracciones a la hora de lixiviación.	93
Tabla 4.8 Modelación a distintas etapas controlantes a 25 °C.	95
Tabla 4.9 Modelación a distintas etapas controlantes a 35 °C.	95
Tabla 4.10 Constantes cinéticas a 25 °C.	95

Tabla 4.11 Constantes cinéticas a 35 °C	95
Tabla 7.1 Conversión al electrodo normal de hidrógeno, SenTix® ORP 900.	112
Tabla 7.2 Análisis químicos de CuT y FeT.	113

CAPITULO 1. ANTECEDENTES GENERALES

1.1. Introducción general:

Generalmente se utiliza la hidrometalurgia para la extracción de cobre desde minerales de oxidados y sulfuros secundarios. Estos minerales solían estar en abundancia, debido a su proximidad a la superficie, pero actualmente en Chile estos minerales están prácticamente agotados, quedando como único recurso extraer minerales de cobre primarios (Velásquez-Yévenes, 2010).

La respuesta a la lixiviación de los sulfuros primarios en medio sulfato a temperatura ambiente es deficiente, logrando bajas recuperaciones en tiempos excesivos. Por lo que a las mineras les resulta más rentable tratar estos minerales por procesos de flotación, y como consecuencia las plantas hidrometalúrgicas (lixiviación, extracción por solventes y electroobtención) tienen problemas de abastecimiento (Lapidus, 2010).

El proceso de flotación es conocido por ser costoso, más aún si se considera que viene seguido de un proceso pirometalúrgico donde existe generación de contaminantes como SO_2 , As_2O_3 , entre otros (Aracena, Díaz, Olivares, 2013). Debido a esto, se ha estado investigando el comportamiento de minerales calcopiríticos en lixiviación. Se ha logrado identificar las razones de su resistencia a la lixiviación, la causa es una capa porosa formada en el proceso de lixiviación en sí, la cual está formada por azufre elemental y jarositas (Ibáñez, 2015). Sin embargo, la refractariedad de la calcopirita, debido a esta capa porosa, disminuye sustancialmente en la medida que se aumenta la temperatura a la que es lixiviada, por lo que la literatura en general recomienda operar a temperaturas por sobre los $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Investigaciones realizadas en la actualidad, destacan el uso del medio sulfato-cloruro, la cual es asociada a valores de potencial redox menores a 600 mV/ENH , donde se promueve la disolución de la calcopirita, debido a la formación de especies cloro-cobre, produciéndose un dominio del par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, siendo un proceso más efectivo que en un medio libre de cloruro.

Otras investigaciones apuntan a la utilización del ion férrico en conjunto con el ion nitrato como agentes oxidantes, existiendo patentes que recomiendan la utilización de nitrato férrico dentro de los procesos de lixiviación (Chile Patente nº WO 2012/162851, 2012), aunque en su mayoría no se han realizado a temperatura ambiente (Avendaño, 2013) debido a la refractariedad que presenta la calcopirita. Así mismo, existen investigaciones en las cuales, con la ayuda de pretratamientos, se logra desestabilizar los sulfuros primarios, logrando mejores extracciones de cobre en lixiviación agitada (Torrejón, 2017). Este método es el que mejores resultados ha entregado en lo que a lixiviación de sulfuros primarios se refiere.

1.2. Definición del problema

Los minerales calcopiríticos son resistentes a la lixiviación en medio sulfato por lo que no está apto para el procesamiento mediante una vía hidrometalúrgica. Esto sumado a las investigaciones realizadas en torno al uso de NaCl en pretratamientos de minerales sulfurados y la existencia de salitre en la zona norte del país, nace la necesidad de investigar en el pretratamiento en medio NaCl-H₂SO₄ con sales nitradas de un sulfuro primario de baja ley y su posterior respuesta a la lixiviación en un medio cloruro-sulfato.

1.3. Hipótesis

De acuerdo a las mejoras en la respuesta a la lixiviación de los sulfuros primarios de cobre pretratados químicamente en medio NaCl-H₂SO₄; al realizar un pretratamiento similar, agregando sales nitradas, se logrará degradar la calcopirita de manera más agresiva, mejorando así la respuesta a la lixiviación de estos minerales.

1.4. Objetivo general

- Evaluar la lixiviación de un mineral sulfurado de cobre de baja ley pretratado químicamente con $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$ junto a NaNO_3 o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, en medio sulfato-cloruro.

1.5. Objetivos específicos

- Determinar las condiciones favorables de adición de NaCl , NaNO_3 y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en el pretratamiento químico, mediante el test EMELA®.
- Establecer las características cinéticas del proceso de lixiviación.
- Caracterizar los productos formados durante el proceso de pretratamiento químico y de lixiviación.

CAPITULO 2. DISCUSIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aspectos generales de los sulfuros de cobre

El cobre, al igual que otros elementos, se encuentra en la corteza terrestre formando compuestos con azufre, oxígeno, entre otros elementos, por lo tanto, existe una vasta gama de sulfuros de cobre, como se puede ver en la Tabla 2.1. Estos son divididos en dos grupos, los sulfuros primarios y los sulfuros secundarios, siendo los primeros aquellos que se encuentran más alejado de la superficie terrestre, mientras que los secundarios se encuentran en la corteza terrestre por sobre a los primarios y bajo a los óxidos.

Tabla 2.1 Especies sulfuradas de cobre

Mineral	Composición	Color
Calcopirita	CuFeS_2	Amarillo latón
Calcosita	Cu_2S	Gris azulado
Covelina	CuS	Azul a celeste
Bornita	Cu_5FeS_4	Rosa café a naranja
Digenita	Cu_9AsS_5	Azulado, gris azulado
Tenantita	$(\text{CuFe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	Gris, tinte azulado
Enargita	Cu_3AsS_4	Gris rosado, café rosa
Idaita	Cu_5FeS_6	Rojo anaranjado

Dentro de los sulfuros primarios se puede destacar a la calcopirita, el cual es el mineral más encontrado en los yacimientos de cobre, siendo una de las fuentes de cobre más importantes. Su peso molecular es 183,51 g/mol. Su punto de fusión es de aproximadamente 880 °C. Su sistema cristalino es tetragonal, corrientemente pseudotetraédrico. Tiene una dureza de 3,5 – 4,0 en la escala de Mohs, presenta una densidad relativa de 4,1 g/cm³ – 4,3 g/cm³. Es de brillo metálico, frágil y su raya es negra verdoza (Hurlbut, 1960).

2.2. Procesamiento de minerales de cobre de baja ley

Debido a la cantidad de años en que la minería del cobre ha vivido en Chile, el procesamiento de sulfuros primarios es la principal fuente de donde se puede obtener concentrados y cátodos de cobre. Eso sí, para poder obtener estos productos existen distintas tecnologías que logran, en cierta medida, ser eficaces, pero que quedan al debe en lo que a eficiencia y viabilidad económica se refiere (Moncada, 2017).

2.2.1. Proceso convencional

Los sulfuros primarios, o de baja ley, son tratados primordialmente a través de procesos de concentración y pirometalúrgicos; donde son tratados mediante procesos reducción de tamaño (chancado y molienda), seguidos de una flotación para poder obtener un concentrado. Este concentrado se funde y se enriquece por oxidaciones sucesivas para poder obtener, finalmente, ánodos de cobre que posteriormente son llevados a naves electrolíticas para ser refinado a un cátodo de cobre con un 99,99% de pureza. Este proceso, en general, es de alto consumo eléctrico, por lo que lo hace un proceso muy costoso (Delgado, 2013).

2.2.2. Hidrometalurgia de sulfuros de baja ley

Los procesos de hidrometalurgia se han asociado, históricamente, a minerales de cobre oxidados y a sulfuros secundarios. Para esto primero se debe reducir el tamaño de la roca mediante procesos de chancado, el cual es posteriormente aglomerado y colocado en pilas de lixiviación. Estos glómeros son regados con soluciones ácidas, comúnmente en medio sulfato, para obtener un producto llamado PLS (pregnant leaching solution). La solución lixivante, al atacar a los glómeros, disuelve todos aquellos minerales que no opongan resistencia al medio; por lo que el PLS debe ser concentrado y purificado en procesos de extracción por solventes, dando como producto una solución rica en cobre llamada electrolito de avance, la cual es, finalmente, llevada a naves electrolíticas de electroobtención. En este proceso se aplica una corriente eléctrica, permitiendo el movimiento de los iones

cúprico de la solución y su posterior reducción en el cátodo, generando cátodos de cobre 99,99% de pureza.

El problema de lixiviar sulfuros de cobre es su refractariedad, el medio sulfato no es suficientemente agresivo para poder disolver estos minerales, por lo que se suele utilizar agentes oxidantes adicionales, tales como oxígeno o el ion férrico, primordialmente una mezcla de estos (Dutrizac, The effect of sodium chloride on the dissolution of chalcopyrite under simulated dump leaching conditions, 1978).

Otro método investigado para poder disolver minerales sulfurados es la lixiviación bacteriana, la cual, gracias al descubrimiento de bacterias acidófilas, ferro y sulfooxidantes, se ha logrado llevar a cabo un proceso de lixiviación biológicamente catalizado. Pero este proceso es destinado, principalmente, para sulfuros de cobre secundarios, cuya refractariedad es menor a la de un primario (Brickett, 1995).

Debido a esto se ha trabajado arduamente para disolver económicamente calcopirita, realizándose investigaciones con diversos medios oxidantes, donde se destacan el medio sulfato, cloruro y nitrato. A pesar de esto en la industria no se ven operaciones de este estilo para tratar minerales o concentrados calcopiríticos (Velásquez, 2009).

2.3. Termodinámica de la disolución de la calcopirita

Para poder comprender lo que sucede en torno a la lixiviación se debe tomar en consideración la termodinámica de este proceso. Esta rama de la ciencia permite definir el estado de equilibrio que la reacción de lixiviación alcanzará en las condiciones que se esté trabajando. Así mismo, dará a conocer sobre las reacciones posibles, considerando si la energía libre de reacción permite o no su espontaneidad ($\Delta G < 0$). Comúnmente, las reacciones de lixiviación son representadas por el uso de los diagramas Eh-pH, conocidos bajo el nombre de diagramas de Pourbaix. Estos diagramas entregan información sobre las especies predominantes en solución, como las fases sólidas intermedias, las cuales estarán en equilibrio, a distintas condiciones de potencial redox y concentración de protones.

Las especies en solución deben existir dentro de los límites de estabilidad del agua. Si se quiere estabilizar especies disueltas que estén cerca del límite superior, se deberá realizar en un ambiente oxidante, al contrario de aquellas especies cercanas al límite inferior, donde se estabilizará en un ambiente reductor

Cabe destacar que los diagramas de Pourbaix solo representan el equilibrio de las especies de manera binaria, por lo que no considera la interacción existente con los demás reactivos que pudiesen estar presentes en solución. Así mismo, estos diagramas no indican la vía de lixiviación más adecuada, ni la cinética de las reacciones implicadas.

Como se puede apreciar en la Figura 2.1, la disolución de la calcopirita se logra gracias a la transformación de esta en sólidos menos refractarios, tales como la calcosina (Cu_2S) o la covelina (CuS). Idealmente, las condiciones requeridas para la disolución de cobre proveniente de la calcopirita son potenciales mayores a 450 mV/ENH y pH bajo 4. Llegar y superar esta barrera de potencial se logra naturalmente en el proceso de lixiviación, gracias a la dupla $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, permitiendo lixivaciones por sobre los 500 mV/ENH y 780 mV/ENH.

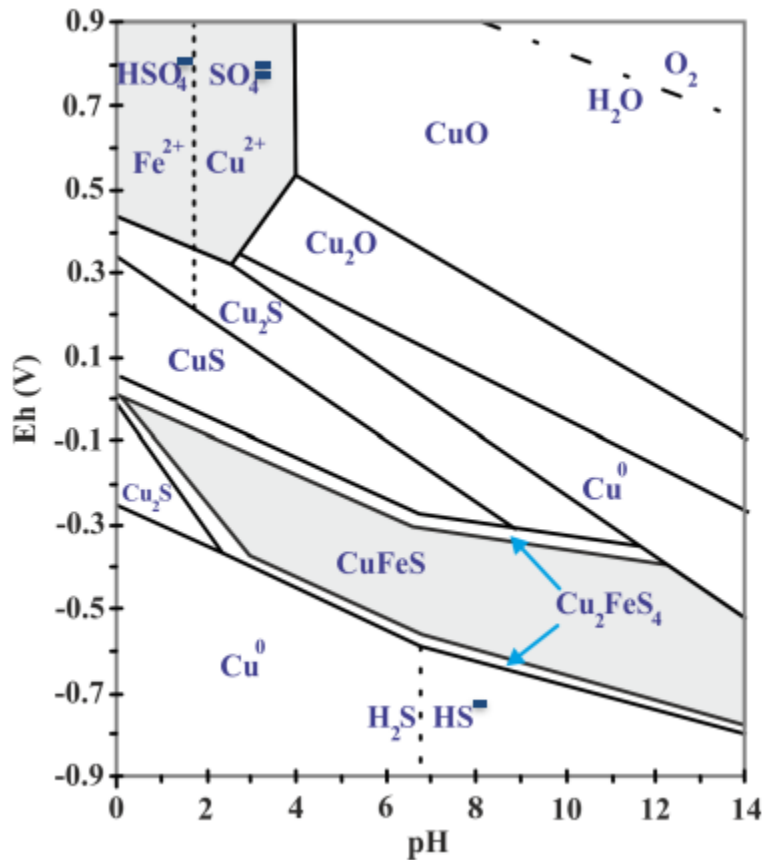


Figura 2.1 Diagrama Pourbaux del sistema $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ (Córdoba, 2008)

Como se puede ver en la

Figura 2.2, la calcopirita se presenta como un sólido inestable, descomponiéndose en especies como covelina y calcosina a medida que aumenta el potencial de la solución. Dando como resultado de la disolución de la covelina, por sobre los 600 mV/ENH, se logra la estabilización de los iones cúpricos y del azufre elemental como productos de lixiviación. En este diagrama, a diferencia del expuesto en la Figura 2.1, se puede apreciar que el azufre es un producto de lixiviación. Además, se logra apreciar que a potenciales sobre los 780 mV/ENH y bajo pH 1,5 existe ion férrico en equilibrio, siendo este un importante agente lixivante en estos procesos.

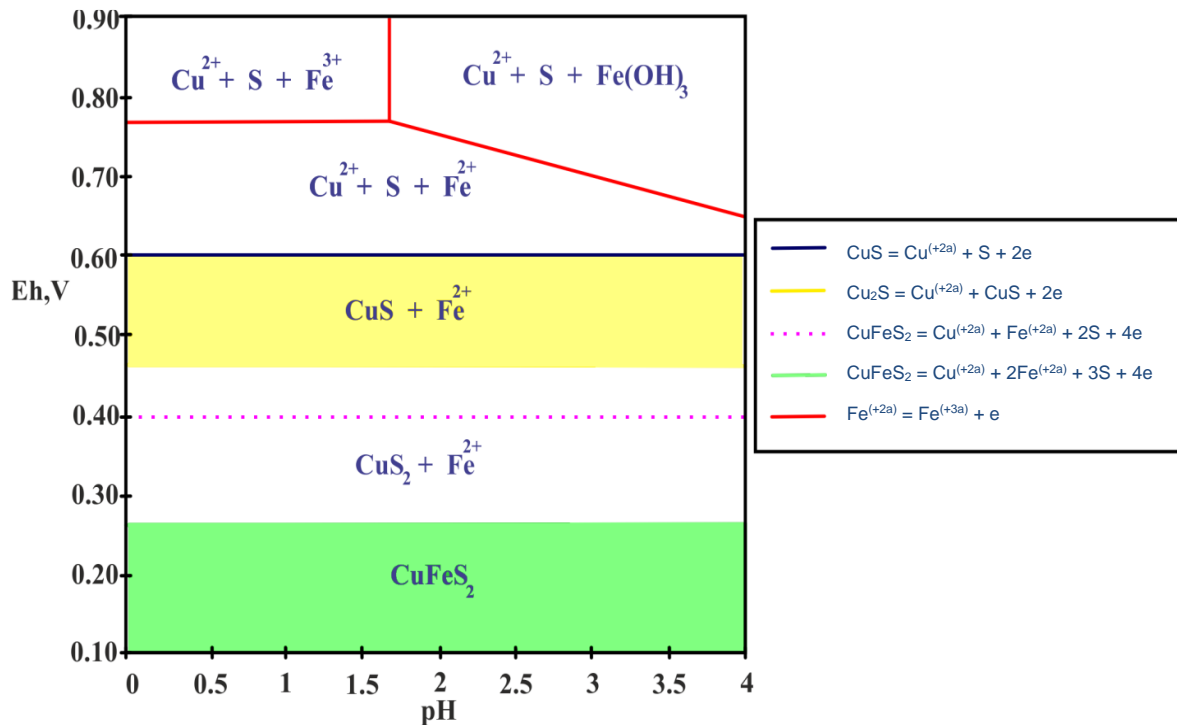


Figura 2.2 Diagrama Pourbaix parcial del sistema Cu-Fe-S a 25 °C, $[Cu^{2+}] = [Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 0.1M$ (Velásquez, 2009).

En la Figura 2.3, se muestra el diagrama tradicional Eh-pH para el sistema Cu-Cl-H₂O, el cual fue actualizado para diferentes concentraciones de cloruro. Para mantener en solución el ion cloruro cúprico, se requiere la presencia de cierta concentración de cloruro libre (como se puede apreciar en la Figura 2.4 conservando el potencial del sistema por sobre los 550 mV/ENH y un pH menor a 2,7. Este diagrama muestra que las regiones de predominancia de las especies

cloro-cobre ocurren efectivamente a potenciales redox más bajos que la correspondiente a la del ion cúprico (Guerrero, 2015).

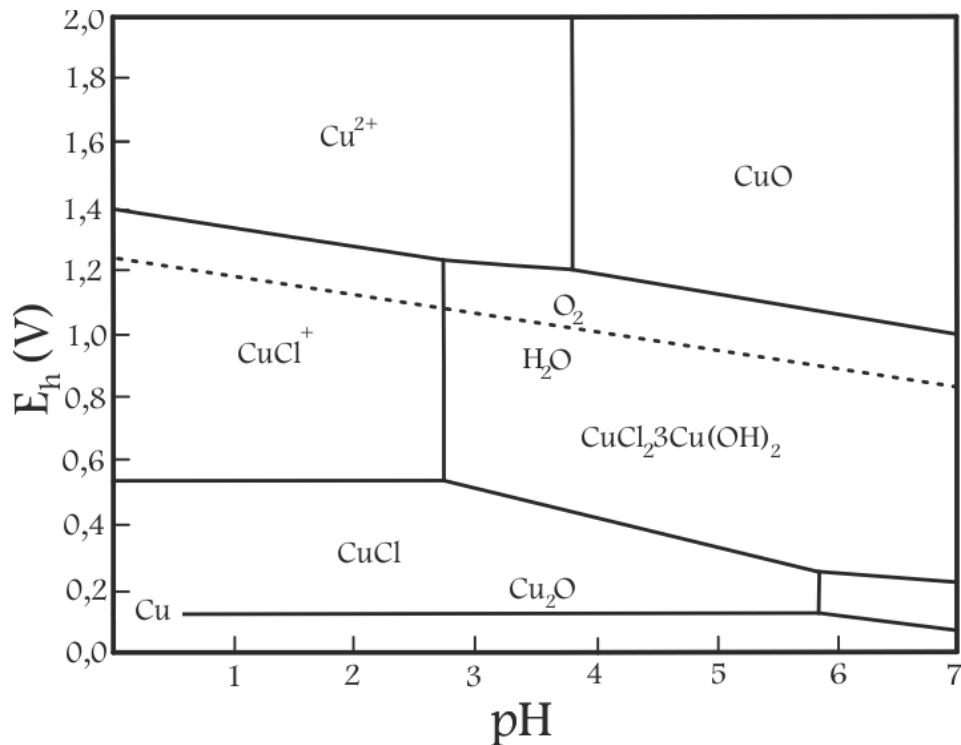


Figura 2.3 Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-Cl-H₂O a 25°C, concentraciones molares unitarias para todas las especies y presión atmosférica (Ipinza, 2014).

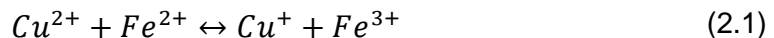
2.4. Disolución de la calcopirita en medio NaCl-H₂SO₄.

La calcopirita posee una alta estabilidad en sistemas acuosos, lo que la hace refractaria a los procesos convencionales de lixiviación, por lo que ha sido tema relevante en lo que a investigación se refiere, tratando de establecer parámetros cinéticos para lixiviaciones químicas y bacterianas. La cinética de lixiviación de la calcopirita en medio sulfato es más lenta que la de los sulfuros secundarios, la razón más aceptada para explicar esto, es la pasivación superficial del mineral, la cual se debe a una capa densa de azufre elemental o polisulfuros CuS_n , aunque la naturaleza de esta capa sigue siendo controversial (Guerrero, 2015).

Las investigaciones han apuntado al uso de cloruros dentro de la solución lixivante, dado que estos poseen un poder altamente solubilizante gracias a su alta electronegatividad. Algunos autores indican que los iones cloruros son capaces de

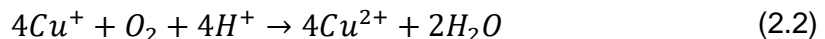
modificar la morfología de la capa de azufre pasivante, formando una estructura cristalina y porosa, permitiendo una mayor cinética de lixiviación en medio sulfato (Lu, 2000).

En general, el proceso de lixiviación de minerales sulfurados de cobre involucra una interacción entre los iones cúpricos, cuprosos, férricos, ferrosos y cloruros en un sistema ácido. La oxidación de los sulfuros de cobre se inicia con el ion férrico (Fe^{3+}), dando como productos al ion cúprico (Cu^{2+}) y al ion ferroso (Fe^{2+}). Pero en presencia de iones cloruros (Cl^-), el ion cúprico es capaz de oxidar parcialmente al ion ferroso según la Ecuación (2.1).

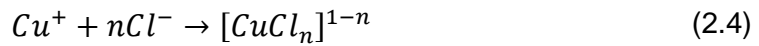
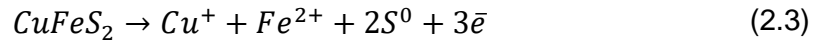


Esta reacción corresponde a un equilibrio termodinámico, por lo que la reacción se detiene para un conjunto de valores de concentración de los cuatro iones, que dependen de la constante de equilibrio. La constante de equilibrio depende de la concentración de cloruro (actuando como catalizador), dada la existencia de complejos cobre-cloro. Generalmente, a mayor contenido de cloruros en los complejos ($CuCl^{2-}$, $CuCl_3^{2-}$, $CuCl_4^{3-}$) más grande es la constante de equilibrio de formación.

De esta manera, el ion férrico vuelve a actuar sobre el mineral, mientras que el ion cuproso es de fácil oxidación en presencia de oxígeno, de acuerdo con la Ecuación (2.2):



En la lixiviación de un mineral de calcopirita utilizando NaCl, sulfato férrico y oxígeno, se logró determinar que el área superficial y la porosidad del residuo presenta valores más altos en presencia de NaCl. La alta porosidad facilita la difusión de la solución en el mineral. Los iones cloruros son usados para la lixiviación de la calcopirita según las ecuaciones (2.3) y (2.4) (Carneiro, 2007):



2.4.1. Pasivación de la calcopirita

Diversas investigaciones sobre la disolución de la calcopirita han expuesto que la principal causa de su baja cinética es debido a la formación de la capa pasivante, la cual se va depositando en la superficie del mineral, dada su baja porosidad esta capa impide el paso de los reactivos al seno del mineral (Linge, 1977).

La composición de esta capa es donde existe mayor diferencia entre las investigaciones:

- Capa de azufre elemental, la cual aparece siempre presente recubriendo la partícula de mineral, acompañada de otros compuestos sulfurados (Ipinza, Ibáñez, Flaquer, Engdahl., 2015).
- Capa de polisulfuros compuesta por $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$ (Arce, 2002).
- Capa de jarositas compuesto por precipitados de hidróxido de hierro ($KFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$).

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, también llamado “potential window” (Ruiz, 2011) y depende de la concentración del agente oxidante, temperatura, pH e impurezas (Sonnleitner, 2017).

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

- Adición de partículas de carbón en un proceso de lixiviación utilizando sulfato férrico. Esto ha demostrado aumentar la cinética al mejorar el transporte de electrones (Maurice, 1999).
- Adición de iones de plata en proceso de lixiviación utilizando sulfato férrico (Nicol, 2010).

- Utilización de molienda fina, P80 menor a 10 μm , o activación mecánica (Tkacova, 1988).
- Operación a temperaturas superiores a 200 $^{\circ}\text{C}$ (Ibáñez, 2015).

Por otro lado, la lixiviación bacteriana se ha esforzado en mostrar resultados para la formación de una capa que sea menos inhibidora o, simplemente, evitar la formación de dicha capa. Se esperaba que mediante la utilización de bacterias sulfooxidantes, como la *acidithiobacillus thiooxidans*, disminuyera el efecto de la capa pasivante al promover la formación de ácido sulfúrico a partir de azufre (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, a diferencia del formado en el sistema (Debernardi, 2013).

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

2.4.2. Modelos de disolución de calcopirita en medio clorurado

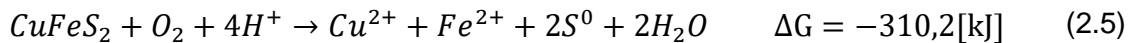
Dada la complejidad de comparar información de estudios anteriores debido a las diferentes condiciones de operación, el mecanismo de disolución en medio clorurado de la calcopirita sigue siendo controversial. El comportamiento de la calcopirita en la lixiviación con cloruro férrico y sulfato férrico son sustancialmente diferentes, por lo que los diferentes mecanismos son válidos para los dos sistemas, y consecuentemente, los datos de un medio no deberían ser utilizados para respaldar la interpretación del mecanismo del otro (Hiroyoshi, 2004).

Se han realizado muchos estudios para explicar el rol del potencial en la disolución de la calcopirita. Sin embargo, la región del potencial estudiado en muchos de los casos está sobre la región de potencial en la cual el mineral se disuelve activamente.

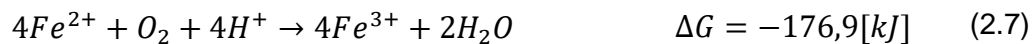
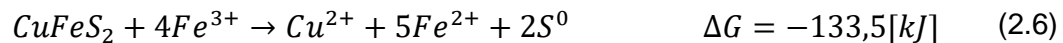
Se han sugerido varios mecanismos alternativos tales como el oxidante, reductor/oxidante, no-oxidante y una combinación de reacciones no-oxidante/oxidante las cuales se describen a continuación (Lazaro, 2003).

2.4.2.1. Disolución oxidante

La lixiviación con oxígeno en soluciones ácidas puede ser representada por la Ecuación (2.5) (Ruiz, 2011):



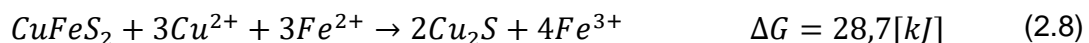
Luego continúa una disolución realizada gracias a la acción del ion férrico, Ecuación (2.6), produciéndose como producto ion ferroso, el cual es re-oxidado a férrico por acción del oxígeno según la Ecuación (2.7)



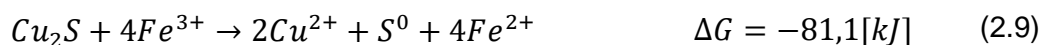
Este mecanismo ocurre a potenciales que superen los 780 mV/ENH (Guerrero, 2015). Sin embargo, la regeneración del ion férrico en medio sulfato es considerada lenta, a diferencia del medio cloruro, a condiciones de presión atmosférica y temperatura ambiente, limitando la disolución de la calcopirita.

2.4.2.2. Disolución oxidante-reductora

La reducción de la calcopirita sucede en presencia de ion ferroso y ion cúprico, obteniéndose como producto la calcosina como se puede apreciar en la Ecuación (2.8).



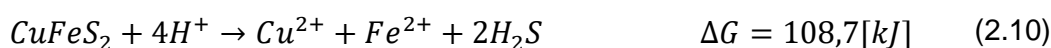
La calcosina luego es oxidada por acción del ion férrico, de acuerdo con la Ecuación (2.9)



Eso sí, la calcosina solo se logra formar bajo los 780 mV/ENH, en caso contrario ocurrirán las Ecuaciones (2.5) y (2.6) (Ruiz, 2011).

2.4.2.3. Disolución no oxidante

Este modelo propone dos formas de disolución de la calcopirita en ausencia de agentes oxidantes, como se puede apreciar en las Ecuaciones (2.10) y (2.11) (Nicol, 2010).



Para ambos casos se propone la regeneración de los protones según la Ecuación ((2.12).



2.4.3. Complejos cloro-cobre

Los buenos resultados de la lixiviación de sulfuros de cobre en un medio clorurado han llamado la atención de diversos investigadores, debido al aumento en la cinética de lixiviación de la calcopirita respecto a un medio sulfato. El ion cloruro mejoraría la lixiviación de este mineral debido, principalmente, a tres razones, siendo estas (Carneiro, 2007):

- La formación de complejos clorurados.
- El generador de una mayor actividad anódica en el medio cloruro.
- Cambios en la morfología de la superficie de los productos de la reacción.

Es sabido que, dependiendo de las condiciones, los iones cúpricos y cuprosos pueden ser formados como resultado de la disolución de la calcopirita. Ambos iones forman complejos con los iones cloruro, la estabilidad de ellos depende de la

composición de la solución y la temperatura (Velásquez, 2009). El ion cuproso (Cu^+) normalmente en soluciones acuosas sufre una dismutación, es decir, el cobre sufre al mismo tiempo una reducción (de Cu^{2+} a Cu^+) y oxidación (de Cu^+ a Cu^{2+}), pero es muy estable en condiciones no acuosas. El cloruro cuproso (CuCl) por su parte, es insoluble debido a que no es afectado por la dismutación del ion cuproso que ocurre en soluciones acuosas.

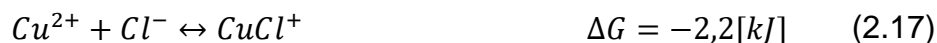
El ion cuproso en presencia de un exceso de iones cloruro, también forma un ion complejo, CuCl_2^- según la Ecuación (2.13), aumentando la estabilidad del cloruro cuproso en relación con el cloruro cúprico (CuCl_2) (Ipinza, 2014).



En presencia de iones cloruro, el ion cuproso da lugar a los siguientes equilibrios.



En el caso del ion cúprico se tienen las siguientes reacciones:



En general, a un valor de pH constante, el área de estabilidad termodinámica de una especie compleja se incrementa a medida que aumenta la concentración del ligando, es decir del Cl⁻. Para estos efectos, se define el operador matemático pCl = -log[Cl⁻].

En la Figura 2.4, se pueden apreciar las regiones de estabilidad termodinámica de los diferentes complejos. Este diagrama Eh-pCl, muestra la zona de estabilidad del ion cuproso, Cu⁺, así como las distintas zonas de predominio de todas las especies. Hay que hacer notar que, si bien el precipitado de CuCl es el que comienza a estabilizar al ion cuproso, este grado de oxidación también se estabiliza por formación de complejos superiores como el CuCl₃²⁻, que se forman a concentraciones extremadamente elevadas de ion cloruro.

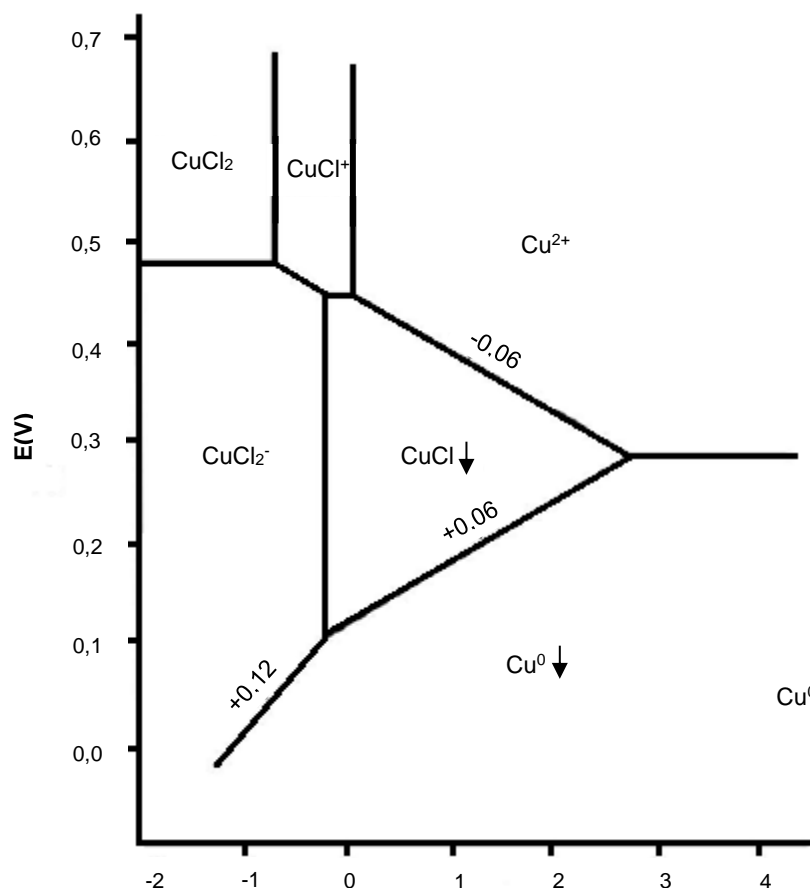


Figura 2.4 Efecto del pCl sobre el potencial de equilibrio del sistema Cu-Cl-H₂O. Concentraciones de especies 10⁻² M a 25°C (Ipinza, 2014).

Para el estudio de la formación de especies complejas en los sistemas acuosos, es necesario plantear un modelo teórico basado en la determinación de las

concentraciones de metales totales y aniones presentes en el sistema. Los diagramas de especiación son capaces de indicar en forma aproximada la concentración y el nivel de oxidación correspondiente del mismo metal. Para encontrar las especies predominantes a diferentes concentraciones de cobre y cloruro, se utilizan las constantes de equilibrio indicadas previamente. En la Figura 2.5 y Figura 2.6, se muestra la fracción de cobre como complejo de cloro para el ion Cu^+ y Cu^{2+} respectivamente.

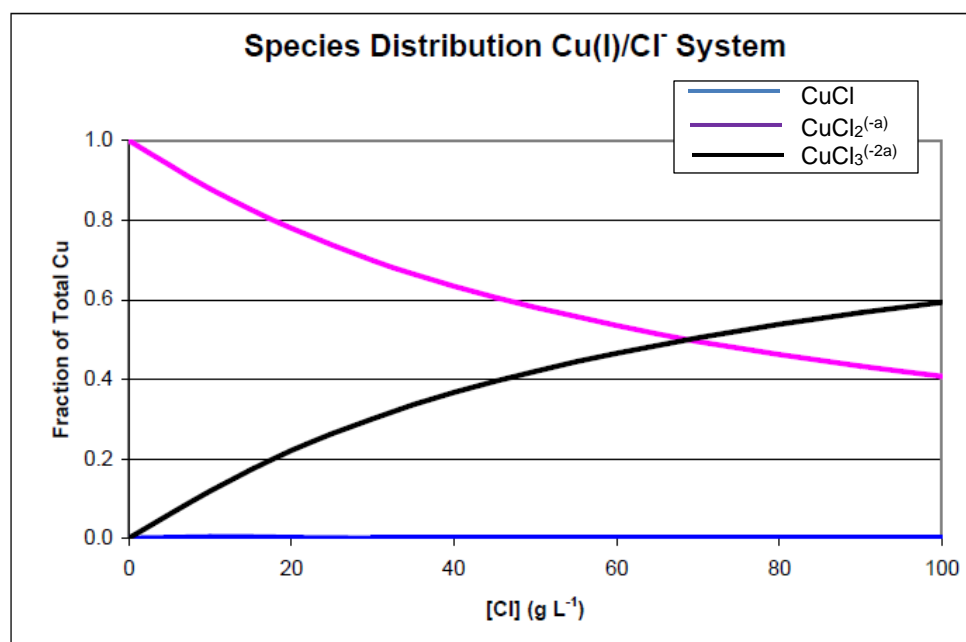


Figura 2.5 Distribución de especies Cu^+/Cl^- a $[\text{Cu}^+] = 1.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ y 25°C (Velásquez, 2009).

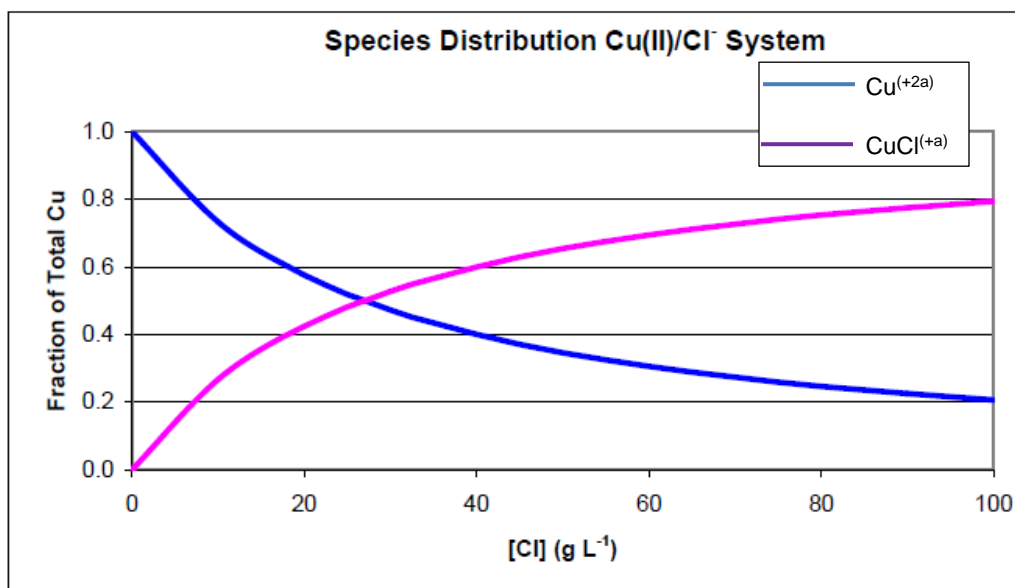


Figura 2.6 Distribución de especies del sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cl}^-$ a $[\text{Cu}^{2+}] = 6.7 \times 10^{-2} \text{ M}$ y 25°C (Velásquez, 2009).

2.5. Pretratamientos químicos

Con el fin de que los minerales tengan una mejor respuesta a la lixiviación, se suele realizar pretratamientos químicos. En este proceso, el mineral se contacta con reactivos sólidos y/o líquidos, produciéndose efectos físicos y/o químicos en el mineral, que harán algún aporte al proceso posterior.

2.5.1. Aglomerado

Como el mineral pasa por procesos de chancado, se genera una variabilidad en los tamaños de partículas. Las partículas finas significan un gran problema en el proceso de lixiviación en pilas (Miranda, 2012), dado que son capaces de obstruir las vías por donde el ácido es capaz de atravesar, por lo que genera un estancamiento del reactivo en el interior de la pila, pudiéndose generar derrumbes de estas. Para poder mitigar estos problemas se realiza el aglomerado, el cual tiene como fin poder adherir las partículas finas a aquellas más gruesas.

Este proceso se lleva a cabo en un tambor aglomerador, en donde el mineral, gracias al giro del tambor, irá contactando las partículas finas y gruesas. Para poder

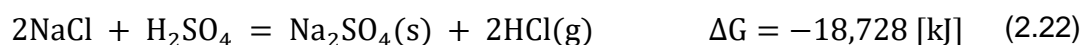
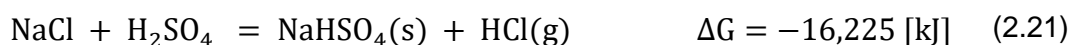
adherir las partículas se deberá usar ácido sulfúrico, lo que permitirá un mejor coeficiente de permeabilidad en una lixiviación en pilas.

La calidad del proceso de aglomeración estará en función de las siguientes variables:

- Humedad de aglomeración: Importante para efectos de la tensión superficial que tiene unidas las partículas; 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, 2007).
- 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 el ácido comienza a reaccionar con la superficie de las partículas, lo que desarrolla enlaces químicos que ayudan a mantener unidas a las partículas.

2.5.2. Pretratamiento en medio NaCl-H₂SO₄

El pretratamiento consiste en el contacto sólido-sólido de un mineral base frente a cloruro de sodio. Esta mezcla es contactada con una fracción estequiométrica de ácido sulfúrico, de tal manera de que se genere ácido clorhídrico “in situ”, cuya fuerza ácida es significativamente mayor a la primera disociación del ácido sulfúrico. La formación de ácido clorhídrico, proveniente de este proceso, está dado por las Ecuaciones (2.21) y (2.22), las cuales ocurren bajo y sobre los 50 °C. La ocurrencia o no de estas reacciones, dependerá, exclusivamente, del calor generado por las reacciones exotérmicas involucradas en la mezcla (Ibáñez, 2013).



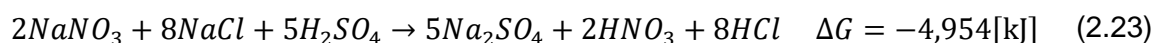
Recientemente, se ha logrado demostrar que al adicionar cantidades óptimas de los reactivos mencionados anteriormente, se logra maximizar la generación tanto del precipitado Na_2SO_4 y como la generación de HCl gaseoso, de esta manera se logra incrementar la formación de sulfato de cobre. La formación de Na_2SO_4 disminuye la formación de azufre elemental sobre la superficie de la calcopirita (Ibáñez, 2015).

Lograr temperaturas sobre los 50°C resulta necesario para poder favorecer la formación de Na_2SO_4 , esto se logra al entrar en contacto la pirita y la calcopirita con el refino y el ácido sulfúrico concentrado, donde se producen reacciones exotérmicas (Quispe, 2014).

2.5.3. Pretratamiento en medio $\text{NaCl-NaNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$

La idea de realizar un pretratamiento es poder solubilizar y/o degradar las especies minerales refractarias, para que puedan tener una mejor respuesta a la lixiviación. Los pretratamientos químicos han logrado resultados que no pasan desapercibidos a los investigadores, llegando a utilizarse en minerales auríferos (Zumelzu, 2017), donde se logran porcentajes de extracción comparables a una lixiviación cianurada; el proceso supone, eso sí, un posterior tratamiento a los ripios, idéntico al realizado al mineral de cabeza, con el fin de ver el comportamiento en lixiviación de los minerales ya pasivados.

Los fundamentos de este pretratamiento son el generar ácido nítrico (HNO_3) y ácido clorhídrico (HCl). La mezcla de estos dos ácidos en relación volumétrica 1:3 es conocida como agua regia, la cual es un medio altamente agresivo, capaz de disolver especies más nobles que el cobre, tales como la plata y el oro. Para poder lograr dicha razón volumétrica, se debe tener en consideración la estequiometría expuesta en la Ecuación (2.23):



2.5.4. Pretratamiento en medio NaCl-Fe(NO₃)₃-H₂SO₄

Si bien, solubilizar la calcopirita es importante, investigaciones han demostrado que, si bien se logran mayores extracciones y cinéticas a una lixiviación en medio sulfato convencional (Torrejón, 2017), la calcopirita vuelve a pasivarse.

Por otro lado, como se ha hecho mención, el ion férrico es un agente oxidante fundamental en el proceso de lixiviación de minerales de cobre sulfurados, permitiendo el actuar de las duplas redox Cu²⁺/Cu⁺ y Fe³⁺/Fe²⁺. Por lo que se propone un nuevo pretratamiento, el cual permitiría solubilizar el mineral, gracias a la acción del agua regia; además, el mineral pretratado tendría una mayor cantidad de ion férrico, el cual significará una mayor cantidad de este ion en el proceso de lixiviación. La idea es que el ion férrico aporte potencial suficiente para poder retrasar la pasivación de la calcopirita, permitiendo porcentajes de extracción mayores.

La utilización de ion férrico en procesos hidrometalúrgicos, dentro de la solución lixivante, es recomendada por diversos autores, existiendo patentes para procesos de generación de nitrato férrico (Chile Patente n° WO 2012/162851, 2012) como también de sulfato férrico (Chile Patente n° WO2017063099, 2017). Esta última indica que las soluciones lixiviantes pueden lograr llegar a potenciales que superan el “potential window” llegando a valores por sobre los 780 mV/ENH.

2.6. Cinética de lixiviación de sulfuros de cobre

Los análisis de cinética representan un punto importante dentro de investigaciones, dado que esta entrega información que resulta vital desde un punto de vista práctico y conceptual, ya que establece las condiciones de operación y permite determinar los mecanismos y etapas controlantes involucradas. Además, posibilita la proyección de la velocidad de extracción de cobre en diversas condiciones de concentración de agentes lixiviantes y oxidantes, temperatura, etc. Un adecuado modelo cinético debe representar de la mejor manera posible el comportamiento del proceso real y debe poseer una expresión matemática simple y fácil de manejar.

El modelo del núcleo sin reaccionar (NSR) considera que la reacción ocurre primero en la superficie externa de la partícula, formándose una zona superficial de reacción, que se mueve hacia el interior del sólido. Una vez que la reacción avanza, existirán dos zonas, la primera formada por una capa porosa de material completamente convertido, la segunda estaría en la zona interna de material, siendo este el material no reaccionado, que se reduce de tamaño a medida que avanza la lixiviación del sólido (Levenspiel, 2004).

Debido a que los minerales de cobre presentan una mineralización relativamente homogénea a través de la ganga es posible aplicar el modelo NSR, considerando las etapas de difusión de reactivos (transporte) a través de la capa reaccionada o ganga, y de reacción (ataque químico) en la superficie del mineral. Como la mena y la ganga contienen distintas especies mineralógicas, lo que conlleva a distintas cinéticas, la etapa limitante durante la lixiviación puede ser la reacción o la difusión al interior de la partícula, o en ciertos casos ambas (Levenspiel, 2004). Las etapas involucradas y esquematizadas en la Figura 2.7 son (Castellan, 1987):

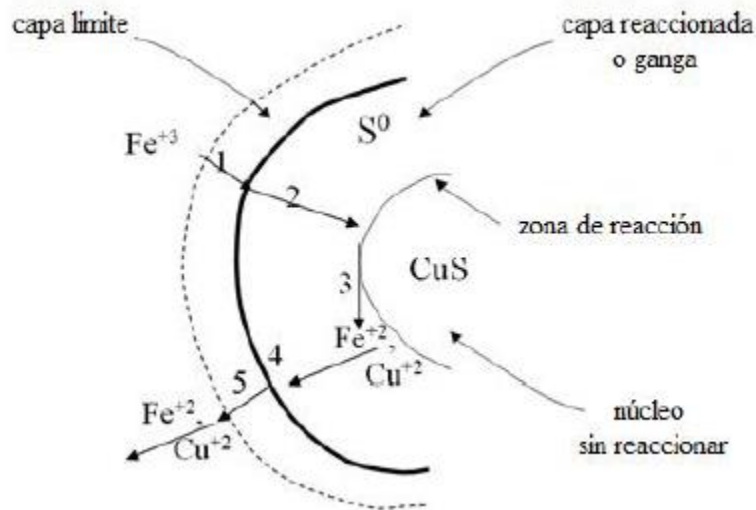


Figura 2.7 Etapas en el mecanismo de lixiviación de una partícula de mineral o concentrado.

- 1) Difusión de los reactivos (agente lixivante) a través de la interfase sólido-líquido.

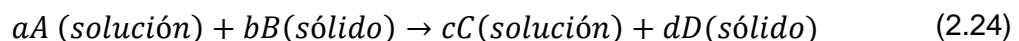
- 2) Difusión de los reactivos sobre la superficie del mineral, hacia la zona de reacción.
- 3) Reacción química entre la superficie del mineral y los reactivos, se forman productos de la reacción.
- 4) Difusión de los productos de la reacción hacia la superficie del sólido.
- 5) Difusión de los productos soluble a través de la interfase sólido-líquido al seno de la solución.

El tiempo que emplean las etapas 1), 2), 4) y 5) es controlado por las velocidades de difusión; mientras que las etapas 3) están controlados por la rapidez de los procesos químicos.

A pesar de la gran cantidad de literatura disponible sobre la cinética de lixiviación en soluciones cúpricas, no existe un acuerdo entre los diversos autores sobre la velocidad de reacción, la energía de activación (E_a) y la dependencia de esta con la concentración del agente lixivante en la solución. Una alta energía de activación, por lo general indica que la velocidad de la reacción es controlada por un mecanismo químico o electroquímico, mientras que una baja energía de activación sugiere un mecanismo de control por difusión. La energía de activación puede variar entre 15-135 kJ mol⁻¹, reportándose incluso energías más altas. El valor de la E_a depende de la temperatura estudiada y del valor de la relación Cu²⁺/Cu⁺ presente en el sistema (Bonan, 1981).

2.6.1. Modelos cinéticos de lixiviación

El proceso de lixiviación se entiende como una reacción heterogénea de sólido-líquido, en donde un mineral está en contacto con un reactivo para así obtener un producto deseado, como se muestra en la Ecuación (2.24):



Para estas reacciones existen diversos modelos que logran representar la disolución de una especie de interés, como por ejemplo el modelo del núcleo sin reaccionar o el modelo de conversión progresiva.

Representar la evolución con respecto al tiempo de una reacción mediante el uso de un modelo dará como resultado una expresión matemática, la cual se le nombra ecuación cinética. Esta no puede diferir en gran medida con respecto a la realidad, sino resultará inútil su uso.

Los parámetros cinéticos relacionados con la lixiviación de la calcopirita suelen ajustarse mejor al modelo del núcleo sin reaccionar. Este modelo es usado en lixiviación en general, como a su vez la disolución de sulfuros. En este se considera que la capa reaccionada contiene tanto el azufre elemental, como sulfuros metálicos deficientes, generando un efecto negativo en la difusión del reactivo (Velásquez-Yévenes, 2010).

2.7. Modelo del núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño constante

2.7.1. Control difusional a través de la película líquida

Este control difusional se produce cuando la difusión por la capa de nernst, es la etapa más lenta del proceso de lixiviación. La fuerza impulsora de la concentración, $C_{AI} - C_{AS}$, se reduce a C_{AI} y es constante en cualquier instante durante la reacción de la partícula. La Figura 2.8 representa la configuración y el perfil de concentración del reactivo en un cierto momento de la lixiviación de una partícula de radio R .

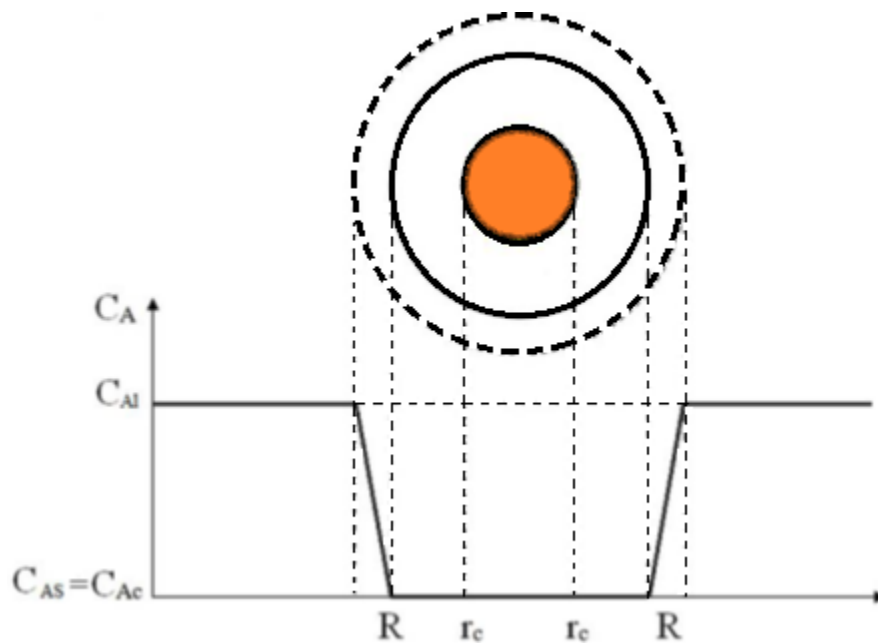


Figura 2.8 Control difusional a través de la película gaseosa (Levenspiel, 2004).

Para modelar este control, se debe considerar las siguientes ecuaciones, trabajando bajo la premisa que la concentración del reactivo en la solución es constante:

$$\frac{t}{\tau_G} = X_b \quad (2.25)$$

$$\tau_G = \frac{\rho_B R}{3bk_l C_{AI}} \quad (2.26)$$

Donde, ρ_B es la densidad molar de la sustancia reaccionante ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$), R es el radio de la partícula (m), b es el coeficiente estequiométrico para la sustancia

reaccionante, k_i es el coeficiente de transferencia de masa para la película líquida ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}$), y la medida de conversión (X_b) en la lixiviación del cobre se calcula de la siguiente forma:

$$X_b = \frac{[Cu^{2+}]_t * V_{total}}{M_{total,Cu}} \quad (2.27)$$

2.7.2. Control difusional a través de la capa reaccionada

La difusión a través de la capa reaccionada como etapa controlante corresponde a la etapa de penetración y difusión del reactante a través de esta hasta la superficie reactiva del sólido. El tiempo que tarda la difusión del agente lixivante a través de esta capa, es mayor al tiempo que necesita el reactivo para difundir a través de la película líquida y mayor al tiempo de la reacción química, lo que significa que la reacción es controlada por esta capa. La Figura 2.9 representa la configuración y el perfil de concentración de un reactivo en un cierto momento de la lixiviación de una partícula de radio R.

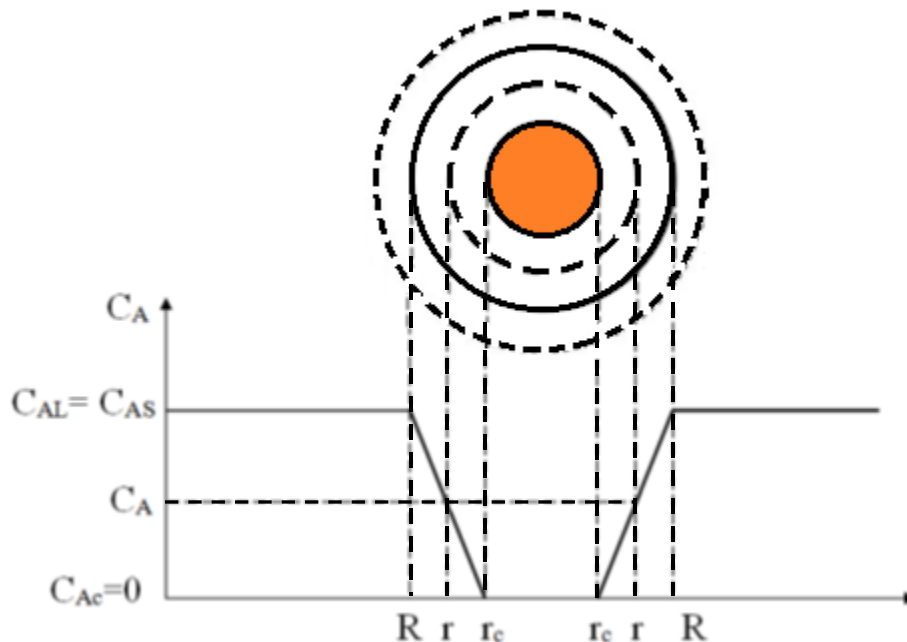


Figura 2.9 Control difusional a través de la capa reaccionada.

Se modela por las siguientes ecuaciones cuando la concentración del reactivo permanece constante en el tiempo:

$$\frac{t}{\tau_D} = 1 - 3(1 - X_b)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_b) \quad (2.28)$$

$$\tau_D = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Al}} \quad (2.29)$$

Donde, ρ_B es la densidad molar de la sustancia reaccionante (molm^{-3}), R es el radio de la partícula (m), b es el coeficiente estequiométrico para la sustancia reaccionante, D_e es el coeficiente de difusión efectiva en estructuras porosas ($\text{m}^2/\text{msólido}\cdot\text{s}$).

2.7.3. Control por reacción química

La reacción química como etapa controlante ocurre cuando el transcurso de la reacción es independiente de la presencia de la capa reaccionada y la cantidad de sustancia reactante es proporcional a la superficie disponible del núcleo sin reaccionar. La Figura 2.10 representa la configuración y el perfil de concentración de un reactivo en la fase líquida y al interior de la partícula para un cierto momento de la lixiviación de una partícula de radio R .

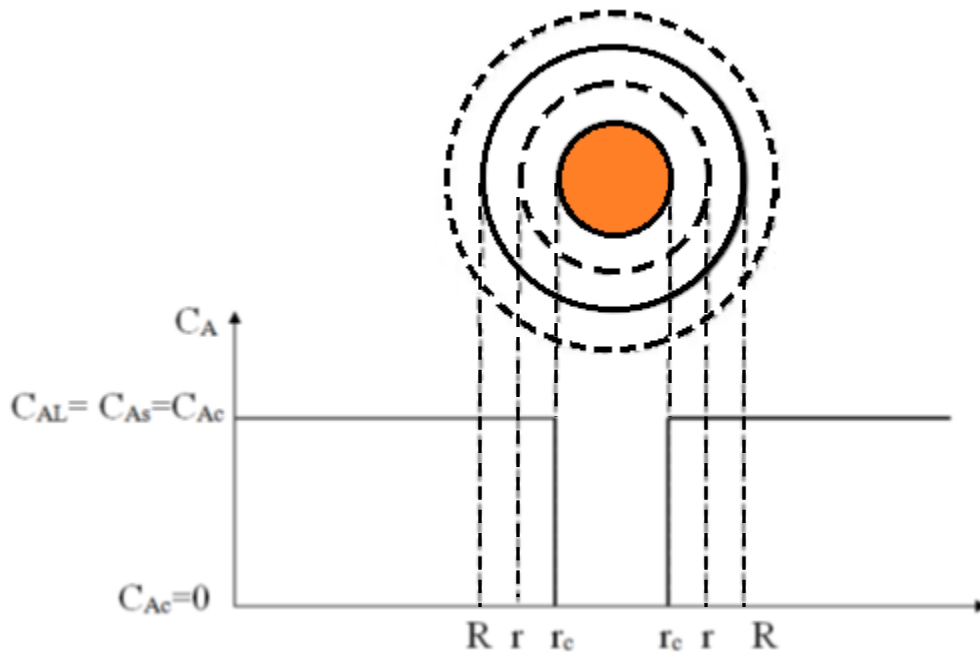


Figura 2.10 Control químico.

Se modela por las siguientes ecuaciones cuando la concentración del reactivo permanece constante en el tiempo:

$$\frac{t}{\tau_R} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \quad (2.30)$$

$$\tau_R = \frac{\rho_B R}{b k_s C_{A1}} \quad (2.31)$$

2.7.4. Control Mixto

En el caso de que ninguna de las tres etapas anteriores controle por si sola las cinéticas de lixiviación, se pueden sumar las ecuaciones (2.28) y (2.30), debido a que actúan en serie y son lineales con respecto a la concentración, de manera que:

$$\tau_{total} = \tau_D + \tau_R \quad (2.32)$$

$$t = \tau_D \left[1 - (1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_B) \right] + \tau_R \left[1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (2.33)$$

2.8. Dependencia de la temperatura según la ley de Arrhenius

Es sabido que la velocidad de reacción varía en función de la concentración tanto de reactivos como productos, sin embargo, otro punto importante en el estudio de la cinética de una reacción química es el efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción. En la ecuación de velocidad el término que se ve afectado por la temperatura es la constante cinética k , ya que esta es independiente de la concentración. La dependencia de la constante cinética con la temperatura se explica por medio de la expresión de Arrhenius en la Ecuación (2.34).

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.34)$$

Donde E_a es la energía de activación, k_0 el factor de colisiones entre moléculas o átomos, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. La energía de activación puede entenderse como la barrera de energía que debe superarse para que una reacción tenga lugar, tanto si se trata de una reacción simple, de una reacción en varias etapas, como de una reacción controlada por difusión (Levenspiel, 2004).

CAPITULO 3. METODOLOGÍA Y DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

3.1. Materiales y reactivos

3.1.1. Muestra de cabeza

El trabajo experimental se realizará con un mineral proveniente de CODELCO división Chuquicamata con un contenido de 0,12% Cu y 1,12% Fe, acorde al análisis proporcionado por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA). Su composición mineralógica obtenida mediante análisis por Difracción de rayos-X (DRX) se encuentra detallado en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Caracterización mineralógica mineral de cabeza.

Fase Mineral	Fórmula Química	Composición %w/w
Oxido de Silicio	SiO ₂	64,16
Oxido de Calcio	CaO	13,56
Sulfito de Calcio	CaSO ₃	2,25
Silicato de Calcio	Ca ₃ (Si ₃ O ₉)	3,95
Sulfuro	S	11,54
Calcopirita	CuFeS ₂	0,52
Rankinita	Ca ₃ Si ₂ O ₇	2,43
Fayalita	(Fe ²⁺) ₂ SiO ₄	0,81
Silicato de Calcio	Ca ₂ SiO ₄	0,78

3.1.2. Reactivos

Para la metodología experimental y análisis, se utilizaron los reactivos señalados en la Tabla 3.2. Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada y reactivos de grado analítico.

Tabla 3.2 Especificaciones de reactivos

Reactivo	Fórmula	Concentración, pureza
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	95-98%
Cloruro de sodio	NaCl	98%
Nitrato de sodio	NaNO ₃	98%
Nitrato férrico nonahidratado	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	98-100%
Ácido clorhídrico	HCl	37%
Ácido nítrico	HNO ₃	12%
Perclorato de potasio	KClO ₄	-
Nitrato de plata	AgNO ₃	0,1 N
Sulfato de cobre pentahidratado	CuSO ₄ .5H ₂ O	98%
Sulfato ferroso heptahidratado	FeSO ₄ .7H ₂ O	98%

3.2. Metodología experimental

Los experimentos realizados fueron definidos gracias a la técnica experimental de Extracción Máxima de Especies por Lixiviantes Agresivos, conocido como test EMELA®, la cual ha sido desarrollada por el departamento de ingeniería metalúrgica y de materiales de la Universidad Técnica Federico Santa María.

Esta técnica consta de dos etapas, pero para efectos de esta investigación se agregarán dos etapas más:

- 1) Condiciones favorables de adición de reactivos en pretratamiento químico y lixiviación: para esta etapa se fijará el tiempo de reposo del mineral mientras se varían las dosificaciones de reactivos en el pretratamiento y en la solución lixivante. Aquella combinación de variables que resulte con un porcentaje de extracción mayor es utilizada como condición inicial para la segunda etapa. Las condiciones para cada experimento se presentan en la tabla X.
- 2) Condiciones favorables de tiempo de reposo del pretratamiento: en esta etapa se fijan las condiciones de la primera etapa y se aumenta la cantidad de días de reposo del mineral pretratado. Este mineral luego será lixiviado bajo condiciones ya encontradas; aquella que entregue el mayor porcentaje de extracción será considerada la condición a utilizar en la siguiente etapa.
- 3) Adición de NaNO_3 al pretratamiento químico: Los reactivos a utilizar en el pretratamiento durante las dos primeras etapas son ácido sulfúrico y cloruro de sodio; lo que se busca con esta modificación es agregar un tercer reactivo, nitrato de sodio, con el cual se busca generar agua regia, esperando una mayor solubilización de los minerales de interés de la muestra. Para esto se tomará como base las ecuaciones (3.1; (3.2 y (3.3. Aquella razón de volúmenes que logre un mayor porcentaje de extracción es la que será considerada para la última fase.
- 4) Reemplazo de NaNO_3 por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en el pretratamiento químico: en esta fase se busca intercambiar el nitrato de sodio por nitrato férrico, de tal manera que se logre generar (idealmente) la misma razón volumétrica de ácidos clorhídrico y nítrico favorable de la fase 3.

3.2.1. Condición favorable de adición de reactivos en pretratamiento químico y lixiviación

3.2.1.1. Pretratamiento químico en medio NaCl-H₂SO₄

Las condiciones por analizar en el pretratamiento están a base del 20, 50, 80 y 100% del consumo de ácido estándar del mineral como se muestra en la Tabla 3.3, para poder evaluar la agresividad del medio en la solubilización de las especies refractarias. Considerando estos porcentajes de consumo de ácido, se obtiene la adición de cloruro de sodio mediante estequiometría de la Ecuación (2.22), considerando el 70% del valor obtenido.

Tabla 3.3 Condiciones de pretratamiento químico.

					Unidad
Consumo de ácido	20	50	80	100 (*)	%
NaCl	Estequiométrico				g
pH solución humectante	1	1	1	1	-
Tiempo de reposo	7	7	7	7	Días

(*) Se realizaron experimentos con y sin adición de NaCl.

Como el mineral quedará reposando, existirá una pérdida de masa por evaporación, entonces, para mantener la condición de humedad del sistema, se adiciona agua desionizada a pH 1 hasta completar la masa total del mineral pretratado.

El mineral luego de ser atacado se le fijará un porcentaje de humedad, que corresponde a una fracción de la humedad de impregnación. Para ello se realizaron pruebas, donde se adicionó agua desionizada hasta el punto donde se pudiera generar glómeros. De tal manera se fijó como parámetro utilizar el 50% de la humedad de impregnación del mineral.

La secuencia de adición de reactivos y homogeneización fue de la siguiente manera:

- 1) Se dispone de la masa de mineral sobre el paño de roleo, a este se le adiciona el cloruro de sodio, de acuerdo con el 70% de la estequiometría de la reacción, considerando los distintos porcentajes de consumo de ácido estándar. Luego la mezcla se homogeneiza para asegurar el mayor contacto posible entre ambos.
- 2) Se adiciona ácido sulfúrico con la ayuda de una pipeta graduada, ir homogeneizando constantemente para disminuir las pérdidas de gases generados al entrar en contacto la sal con el ácido.
- 3) Agregar el volumen de agua a la mezcla, para poder fijar los ácidos y además poder formar los glómeros.
- 4) Vaciar el mineral pretratado a un contenedor, masar y tapar con el paño de roleo, para mantener los gases formados dentro del contenedor.

3.2.1.2. Lixiviación y lavado

Cada pretratamiento, al cabo de su tiempo de reposo, fue llevado a una lixiviación y un lavado, destinando 100 y 50 gramos del mineral pretratado. Las condiciones de lixiviación son variables, mientras que las de lavado son fijas, como se puede ver en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Condiciones experimentales de lixiviación y lavado.

					Unidad
Lixiviación	Cl ⁻	0	35	70	g/L
	pH		1		-
	Cp		25		%
	Tiempo		3		horas
Lavado	Cl ⁻		20		g/L
	pH		1		-
	Cp		25		%
	Tiempo		1		horas

El objetivo de este lavado es poder determinar si el pretratamiento químico fue efectivo, logrando disolver las especies solubilizadas esperadas dentro del proceso.

En ambos casos el procedimiento es idéntico, se contacta una determinada masa de mineral pretratado con solución lixivante (refino con concentraciones iniciales indicadas en la Tabla 3.5), la mezcla debe tener un porcentaje de sólidos (Cp) igual al 25%. Esta mezcla es sometida a agitación mecánica, a una velocidad de giro tal que el mineral esté en su totalidad girando, para este estudio se llegó a una velocidad de 370 rpm. La solución lixivante debe mantenerse a la condición de pH 1, para lo cual se utiliza ácido sulfúrico concentrado, si el pH sube, o hidróxido de

sodio, si el pH baja de la condición dada. Adicionalmente a la medición y regulación de pH, se realiza mediciones de potencial (Eh) mediante un electrodo de referencia.

Tabla 3.5 Concentración inicial de especies de interés en refino.

	Ion	Concentración	Unidad
Refino	Cu ²⁺	0,2	g/L
	Fe ²⁺	1,5	g/L

Se realizó tomas de muestras de la solución lixivante, a tiempos determinados, para graficar la evolución del porcentaje de extracción de las especies de interés. La toma de muestra se especifica en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Toma de muestras en lixiviación

Toma de muestras				Unidad
1	2	3	4	horas

Finalizado el lavado y lixiviación se realiza un filtrado en vacío, con el fin de obtener un sólido de baja humedad y un PLS libre de partículas finas.

Cabe mencionar que los experimentos de condiciones intermedias, en este caso consumo de ácido estándar 50% y 80%, fueron realizadas en duplicado.

Todas las muestras tomadas son filtradas a través de papel filtro de mediana porosidad, luego diluidas para finalmente ser analizadas mediante espectrometría de absorción atómica para obtener concentración de cobre y hierro en solución, además se realiza análisis de cloruros a la muestra inicial y al PLS obtenido. Los ripsos obtenidos se les realiza digestión ácida para poder realizar balances de masas.

3.2.2. Evaluación del tiempo de reposo del pretratamiento químico

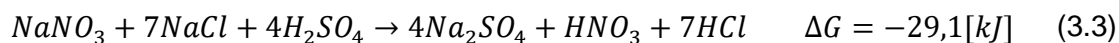
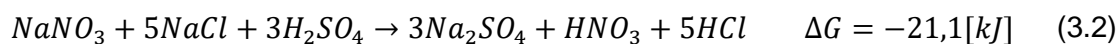
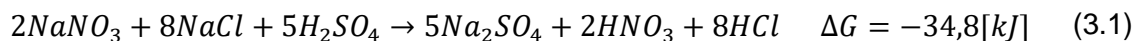
Las condiciones favorables obtenidas en la primera etapa se lograron considerando un tiempo de reposo de 7 días, por lo que ahora deben ser evaluadas a 14 y 21 días de reposo. Para esto se realizan pretratamientos y se dejan reposar por dicho tiempo. Finalizado el reposo se realiza lixiviación y lavado de la misma manera que en el punto anterior, considerando las condiciones favorables de ion cloruro en la solución lixivante.

En esta etapa, cada uno de los experimentos fue realizado en duplicado para analizar reproducibilidad y precisión de este.

La toma de muestras se realizó según la Tabla 3.6. Todas las muestras y PLS obtenido fueron diluidas para ser analizadas por espectroscopía de absorción atómica y sometidas a medición de cloruros, mediante titulación potenciométrica. Los ripsos obtenidos se les realiza digestión ácida para poder realizar balances de masas.

3.2.3. Adición de nitrato de sodio al pretratamiento químico

Lo que se busca la adicionar nitrato de sodio al pretratamiento es generar ácido nítrico, el cual, junto al ácido clorhídrico, proveniente del cloruro de sodio, formarán agua regia en razón volumétrica 3:1 (ácido clorhídrico es a ácido nítrico). En base a esto se analizarán tres condiciones, las cuales se diferencian en las razones de ácidos formados; las razones a analizar son 3:1; 4:1 y 5:1 (ácido clorhídrico es a ácido nítrico). Esto permitirá analizar si la generación de ácido nítrico aporta a la solubilización de las especies. Para lograr obtener estas razones se trabajará según las ecuaciones siguientes:



Se debe tomar en cuenta que las razones molares no corresponden a las razones volumétricas debido a la diferencia existente en las densidades.

La adición de nitrato de sodio se realiza, al igual que la de cloruro de sodio, considerando el 70% del valor estequiométrico.

Nuevamente, estos pretratamientos son dejados reposar de acuerdo con el tiempo favorable obtenido en la etapa anterior. Se realizan lavado y lixiviación (con iguales condiciones a las de la etapa 2) y se discrimina la mejor condición según la extracción máxima obtenida. La toma de muestras para esta etapa se detalla en la Tabla 3.7:

Tabla 3.7 Toma de muestras para lixiviación en etapa tres.

Muestras			Unidad
1	2	3	horas

El lavado sigue siendo de una hora, teniendo el mismo objetivo. El tiempo de lixiviación fue reducido a tres horas dado que esta no presenta mayor evolución después de dicho tiempo.

En esta etapa, cada uno de los experimentos fue realizado en duplicado para analizar reproducibilidad y precisión de este.

Las muestras y PLS son diluidas para ser analizadas por espectroscopia de absorción atómica para determinar extracciones de cobre y hierro, además se realizó medición de cloruros. Los ripsios obtenidos se les realiza digestión ácida para determinar el cobre remanente y con ello poder realizar balances de masas.

3.2.3.1. Pretratamiento químico a rípios

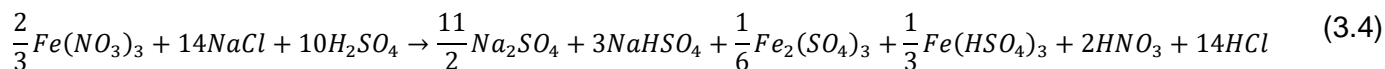
Adicionalmente a esta etapa se realizó un pretratamiento químico a los rípios provenientes de lixiviación, considerando la condición favorable de aquellas analizadas previamente. Este nuevo pretratamiento químico tiene por objeto analizar la posibilidad de volver a solubilizar una muestra que ya se encuentra pasivada. Para ello se realiza el pretratamiento inmediatamente después de la filtración al vacío considerando adición de reactivos idéntica a las realizadas en el pretratamiento del mineral. El reposo de este pretratamiento depende, de igual manera, de los resultados obtenidos en la etapa dos.

Luego del periodo de reposo, la muestra es llevada a un proceso de lavado para poder analizar si efectivamente hubo solubilización de minerales. Las muestras y PLS obtenidas en este proceso son filtradas y diluidas para poder ser analizadas bajo espectroscopía de absorción atómica, además, se realiza medición de cloruros a la solución de lavado y a la muestra final. Los rípios obtenidos se les realiza digestión ácida.

3.2.4. Reemplazo del nitrato de sodio por nitrato férrico

Considerando la relación favorable de volúmenes de ácidos generados en la etapa tres, se reemplaza el reactivo nitrato de sodio por nitrato férrico, lo que no significa que se adicione la misma masa de reactivo, dado que el aporte de nitratos es tres veces mayor en el nitrato férrico que en el nitrato de sodio.

La reacción a seguir para esta etapa se muestra en la Ecuación ((3.4). Se puede notar la presencia de especies no consideradas en las ecuaciones anteriores, esto se debe, principalmente, a la imposibilidad de balancear la reacción de tal forma que se generara las cantidades de ácido necesarias para lograr la razón de ácidos nítrico y clorhídrico favorable. Además, es posible encontrar estas especies, dada la baja ley del mineral, lo que implica una menor cantidad de calor generado dada la reacción del ácido sulfúrico concentrado y los minerales sulfurados existentes.



La adición de nitrato férrico se realiza del mismo modo detallado en la etapa tres.

Las muestras y PLS son diluidas para ser analizadas por espectroscopia de absorción atómica para determinar extracciones de cobre y hierro, además se realizó medición de cloruros. Los rípios obtenidos se les realiza digestión ácida.

3.2.4.1. Pretratamiento químico a rípios

Al igual que en la etapa tres, se realiza adicionalmente un pretratamiento químico a los rípios obtenidos desde la lixiviación. Los resultados obtenidos servirán para compararlos frente a los obtenidos en la etapa anterior.

El procedimiento es, al igual que en la etapa tres, realizar un pretratamiento químico a los rípios recién filtrados. Estos nuevos pretratamientos reposarán según los resultados obtenidos en la etapa dos.

Las muestras obtenidas y PLS son diluidas para ser analizadas por espectroscopia de absorción atómica para determinar extracciones de cobre y hierro, además se realizó medición de cloruros a la solución de lavado y a la muestra final. Los rípios obtenidos se les realiza digestión ácida.

3.2.5. Determinación de constantes cinéticas y energía de activación

Una vez terminadas las cuatro etapas descritas se procede a obtener los parámetros cinéticos que rigen la lixiviación de este nuevo pretratamiento. Para ello se realizaron pretratamientos idénticos al de la etapa cuatro. Estos luego serán llevados a lixiviación a temperatura controlada. Las condiciones y toma de muestras de las lixivaciones se especifican en la

Tabla 3.8 y

				Unidad
	Temperatura	25	35	°C
Lixiviación	pH	1		-
	Cp	25		%
	Tiempo	3		horas

Tabla 3.9:

Tabla 3.8 Condiciones de experimentos obtención de energía de activación.

				Unidad
Lixiviación	Temperatura	25	35	°C
	pH	1		-
	Cp	25		%
	Tiempo	3		horas

Tabla 3.9 Toma de muestras en lixiviación para energía de activación

Muestras						Unidad
10	20	30	60	120	180	Minutos

Cada experimento fue realizado en duplicado para analizar reproducibilidad y precisión de este.

Las muestras y PLS son diluidas para ser analizadas por espectroscopia de absorción atómica para determinar extracciones de cobre y hierro, además se realizó medición de cloruros. Los ripsos obtenidos se les realiza digestión ácida.

3.3. Equipamiento y técnicas instrumentales

3.3.1. Equipamiento

Para la aplicación del pretratamiento fueron necesarios instrumentos de laboratorio pertinentes para lograr una correcta dosificación de los reactivos, además de un paño de roleo para homogenizar la mezcla.

Para el proceso de lixiviación se utilizó como reactor un vaso de precipitado de vidrio borado de 600 mL, con agitación mecánica continua de 370 rpm mediante el uso de una hélice de teflón, cuyo diámetro de aspa de 5 cm. En la parte superior del reactor se insertaron debidamente, los electrodos de pH y potencial redox. Este último, correspondió a un electrodo de referencia Sentix ORP 900. Este, al ser un electrodo de plata, su medición debe ser corregida a escala respecto al potencial normal de hidrógeno (ENH), el cual se encuentra en el Anexo II. Para los experimentos realizados a temperaturas de 25 y 35 °C se utilizó además un baño termoestabilizado para el control de la temperatura.

3.3.2. Análisis potenciométrico para la determinación de cloruros

La técnica de medición potenciométrica ayuda a obtener información acerca de la composición de una solución mediante la determinación del potencial que se genera entre dos electrodos en función del volumen de un valorante. Las valoraciones potenciométricas aportan datos más fiables que los obtenidos en las valoraciones que usan indicadores químicos, además de ser especialmente útiles para disoluciones coloreadas o turbias y para detectar la presencia de especies insospechadas.

Para obtener mediciones analíticas válidas en potenciometría, uno de los electrodos deberá ser de potencial constante y que no sufra cambios entre uno y otro experimento. El electrodo que cumple esta condición se conoce como electrodo de referencia (en este caso, electrodo de calomelano). Debido a la estabilidad del electrodo de referencia, cualquier cambio en el potencial del sistema se deberá a la contribución del otro electrodo, llamado electrodo indicador (en este caso, electrodo de plata) (Calvo, 2011).

En una valoración potenciométrica se valora una muestra con una solución de concentración conocida de agente valorante, que en el caso de la determinación de cloruros es el nitrato de plata (AgNO_3) y se realiza un seguimiento del potencial entre el electrodo indicador y el electrodo de referencia en función del volumen agregado del agente valorante. El punto final de la valoración se observa cuando se produce un cambio brusco en el valor de ese potencial. Otros procedimientos utilizados para determinar el punto final de una valoración potenciométrica son el de las tangentes y el de la primera derivada.

El equipamiento para la determinación potenciométrica de cloruros se aprecia en la Figura 3.1.

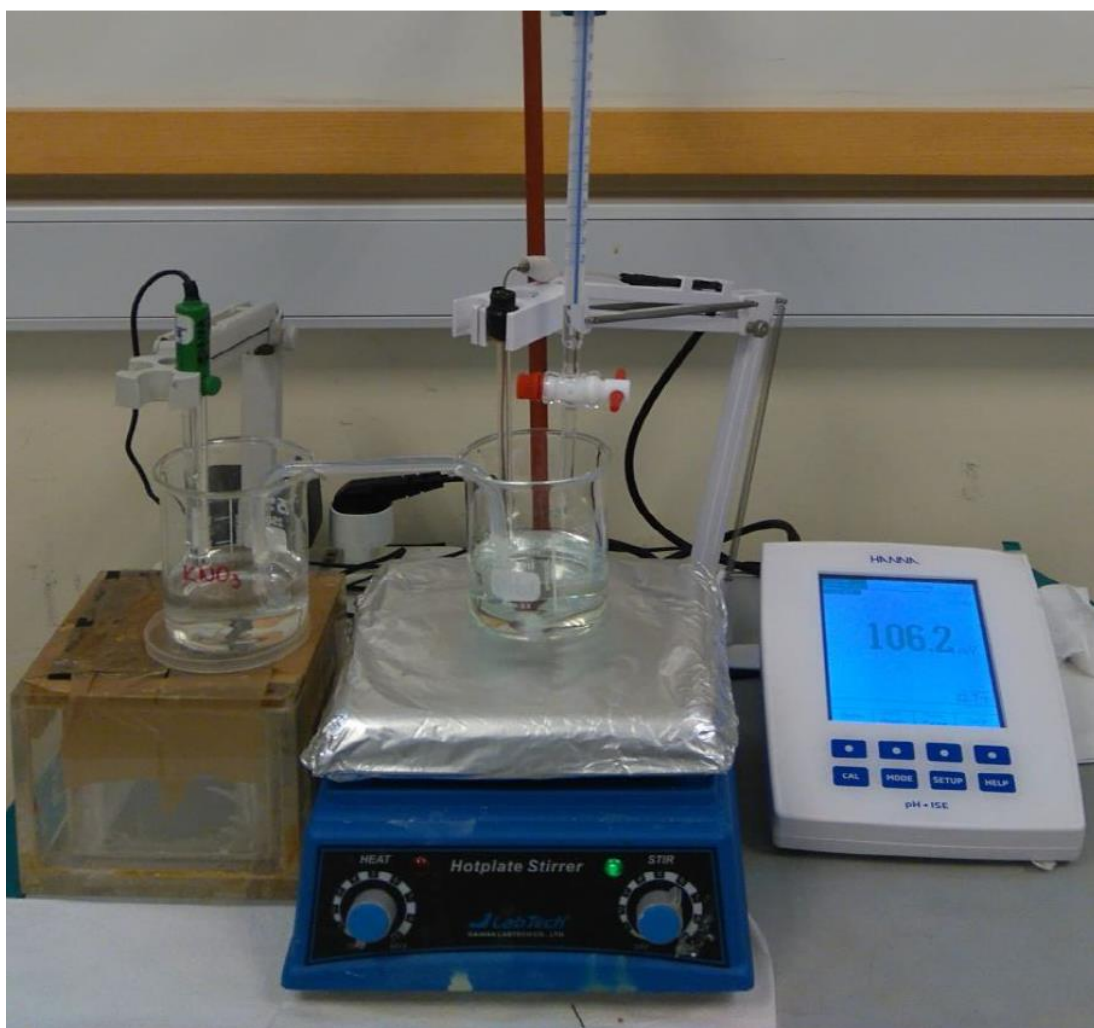


Figura 3.1 Equipamiento para la determinación potenciométrica de cloruros.

3.3.3. Análisis mediante técnicas instrumentales

3.3.3.1. Espectroscopía de absorción atómica

La EAA con llama es, en la actualidad, el método más empleado para la determinación de metales en una amplia variedad de matrices. En esta técnica, la muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador, donde esta se desintegra y forma pequeñas gotas de líquido. Estas gotas son conducidas a una llama de flujo laminar. La llama tiene como función generar átomos en su estado fundamental, de los elementos presentes en la muestra. Temperaturas en el rango de 1500–3000 °C son suficientes para producir la atomización de un gran número de elementos, los que absorberán parte de la radiación proveniente de la fuente luminosa, generando fotones con energía igual a la diferencia entre la energía de la radiación emitida, y la radiación absorbida.

La llama aire/acetileno es la más empleada, debido a que ofrece para muchos elementos un ambiente y temperatura suficientes para la atomización. Los átomos generados absorben cualitativamente la radiación emitida por una lámpara de cátodo hueco y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración. La señal de la lámpara una vez que atraviesa por la llama, llega a un monocromador, que tiene como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan la línea 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.

En espectroscopía de absorción atómica la concentración de un elemento en una muestra se determina por comparación de la absorbancia de la solución muestra con la absorbancia de soluciones estándar de concentración conocida. Si cualquier constituyente de la muestra altera uno o más pasos en el proceso de formación de átomos en su estado fundamental en la llama, llevará a un error en la medición de la concentración.

Cuando la absorbancia de soluciones estándar, y de concentración conocida del elemento a determinar, se grafica versus la concentración, se obtiene una curva de calibración. La curva obtenida presenta un comportamiento lineal a bajas

concentraciones, y la concentración de la muestra puede ser determinada por interpolación de su absorbancia en la curva de calibración.

El equipo utilizado en los análisis de esta investigación corresponde a la marca PerkinElmer modelo PinAAcle 900F, presente en la Figura 3.2.

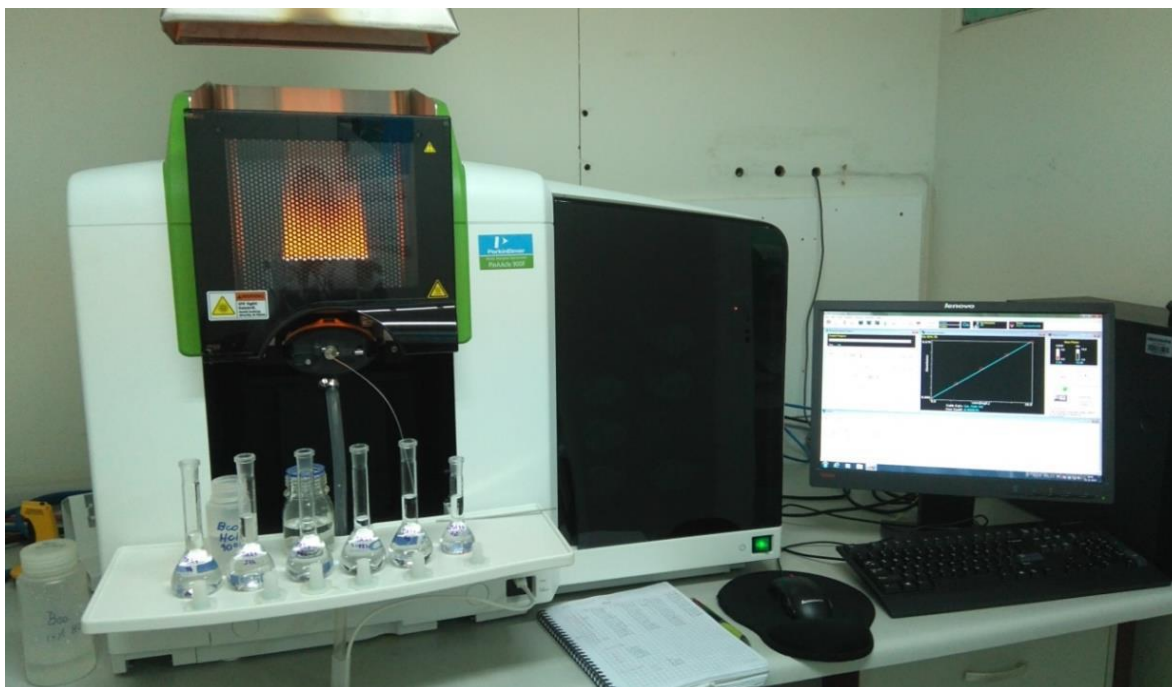


Figura 3.2 Espectroscopio de absorción atómica PerkinElmer modelo PinAAcle 900F.

3.3.3.2. Difracción de Rayos-X (DRX)

La Difracción de Rayos X es una técnica analítica ampliamente utilizada, para identificar cualitativa y cuantitativamente las diversas fases cristalinas presentes en la estructura interna de una muestra pulverizada, basándose en el hecho de que cada compuesto cristalino presenta un diagrama de difracción único y característico. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra a estudiar. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa, dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg (Curia, 2010).

La identificación de las especies a partir de su diagrama de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de líneas y en sus intensidades relativas. La cristalinidad de la muestra se puede estudiar gracias a las posiciones, intensidades (estructura cristalina) y formas de los picos (estado físico del material), debido a que la anchura del pico a la altura media disminuye al aumentar la cristalinidad (al aumentar el tamaño de cristal). Las intensidades de las líneas dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos y las concentraciones relativas de los distintos planos.

Para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de la ICDD (International Center for Diffraction Data). En estas fichas se encuentran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, así como otras características del material (composición, color, punto de fusión, clasificación mineralógica, densidad) y las condiciones en que se hizo la difracción (Gázquez, 2011).

El equipo utilizado en los análisis de esta investigación corresponde a la marca Bruker, modelo D8 Advance (ver Figura 3.3).



Figura 3.3 Difractómetro Bruker D8 Advance

3.3.3.3. Espectroscopía Electrónica de Barrido

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 electromagnéticas 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.

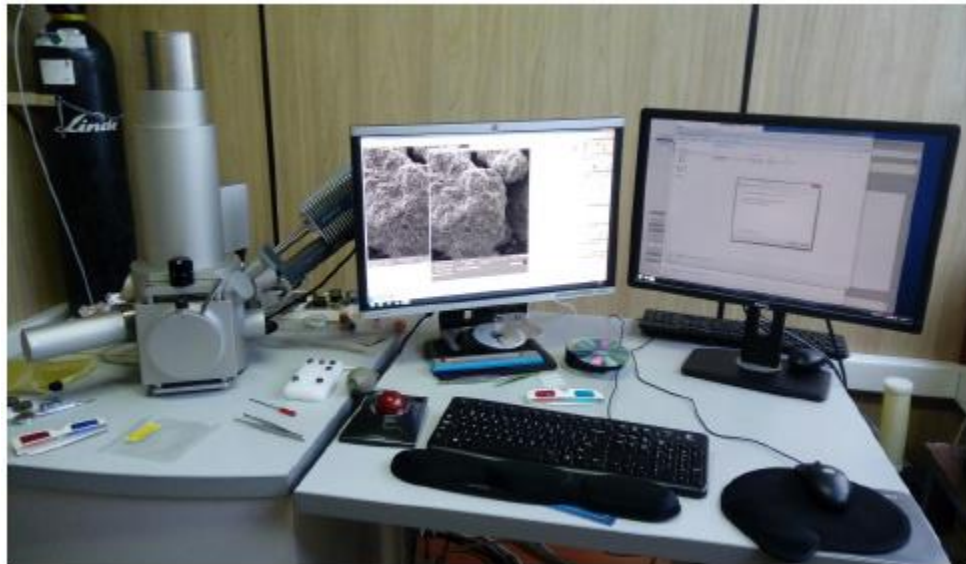


Figura 3.4 Equipo SEM TESCAN Vega con sistema EDS Bruker modelo Quantax serie 400.

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 400^a.

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización del mineral

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

4.1.1. Ley de cobre y hierro

La ley de cobre y hierro total fue realizada mediante el protocolo descrito en el Anexo I.1, mientras que la ley de cobre y hierro soluble fue realizada mediante el protocolo presentado en el Anexo I.3. Ambos documentos pertenecen a procedimientos estándar utilizados en el laboratorio de procesos acuosos (LPA) del departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales de la Universidad Técnica Federico Santa María. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1 Ley de especies total y soluble, % en peso.

Cobre total	0,12%
Hierro total	1,12%
Cobre soluble	0,02%
Hierro soluble	0,71%

4.1.2. Consumo de ácido estándar

El consumo de ácido fue determinado de acuerdo con el protocolo descrito en el Anexo I.6. El resultado de este experimento se muestra en la Tabla 4.2:

Tabla 4.2 Resultados consumo de ácido.

Consumo de ácido estándar	23,9 kg de ácido/ton de mineral
---------------------------	---------------------------------

Este valor de consumo de ácido se atribuye a la existencia de ciertos minerales calcáreos, los cuales son conocidos por reaccionar con el ácido.

4.1.3. Humedad natural y de impregnación

Los procedimientos para la obtención de estas características se presentan en el Anexo I.5 y I.4 para la humedad natural y de impregnación respectivamente. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.3:

Tabla 4.3 Resultados de humedad natural y de impregnación, % en peso.

Humedad natural	0,7%
Humedad de impregnación	27,4%

4.1.4. Densidad aparente y absoluta

Los procedimientos realizados para la densidad aparente y absoluta se presentan en el Anexo I.8 y Anexo I.9 respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.4:

Tabla 4.4 Resultados de densidad aparente y absoluta.

Densidad aparente	1,6	g/cm ³
Densidad absoluta	2,4	g/cm ³

4.2. Determinación de condiciones favorables de adición de reactivos en pretratamiento químico y solución lixiviante

A continuación, se presentan los resultados obtenidos y correspondiente análisis de los experimentos realizados para cada una de las fases expuestas anteriormente.

4.2.1. Efecto de la adición de $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$ en el pretratamiento químico y Cl^- en solución lixiviante

Antes de comenzar el test EMELA®, se decide realizar experimentos que permitan realizar los pretratamientos químicos de manera correcta, para esto en la Figura 4.1 se puede apreciar el efecto existente del oxígeno al momento de realizar el pretratamiento. Se puede apreciar que el pretratamiento químico al estar en reposo sellado, se logra un porcentaje de extracción de un 13% en el lavado, a diferencia de su homólogo que se dejó reposar tapado, no sellado, donde se logra extraer alrededor de un 20%. Cabe mencionar que esta “tapa”, es el paño de rolleo que se mantiene sobre el recipiente, de tal manera que los gases generados durante el pretratamiento químico no se fuguen con facilidad.

Este comportamiento puede ser explicado por el hecho de que el oxígeno es vital dentro de la química del pretratamiento, inhibiendo la formación del precipitado cloruro cuproso (CuCl).

También cabe mencionar que el pretratamiento que fue sellado presentaba una menor pérdida de masa, por lo que el efecto del agua acidificada de lavado fue menor, significando un mayor gasto sobre un recurso escaso, sin un beneficio acorde a dicho gasto.

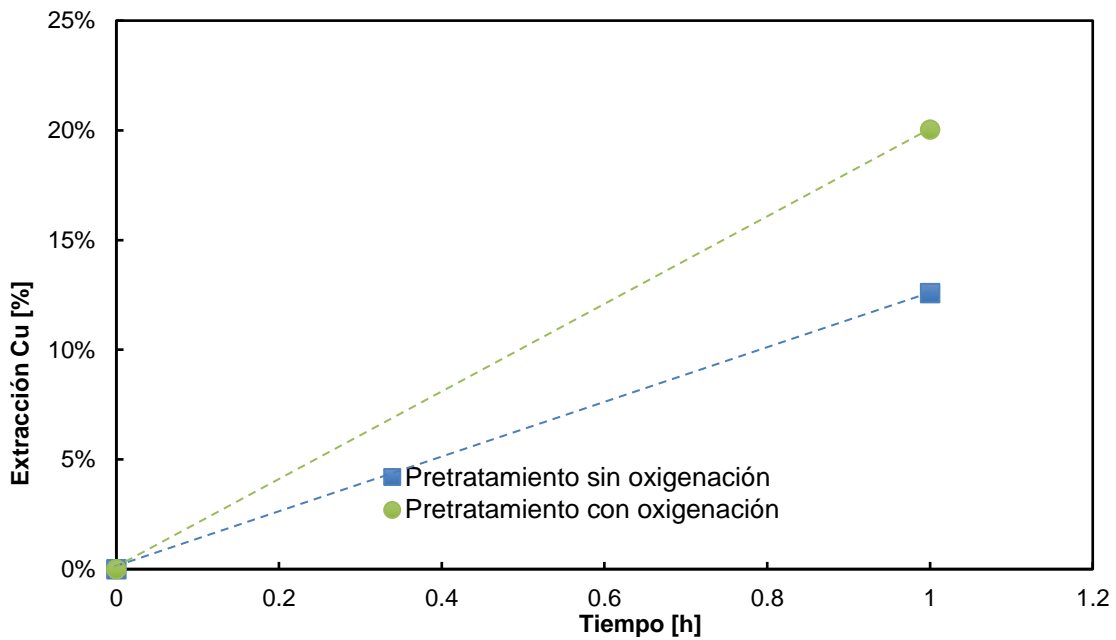


Figura 4.1 Resultados del lavado de pretratamientos considerando el 80% del consumo de ácido estándar, 14 días de reposo y 20 g/L de Cl^- , con y sin oxigenación en el reposo.

Según lo expuesto en la

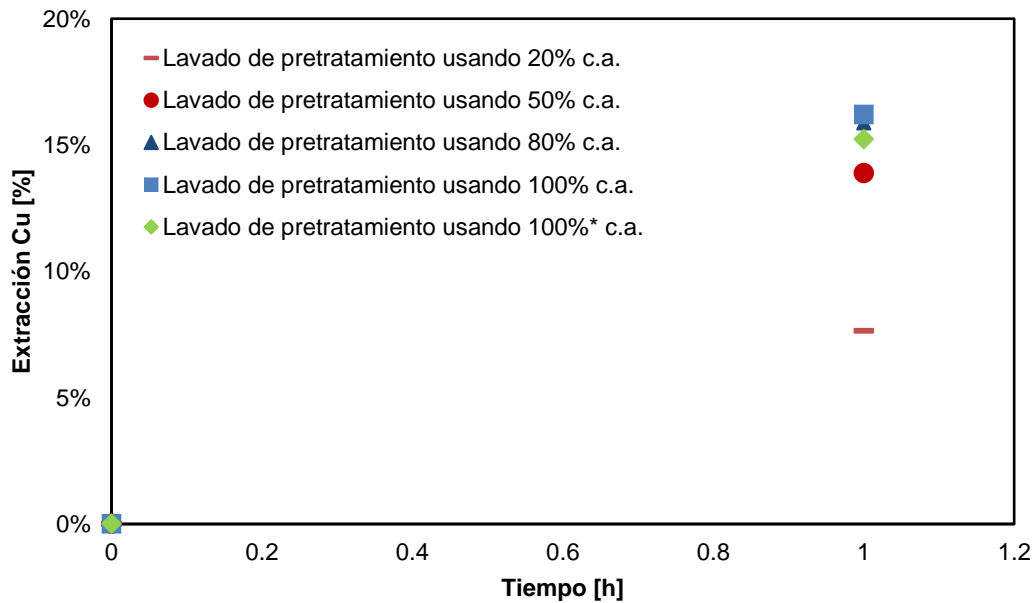


Figura 4.2 para el pretratamiento de 20% del consumo de ácido estándar se obtiene una extracción del 7,6%, mientras que para un 50% del consumo de ácido se

obtiene una extracción del 14% aproximadamente, mientras que para el pretratamiento del 100% del consumo de ácido sin adición de cloruro de sodio se logró un 15% de extracción, finalmente para los pretratamientos de 80 y 100% del consumo de ácido con adición de sal se obtiene un 16% de extracción, demostrando la nula variación existente entre estos dos experimentos.

Se puede ver que los resultados obtenidos en los lavados son siempre menores a los obtenidos en lixiviación, sabiendo que la solución de lavado contiene 20 g/L de ion cloruro, aportando información del efecto que tiene este ion en la lixiviación. Cabe destacar que, a su vez, la solución de lavado no contiene ni ion cúprico ni ion ferroso, por lo que las duplas $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ no llegan a ser relevantes en este proceso, dejando entrever que lo único que logra entrar en solución es el cobre solubilizado dado el proceso de degradación propiciado por el pretratamiento químico del mineral.

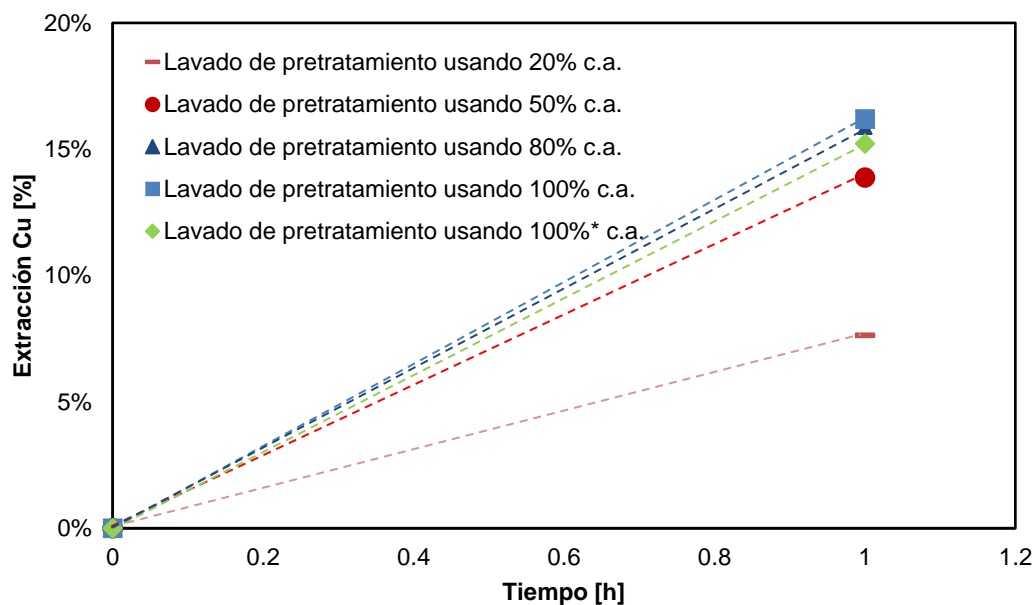


Figura 4.2 Lavado de pretratamientos a siete días de reposo, con 20 g/L de Cl^- en la solución de lavado.

(*) Pretratamiento realizado sin adición de NaCl.

Como se puede apreciar en la Figura 4.3, el efecto del pretratamiento (con siete días de reposo) aumenta a medida que se adiciona una mayor cantidad de ácido al pretratamiento, y por ende una mayor cantidad de cloruro de sodio, por ejemplo, la extracción de cobre considerando un 20% del consumo de ácido en el pretratamiento llega al 15%, valor que coincide con el obtenido en la lixiviación sin pretratamiento. En cambio, consumos de ácido 50% y 80%, los porcentajes de extracción rondan el 17%. El mayor porcentaje de extracción obtenido se presenta al 100% de consumo de ácido con adición de cloruro de sodio, llegando a un 20% de extracción de cobre. No debe dejar de ser considerada el experimento realizado a 100% de consumo de ácido sin adición de sal, el cual muestra un porcentaje de extracción de cobre del 17% aproximadamente, coincidiendo con los experimentos a 50 y 80% del consumo de ácido estándar, mostrando el efecto que tiene el ácido sulfúrico sobre el mineral de cobre. Los resultados se pueden agrupar de esta manera dado que los porcentajes de error fluctúan entre 0,6 y 1.0%. Se destaca además que las extracciones máximas se obtienen dentro de las dos primeras horas de lixiviación.

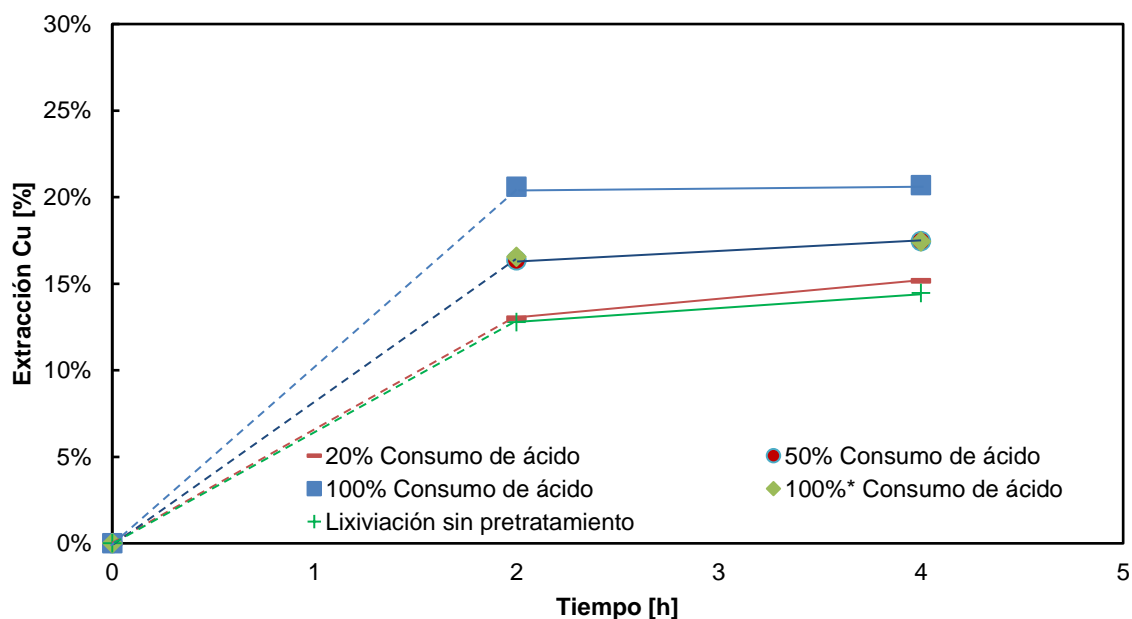


Figura 4.3 Resultados lixiviación de mineral pretratado, 0 g/L Cl⁻ en solución lixiviante.

(*) Pretratamiento realizado sin adición de NaCl.

Según lo mostrado en la Figura 4.4, se puede apreciar que el contenido de cloruros en la solución lixivante aportó positivamente en la extracción de cobre para todos los pretratamientos, llegando a extracciones máximas alrededor de las dos primeras horas de lixiviación; para un 20% de consumo de ácido se obtiene un 18% de extracción de cobre, nuevamente los experimentos de 50% del consumo de ácido y 100% del consumo de ácido (sin adición de cloruro de sodio en el pretratamiento) coinciden, esta vez al 20% de extracción de cobre, mientras que los experimentos de 80 y 100% del consumo de ácido (con adición de cloruro de sodio en el pretratamiento) llegan al 22% de extracción. De igual manera estos resultados se pueden agrupar de esta manera dado que los errores fluctúan entre 0,5 y 1,0%.

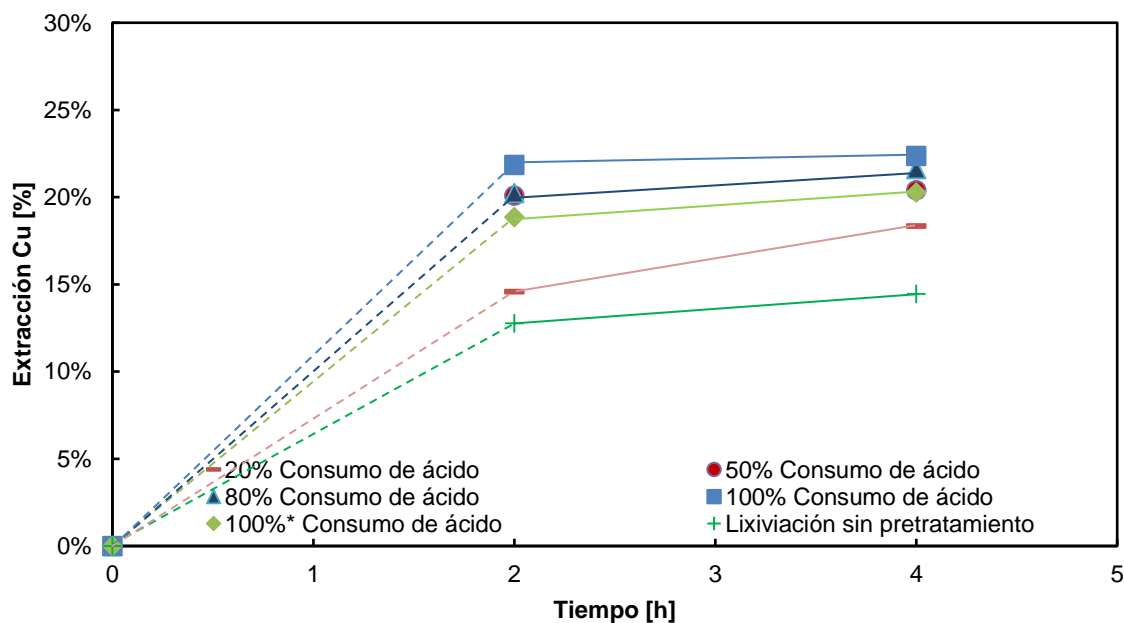


Figura 4.4 Resultados lixiviación de mineral pretratado, 35 g/L Cl⁻ en solución lixivante.

(*) Pretratamiento realizado sin adición de NaCl.

Según la Figura 4.5, nuevamente se aprecian mejorías en la lixiviación de pretratamientos, considerando una mayor cantidad de cloruros en la solución lixivante. Los porcentajes de extracción para los experimentos de 20 y 50% del consumo de ácido estándar entregar un 17% de extracción de cobre. Las mayores extracciones se pueden apreciar para los experimentos de 80% del consumo de

ácido y 100% del consumo de ácido con adición de cloruro de sodio en el pretratamiento, llegando al 24% de extracción de cobre, mientras que el experimento de 100% del consumo de ácido sin adición de cloruro de sodio en el pretratamiento llega al 22% de extracción, dejando claro que realizar un pretratamiento de ácido sulfúrico es de gran ayuda para solubilizar la calcopirita (considerando que se deja reposar siete días), y si se le adicionase el 70% de cloruro de sodio este aportaría en un 2% aproximadamente.

Estos resultados se agrupan de esta manera gracias a que los errores obtenidos en esta fase fluctúan entre un 0,3 y 0,5%.

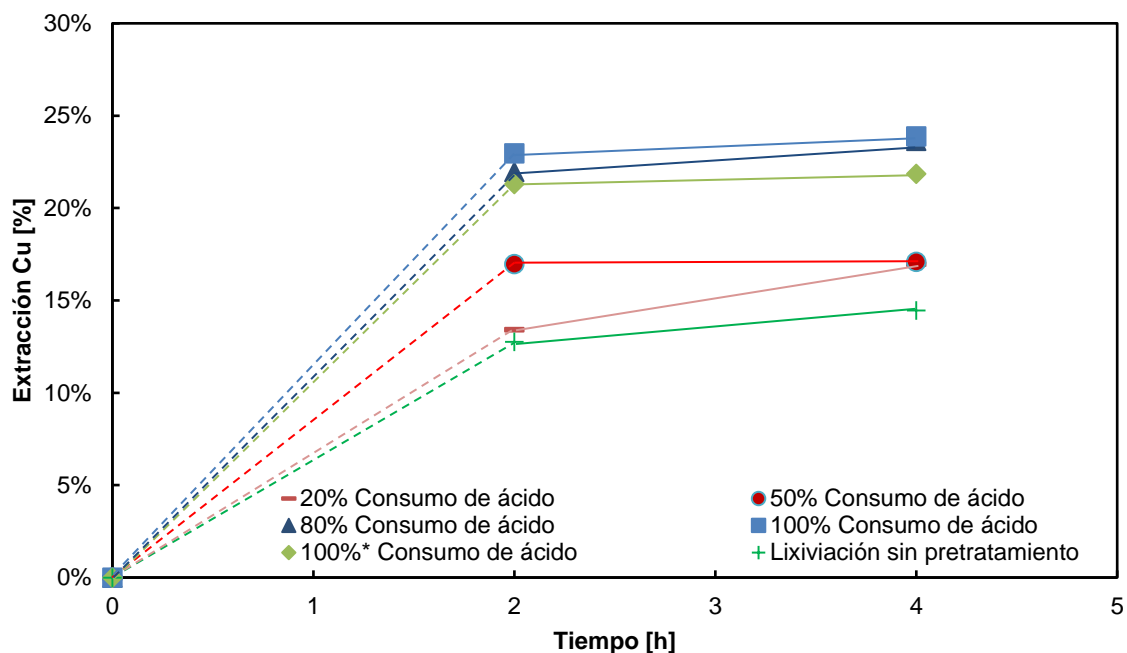


Figura 4.5 Resultados lixiviación de mineral pretratado, 70 g/L Cl⁻ en solución lixiviante.

(*) Pretratamiento realizado sin adición de NaCl.

Estos resultados si son comparados con los de lavado se puede extraer información valiosa, dado que se puede decir que el lavado contribuye alrededor de un 49% (para el pretratamiento utilizando el 20% del consumo de ácido estándar) y un 78,64% (para el pretratamiento utilizando el 100% del consumo de ácido estándar, con adición de cloruro de sodio en el pretratamiento), para la lixiviación con 0 g/L de Cl⁻; un 42% (para el pretratamiento utilizando el 20% del consumo de ácido estándar) y un 73% para el pretratamiento utilizando el 100% del consumo de ácido

estándar, con adición de cloruro de sodio en el pretratamiento), para la lixiviación con 35 g/L de Cl^- ; y un 44% (para el pretratamiento utilizando el 20% del consumo de ácido estándar) y un 68% (para el pretratamiento utilizando el 100% del consumo de ácido estándar, con adición de cloruro de sodio en el pretratamiento), para la lixiviación con 70 g/L de Cl^- . Esto indica que a medida que se aumentó la cantidad de cloruros en la solución lixivante, los porcentajes de extracción fueron en aumento, disminuyendo la contribución del lavado al proceso.

De acuerdo con lo expuesto se puede apreciar una clara mejora no solo al aumentar el porcentaje del consumo de ácido estándar, sino que la cantidad de cloruro en la solución lixivante es relevante de igual manera, entonces para elegir la condición favorable se tomará en cuenta aquella que entregue el mayor porcentaje de extracción. Los resultados para 0 g/L de cloruro en solución lixivante son descartados inmediatamente, al lograr como máximo un 20% de extracción. Para aquellos resultados obtenidos considerando 35 y 70 g/L de cloruro en solución lixivante los mayores porcentajes de extracción se registran en los experimentos de 80 y 100% del consumo de ácido (con adición de cloruro de sodio en el pretratamiento), siendo mayores en aquellos obtenidos a 70 g/L de cloruro en solución lixivante por dos puntos porcentuales, valor que supera los errores experimentales obtenidos para los experimentos (Anexo III), por lo que estadísticamente hablando se puede decir que los resultados a 70 g/L son realmente mayores a los obtenidos a 35 g/L. Pero al analizar los resultados de la solución lixivante escogida, se aprecia que para un 80% de consumo de ácido y 100% del consumo de ácido (con adición de cloruro de sodio en el pretratamiento), considerando los errores experimentales, los valores de extracción coinciden, por lo que estadísticamente se puede decir que para ambos casos se obtiene el mismo resultado. Entonces las condiciones favorables escogidas son 80% del consumo de ácido estándar en el pretratamiento y 70 g/L de ion cloruro en la solución lixivante.

Por otra parte, cabe mencionar que entre las dos y las cuatro horas de lixiviación, los porcentajes de extracción se mantienen constantes para la mayoría de los experimentos, sobre todo para aquellos de 80 y 100% de consumo de ácido

estándar, esto se debe a la solubilización que conlleva el pretratamiento, la naturaleza de esta se puede deber a:

- Acción del ácido clorhídrico: como se adiciona cloruro de sodio y ácido sulfúrico en el pretratamiento, se forma ácido clorhídrico en estado gaseoso, el cual, al entrar en contacto con la humedad del mineral de cobre en presencia de oxígeno, logre en el mineral una transformación a especies más solubles, las cuales al entrar en solución tendrán una mayor cinética de disolución.
- Lixiviación de película en el pretratamiento: como se mantiene el pretratamiento con cierta humedad de manera constante, es posible que en la vecindad de una partícula de mineral se den condiciones necesarias para formar una solución lixivante gracias a los reactivos adicionados al inicio del pretratamiento. Como el mineral pasa por un secado natural, la partícula atacada por esta solución llegará a una estabilidad como un sólido, el cual al siguiente día será vuelto a atacar gracias a la acción de la solución humectante.
- Acción mixta: No se puede afirmar que sólo una de estas propuesta actúe, dado que el hecho de rolear el mineral durante el pretratamiento permite observar varias zonas dentro de cada glómero, por ejemplo el cloruro de sodio atrapado al interior de un glómero al interactuar con el ácido sulfúrico tendrá mayores posibilidades ser degradarlo según la primera hipótesis expuesta, mientras que aquellos minerales que están en la parte más exterior del glómero, tenderán a ser degradados según la segunda hipótesis expuesta, al ser estos los que reciben de manera directa el agua acidificada día a día.

4.2.2. Efecto del tiempo de reposo del pretratamiento químico

Según lo observado en la Figura 4.6 el tiempo de reposo, bajo condiciones de 80% de consumo de ácido estándar y 70 g/L de Cl^- en la solución lixivante, igual significa una variable importante en el pretratamiento, como se había visto anteriormente para siete días de reposo en el pretratamiento se obtuvieron resultados cercanos al

24%, pero al aumentar el tiempo de reposo a 14 días, la extracción de cobre aumenta a un 25%, al igual que para 21 días de reposo, donde se obtiene un 25% de extracción. Entonces al analizar los resultados y sus respectivos errores (Anexo III), se llega a la resolución de que el tiempo favorable de reposo es de 14 días para este mineral a las condiciones expuestas. Estos resultados se agrupan de esta manera gracias a que los errores obtenidos en esta fase fluctúan entre un 0,3 y 0,7%.

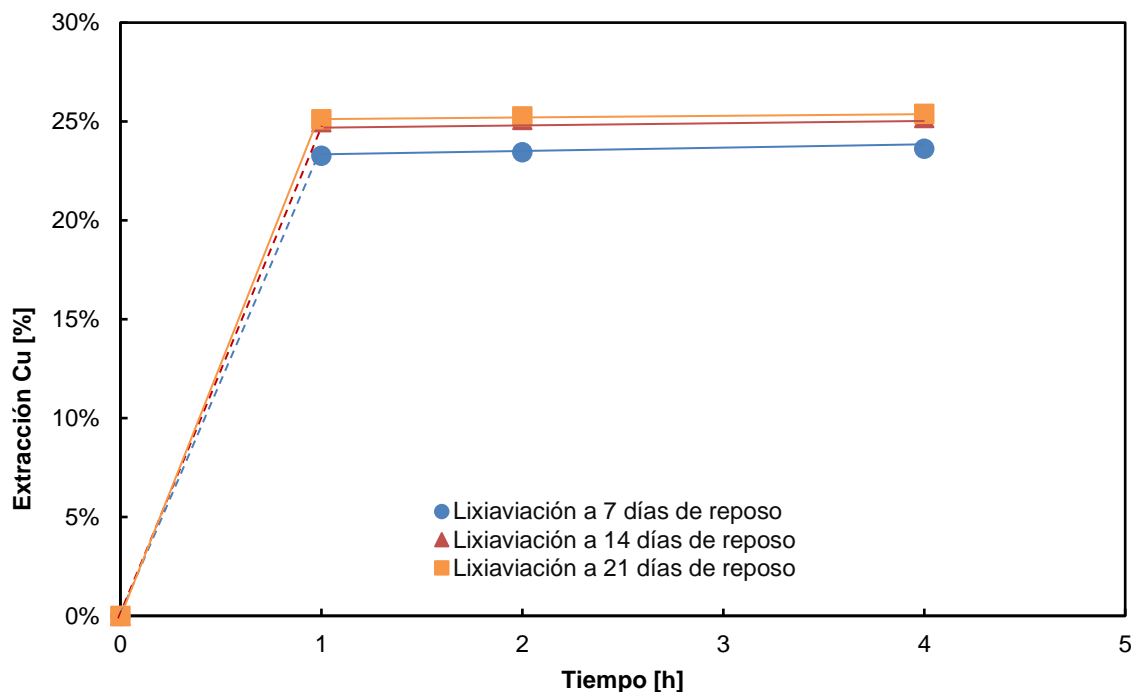


Figura 4.6 Resultados lixiviación de mineral pretratado considerando el 80% del consumo de ácido y 70 g/L de Cl^- en solución lixivante, a distintos tiempos de reposo.

Adicionalmente, se puede apreciar que se estabiliza el porcentaje de extracción a la hora de lixiviación, tomando más fuerza la hipótesis de lixiviación de película, dado que el tiempo de reposo significa a su vez, mayor solución humectante utilizada en el pretratamiento, lo cual también permitirá disolver los granos remanentes de cloruro de sodio, permitiendo así el actuar del ácido clorhídrico, eso sí este ácido formado por el agua acidificada será una versión diluida del ácido clorhídrico y no tendrá el mismo efecto o no será tan significativo en comparación al ácido en estado gaseoso.

Por otro lado, los lavados (Figura 4.7) muestran un comportamiento similar a la lixiviación, dando a entender que el tiempo de reposo también tiene un efecto positivo sobre estos. Como ya se había visto, el lavado de siete días de reposo (usando un 80% del consumo de ácido en el pretratamiento) presenta una extracción del 16% aproximadamente, mientras que los lavados para los pretratamientos de 14 y 21 días de reposo se obtiene un 21% y 22% de extracción de cobre respectivamente, siendo estos valores menores a los obtenidos en lixiviación, pero ahora representando sobre el 80% de la extracción total obtenida en la lixiviación, para los casos de 14 y 21 días de reposo, mientras que el lavado representa solo un 65% de la extracción obtenida en la lixiviación para el experimento de siete días de reposo.

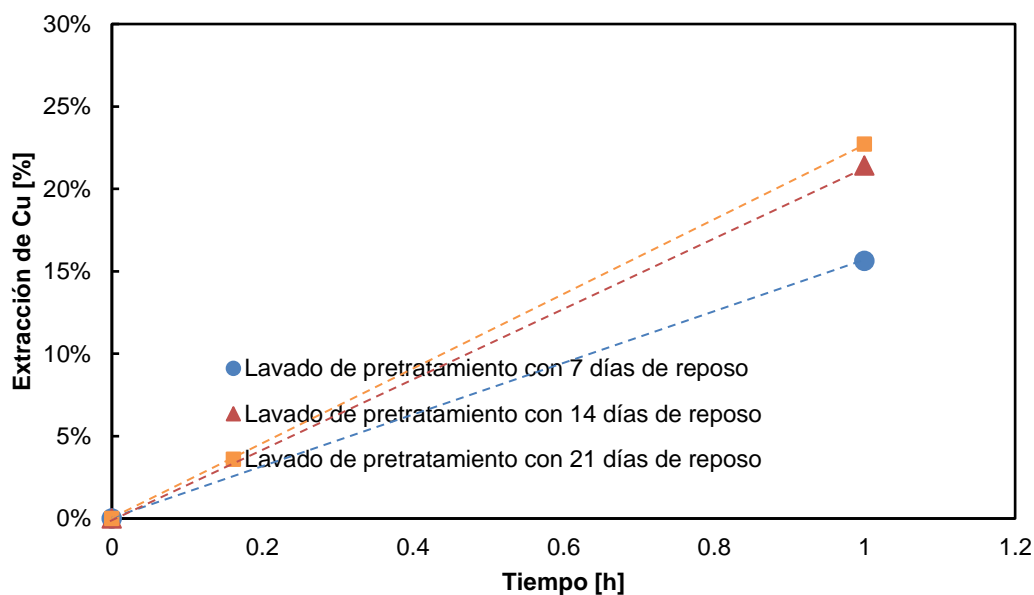


Figura 4.7 Extracción de cobre en lavado de pretratamientos considerando el 80% del consumo de ácido estándar y 20 g/L de Cl^- en la solución de lavado, a distintos tiempos de reposo.

4.2.3. Efecto de la adición de NaNO_3 al pretratamiento químico

Como se puede apreciar en la Figura 4.8, los resultados obtenidos de acuerdo a las distintas razones de ácidos formados, donde también se considera el 80% del consumo de ácido estándar, 14 días de reposo y 70 g/L de Cl^- en la solución lixivante; se nota claramente una mayor influencia del ácido clorhídrico sobre el

ácido nítrico, llegando a valores de extracción de cobre del 27% para el caso de la razón volumétrica 5/1 (HCl/HNO₃), en comparación con el 22 y 24% obtenidos con la lixiviación para las razones volumétricas 3/1 y 4/1 respectivamente.

Por otra parte, si se compara el comportamiento en lixiviación de un mineral pretratado con adición de NaNO₃ y NaCl a uno con adición de solo NaCl, se aprecia que existe una evolución positiva en el porcentaje de extracción en los primeros, en desmedro de la estabilidad presente a la hora de lixiviación de los segundos. De esta manera se intuye que hay una mayor porción de mineral solubilizado, dando paso a una posterior lixiviación de la calcopirita no degradada, la cual logra su extracción máxima a las 3 horas de experimento. Estos resultados se agrupan de esta manera gracias a que los errores obtenidos en esta fase bordean un 0,6%.

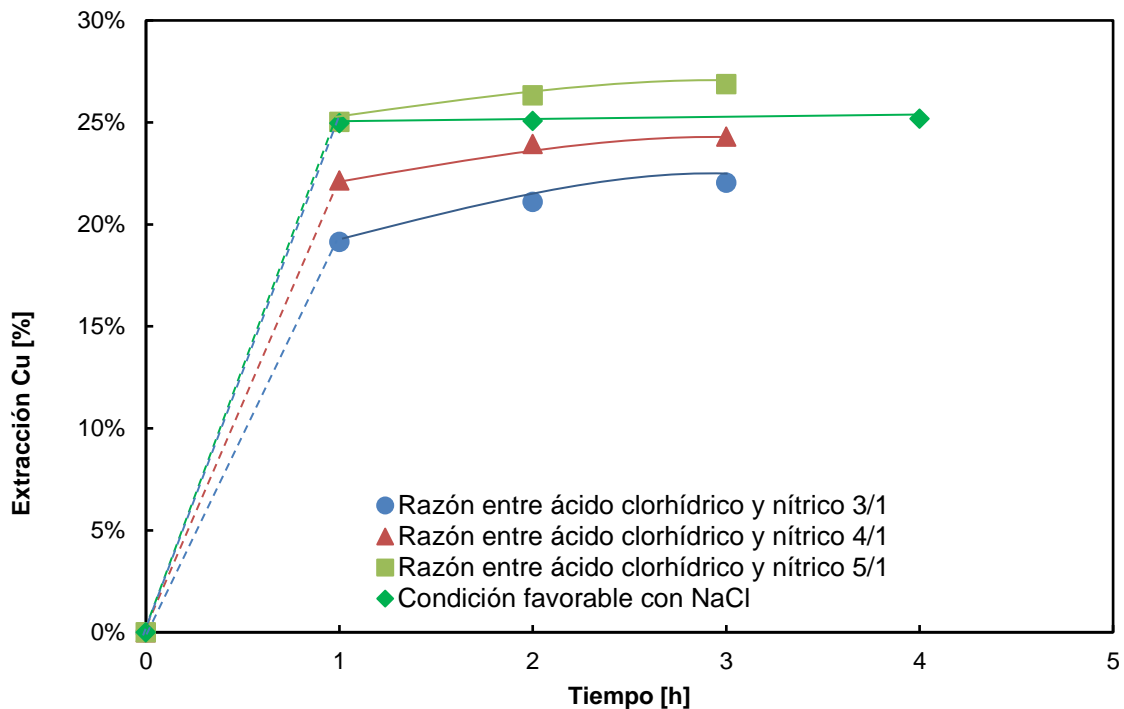


Figura 4.8 Comparación de resultados de lixiviaciones de los pretratamientos, considerando el 80% del consumo de ácido estándar, 14 días de reposo y 70 g/L de Cl⁻ en la solución lixiviante, en medio NaNO₃-NaCl-H₂SO₄ y medio NaCl-H₂SO₄.

Si se analizan los gráficos de extracción de cobre en los lavados para estos pretratamientos, que se pueden ver en la Figura 4.9, se puede apreciar que no

existen diferencias sustanciales entre las tres curvas, llegando a una extracción máxima del 22% para los casos de razones volumétricas de ácido 4:1 y 5:1, mientras que para el caso de razón de ácido 3:1, se obtiene una extracción del 21%. Estas extracciones, igualmente, representan sobre el 80% de la extracción total obtenida en la lixiviación.

Además, en la Figura 4.9 se puede apreciar que se logra estabilidad de la extracción de cobre a los 30 minutos de experimento, y como se puede ver en la Figura 4.3, la extracción de cobre para este mineral sin pretratar bordea el 15%, por lo que se puede inferir que bajo estos pretratamientos se logra extraer una porción adicional sobre el cobre soluble de la muestra.

Además, se puede apreciar que, aun teniendo información sobre la extracción a la media hora de lixiviación, se sigue suponiendo un comportamiento en línea punteada, dado que la evolución de la extracción sigue siendo muy brusco y faltaría más tomas de muestras dentro de la primera media hora.

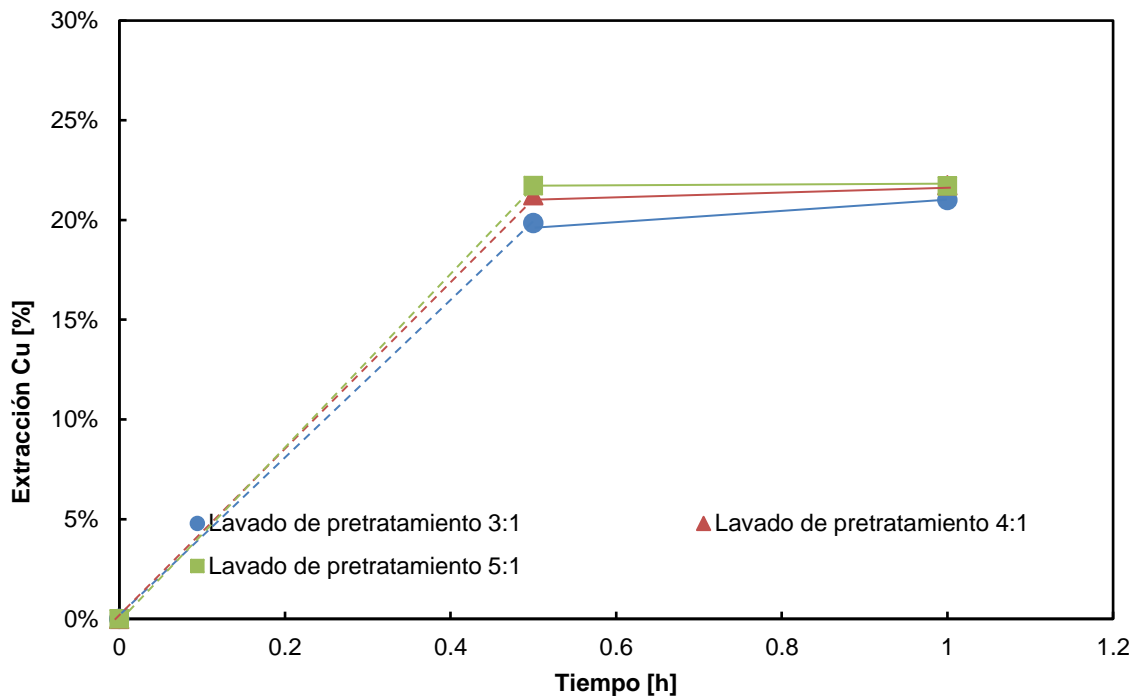


Figura 4.9 Resultados para lavados de pretratamientos en medio $\text{NaCl-NaNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$.

Según lo expuesto se concluye que la condición de ácidos formados en pretratamiento en razón volumétrica 5:1 es la que presenta mejoras en comparación a un pretratamiento sin adición de nitrato de sodio en el pretratamiento, dado que los errores obtenidos para este set de datos fluctúan entre +/- 0,4 y 0,6%.

4.2.3.1. Efecto de realizar pretratamiento a ripios en medio $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{SO}_4$

Es sabido que, al realizar la lixiviación al mineral pretratado, los ripios obtenidos quedarán con la calcopirita remanente, la cual se encuentra pasivada, por lo que existe una estabilidad después de las dos horas de lixiviación, entonces no deja de ser interesante investigar la posibilidad de reactivar esta calcopirita bajo un proceso de pretratamiento. En la Figura 4.10 se muestran los resultados de un lavado realizado al pretratamiento del ripio de la lixiviación realizada al experimento de las condiciones favorables obtenidas. Gracias a esto se pudo reactivar la calcopirita y se logró un 12% adicional de extracción, con lo cual se llega a aproximadamente un 38% de extracción global, superando por prácticamente por el triple a la lixiviación sin pretratamiento presentada.

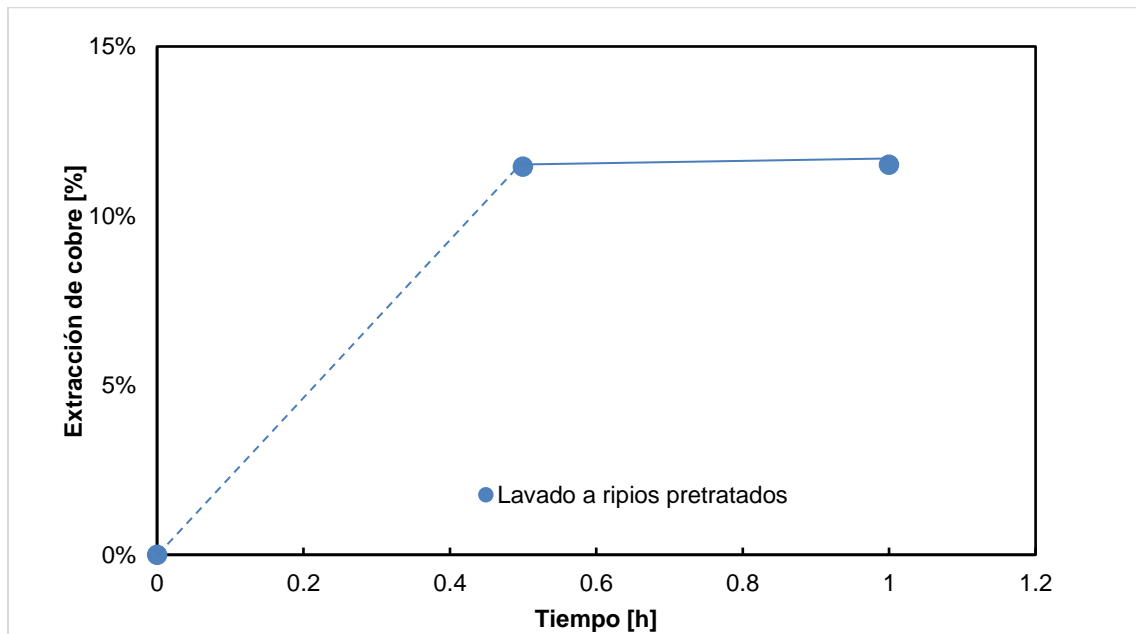


Figura 4.10 Resultado lavado del ripio pretratado considerando el 80% del consumo de ácido estándar, 14 días de reposo, razón volumétrica de ácidos formados 5:1 y 70 g/L de Cl^- en solución lixiviante, en medio $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{SO}_4$.

Además, en la gráfica se puede apreciar que la estabilidad se lograría a la media hora de lavado, dando a entender que el pretratamiento químico logra generar compuestos degradados de la calcopirita que son de rápida disolución. Esta información será considerada para realizar una toma de muestras correcta al realizar los experimentos de energía de activación.

4.2.4. Efecto de cambiar NaNO_3 por $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en el pretratamiento químico

En la Figura 4.11 se puede apreciar los resultados obtenidos de ambas lixiviaciones de sus respectivos minerales pretratados. Para el caso de aquel utilizando NaNO_3 en el pretratamiento, se obtiene el resultado ya comentado de 27%, mientras que utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ se logra un 26%. Si bien los resultados difieren en un punto porcentual, esta diferencia no logra superar al error experimental obtenido para estos resultados, por lo que estadísticamente se tiene el mismo resultado para la respuesta a la lixiviación de ambos pretratamientos químicos.

Aunque el resultado es el mismo, cabe mencionar que hay diferencias sustanciales en el pretratamiento. Como se puede ver en las ecuaciones ((3.3) y ((3.4), si bien las razones molares de los productos ácidos son las mismas, razón que asegura obtener de manera teórica una razón v/v 5:1, al ser diferir los coeficientes estequiométricos en los reactantes, se obtendrán cantidades de reactivos distinta. En los reactantes se puede apreciar que la razón entre ácido sulfúrico y cloruro de sodio son distintas en ambas reacciones. Para el caso del pretratamiento usando NaNO_3 , se tiene una razón ácido-sal de 4:7, mientras que en el pretratamiento donde se usa $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ se tiene una razón de 5:7, lo que quiere decir que la cantidad de ácido usado en el segundo pretratamiento es mayor. Además, se debe tomar en cuenta que la cantidad de ácido suministrado al pretratamiento siempre fue la misma (80% del consumo de ácido estándar), por lo tanto, si no se usó una mayor cantidad de ácido, la cantidad de sal suministrada al pretratamiento debe ser menor. De esta manera si se analizan los consumos específicos de cloruro de sodio en ambos experimentos se tiene que se obtuvo 18,2 kg/ton de mineral para el pretratamiento utilizando NaNO_3 , a diferencia de los 14,4 kg/ton de mineral para el pretratamiento utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, haciendo este último más rentable. Además, si se realiza el

mismo análisis para el pretratamiento en medio $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$, el consumo de cloruro de sodio es de 21 kg/ton de mineral. Por otro lado, al analizar el consumo específico para las sales nitradas se puede apreciar un razonamiento similar, ya que al ver las razones de nitrato en cada pretratamiento se ve una razón 4:1 y 5:1 (ácido es a nitrato) para los pretratamientos donde se utilizó nitrato de sodio y nitrato férrico respectivamente, o sea que nuevamente se tiene el mismo razonamiento que antes, al tener una cantidad de ácido fija, se necesita una menor dosificación de sal ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ en este caso). Esto se verifica con los consumos específicos de cada sal obtenidos para cada pretratamiento, estos son 3,8 kg/ton de mineral para el pretratamiento donde se utiliza NaNO_3 , mientras que en el pretratamiento utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ el consumo específico disminuye a 2,8 kg/ton de mineral.

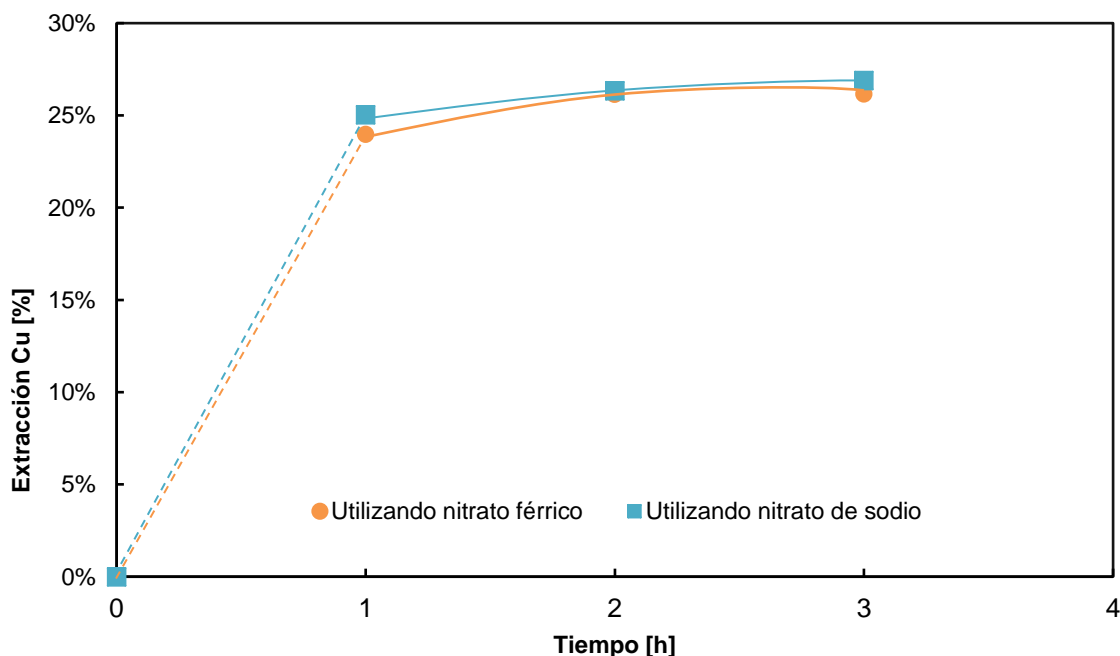


Figura 4.11 Comparación de resultados de lixiviación del pretratamiento en medio $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-NaCl-H}_2\text{SO}_4$ y pretratamiento en medio $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{SO}_4$. Pretratamiento considerando el 80% del consumo de ácido estándar, 14 días de reposo y 70 g/L de Cl^- en la solución lixivante.

Si se analiza el lavado del pretratamiento, presente en la Figura 4.12, y se compara con su contraparte utilizando nitrato de sodio en el pretratamiento se puede apreciar que ambos logran un 22% de extracción de cobre, lo que se traduce en un 80%, aproximadamente, del cobre extraído por la lixiviación. Esto comprueba que el pretratamiento utilizando nitrato férrico genera el mismo resultado que utilizando

nitrate de sodio. Aun así, si se considera los consumos específicos de sales comentados anteriormente se deduce que el uso del pretratamiento en medio $\text{NaCl-Fe(NO}_3)_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ es mejor por existir un menor consumo específico de sales.

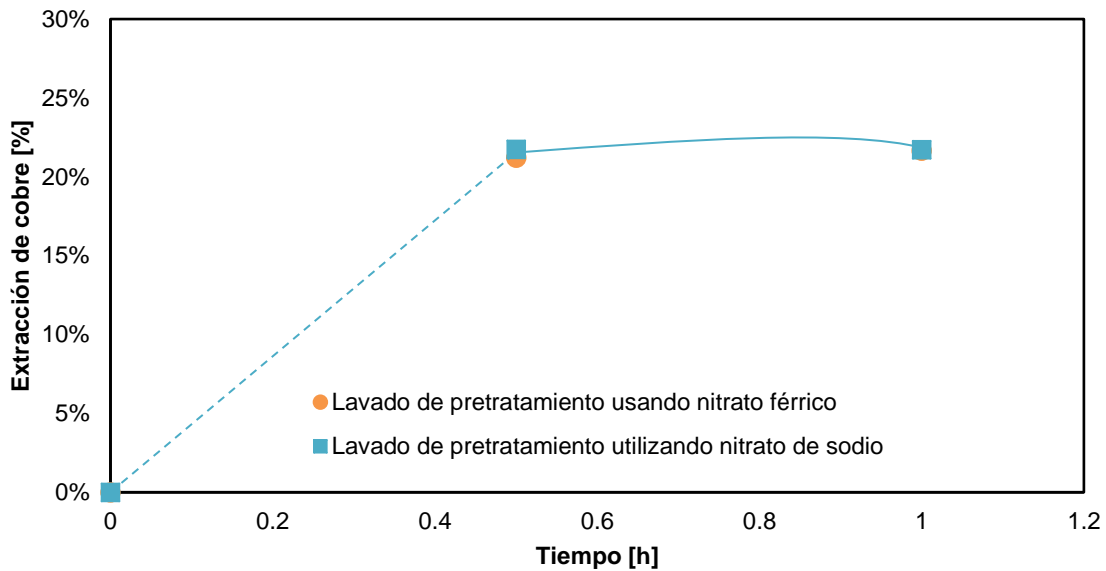


Figura 4.12 Comparación de extracciones en lavados de pretratamientos utilizando nitrato de sodio y nitrato férrico. Pretratamiento considerando el 80% del consumo de ácido, 14 días de reposo y 20 g/L de Cl^- en la solución de lavado.

4.2.4.1. Efecto de realizar pretratamiento a rípios en medio $\text{Fe(NO}_3)_3\text{-NaCl-H}_2\text{SO}_4$

Como se puede ver en la Figura 4.13 el pretratamiento a rípios utilizando nitrato férrico obtiene un 15% de extracción adicional de cobre, dando un global de 41% aproximadamente. Por otra parte, como ya se vio, el pretratamiento al rípio utilizando nitrato de sodio obtuvo un 39% de extracción de cobre de manera global, pero como en casos anteriores, al analizar los datos considerando sus errores experimentales (Anexo III) se deduce que en realidad no existe diferencias significativas que permitan aseverar que un resultado es realmente distinto al otro.

Además, siguiendo la línea de los anteriores resultados, se puede inferir que, al realizar estos experimentos a condiciones de lixiviación, los porcentajes de extracción podrían aumentar, esto debido al efecto del cloruro sobre las duplas $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ y $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$.

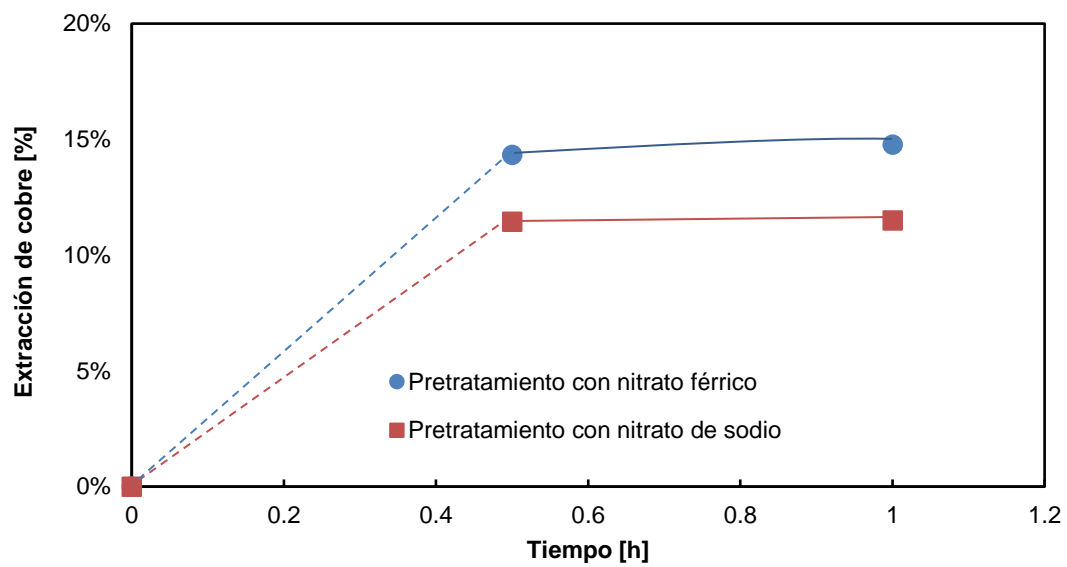


Figura 4.13 Comparación de resultados para lavados de rípios pretratado en medio $\text{NaNO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{SO}_4$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-NaCl-H}_2\text{SO}_4$.

4.3. Consumo de ácido en lixiviación

En la Figura 4.14 se puede apreciar el consumo acumulado, de las 4 horas, en lixiviación de ácido sulfúrico concentrado, por parte del mineral de cobre. Se observa que existe una disminución de H_2SO_4 por el hecho de haber realizado un pretratamiento de 7 días de reposo. Comparado con el consumo arrojado por la lixiviación del caso base, se logra evidenciar una disminución del 65%, en relación con el consumo obtenido para la lixiviación con 70 g/L de Cl^- en solución lixivante.

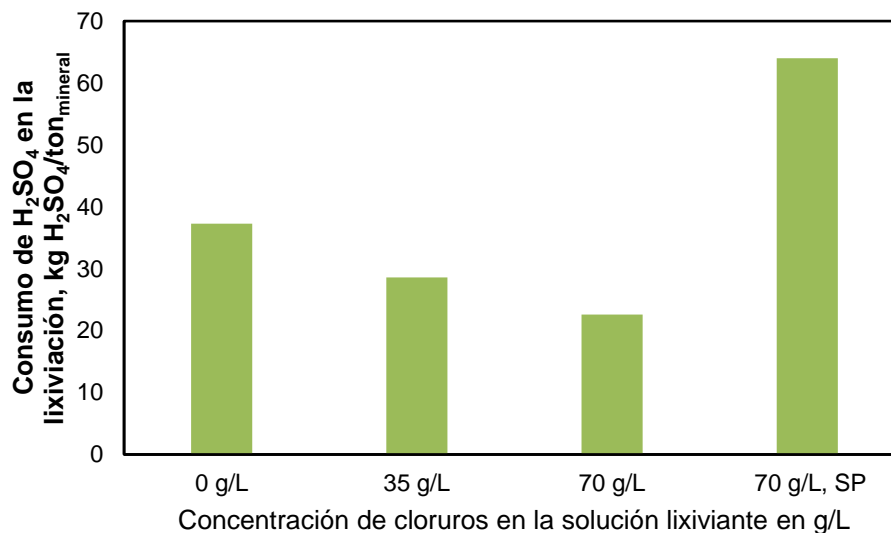


Figura 4.14 Consumo de ácido acumulado de la lixiviación, para pretratamientos con un 80% del consumo de ácido, a 7 días de reposo y distintas concentraciones de Cl^- en solución lixivante, comparados con el caso base.

En la Figura 4.15 se aprecia el efecto del tiempo de reposo sobre el consumo acumulado en lixiviación de ácido sulfúrico concentrado. Se nota que el efecto que más resalta fue el simple hecho de haber realizado el pretratamiento, darle un reposo de 14 días logra disminuir el consumo hasta aproximadamente 15 kg/ton de mineral. Realizar pretratamientos mayores a 14 días no generarán un mayor impacto sobre esta condición.

La razón por la cual baja el consumo de ácido es por el hecho de que, el mineral al ser pretratado, El HCl gaseoso formado no solo ataca a los minerales de interés, sino que a la ganga igual. Además, durante el reposo, al ser el mineral rociado con

agua acidificada a pH 1, la ganga del mineral, si no logró reaccionar con el HCl, logrará reaccionar con esta.

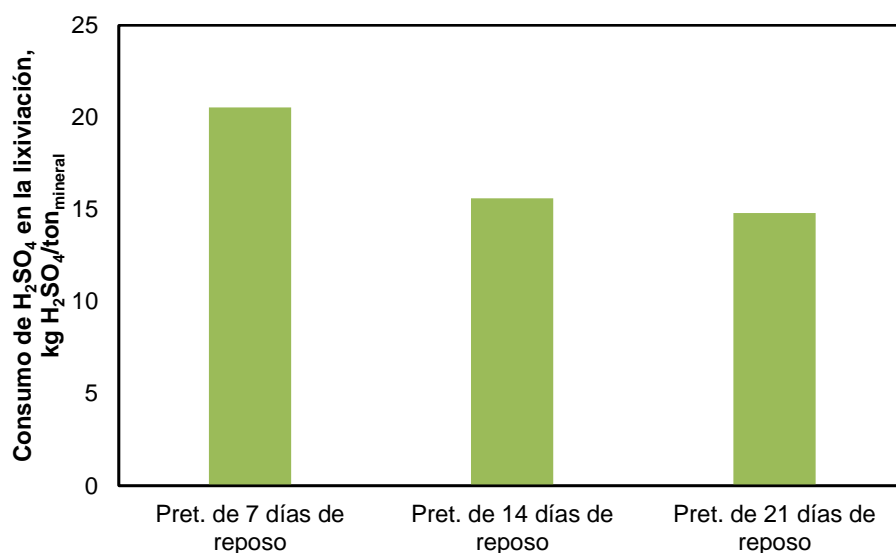


Figura 4.15 Consumo de ácido acumulado de la lixiviación, para pretratamientos con un 80% del consumo de ácido, distintos días de reposo y 70 g/L de Cl⁻ en solución lixivante.

El efecto sobre el consumo de ácido acumulado, de agregar sales nitradas al pretratamiento (Figura 4.16) es ínfimo, disminuyendo aproximadamente 2 kg de ácido concentrado/ton de mineral. Y entre usar nitrato de sodio o nitrato férrico en

el pretratamiento no se generará diferencia alguna, dado que las cantidades molares de ácidos son iguales entre ambos pretratamientos.

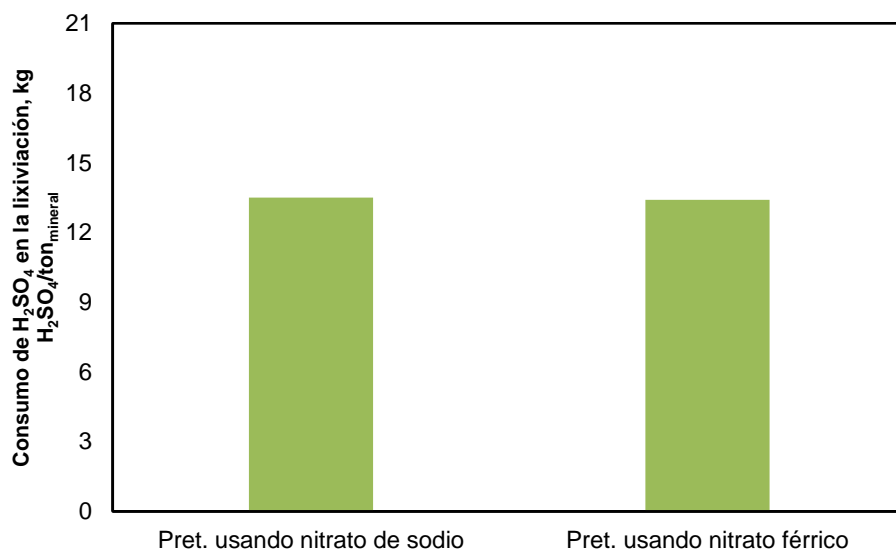


Figura 4.16 Consumo de ácido acumulado de la lixiviación, para pretratamientos con un 80% del consumo de ácido, generación de gases en razón volumétrica 5:1, utilizando nitrato férrico y nitrato de sodio, 14 días de reposo y 70 g/L de Cl⁻ en solución lixivante.

4.4. Análisis morfológico del ripio

4.4.1. Condición favorable

Para poder caracterizar los productos formados fue necesario realizar un análisis SEM, para poder ver de manera más cercana lo que sucedió con la calcopirita. En la Figura 4.17 se aprecia el ripio de la lixiviación de condiciones favorables, las especies que presentan brillo son aquellas que probablemente tienen cobre; al realizar el análisis de especies se identificó que el objeto 6656 presentaba elementos característicos de la calcopirita (Cu, Fe, S).

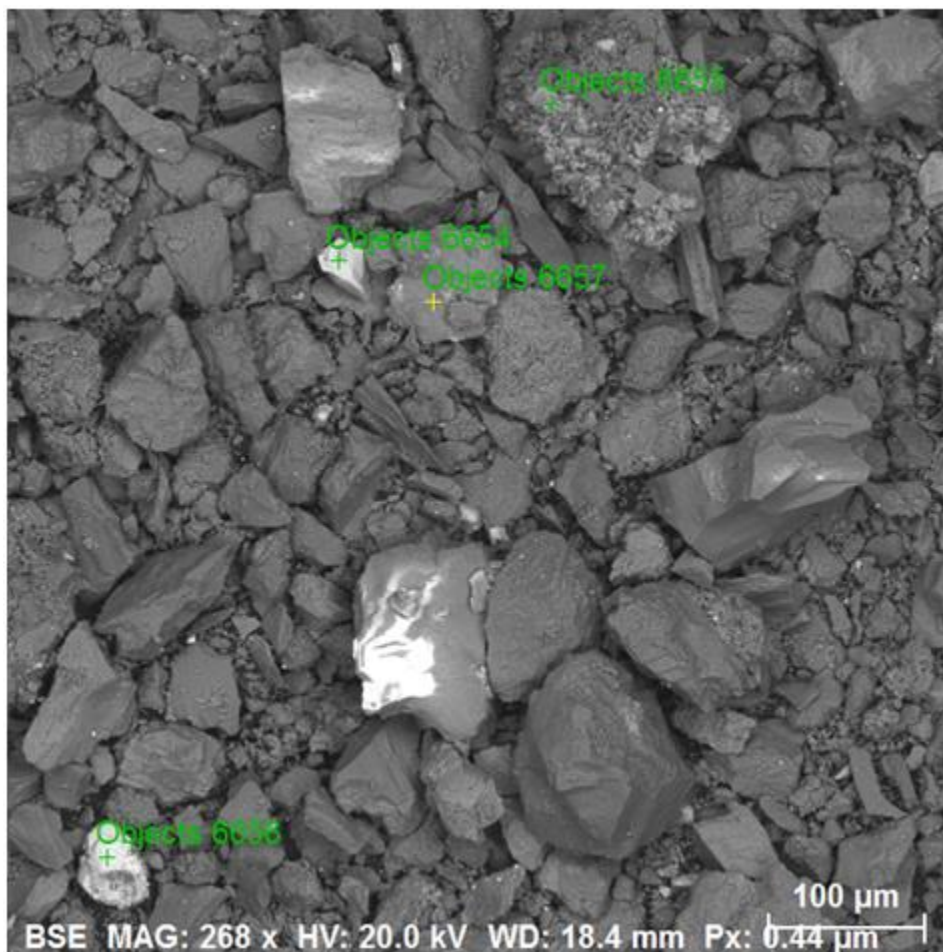


Figura 4.17 Análisis SEM de rípios de mineral lixiviado con pretratamiento 80% del consumo de ácido, reposo de 15 días y 70 g/L en solución lixiviante.

Al acercarse a esta partícula se logra apreciar una capa de productos porosa, con pequeñas partículas sobre esta, los cuales son restos de mineral adheridos a la

superficie por efectos del curado en el pretratamiento o pequeños precipitados de dada la presencia de Cl, como se aprecia en la Tabla 4.5.

Esta partícula representa una calcipirita degradada gracias al pretratamiento químico, dado que presenta un empobrecimiento de hierro y azufre, por lo que puede ser descrita como una jarosita de fórmula química $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$

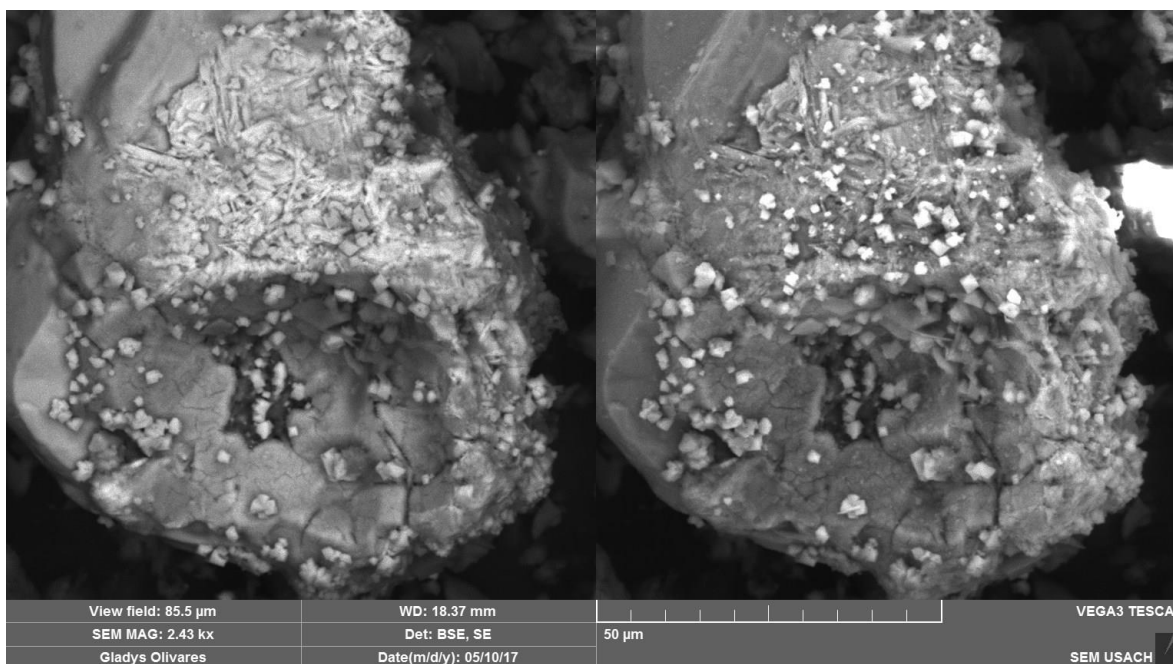


Figura 4.18 Análisis SEM, acercamiento a objeto 6656 de la figura anterior.

Tabla 4.5 Composición química del objeto 6656.

Especie	% en peso
Cu	58,40
Fe	4,70
S	19,78
Cl	1,93

4.4.2. Peor condición

Por otro lado, se puede apreciar que, en los ripsos de la peor condición, mostrados en la Figura 4.19, las partículas que contenían cobre fueron leve o nulamente atacadas. Esto se puede corroborar gracias al análisis de especies mostrado en la Tabla 4.6, donde se presenta que el cobre, hierro y azufre presentan porcentajes similares a los presentes en la calcopirita.

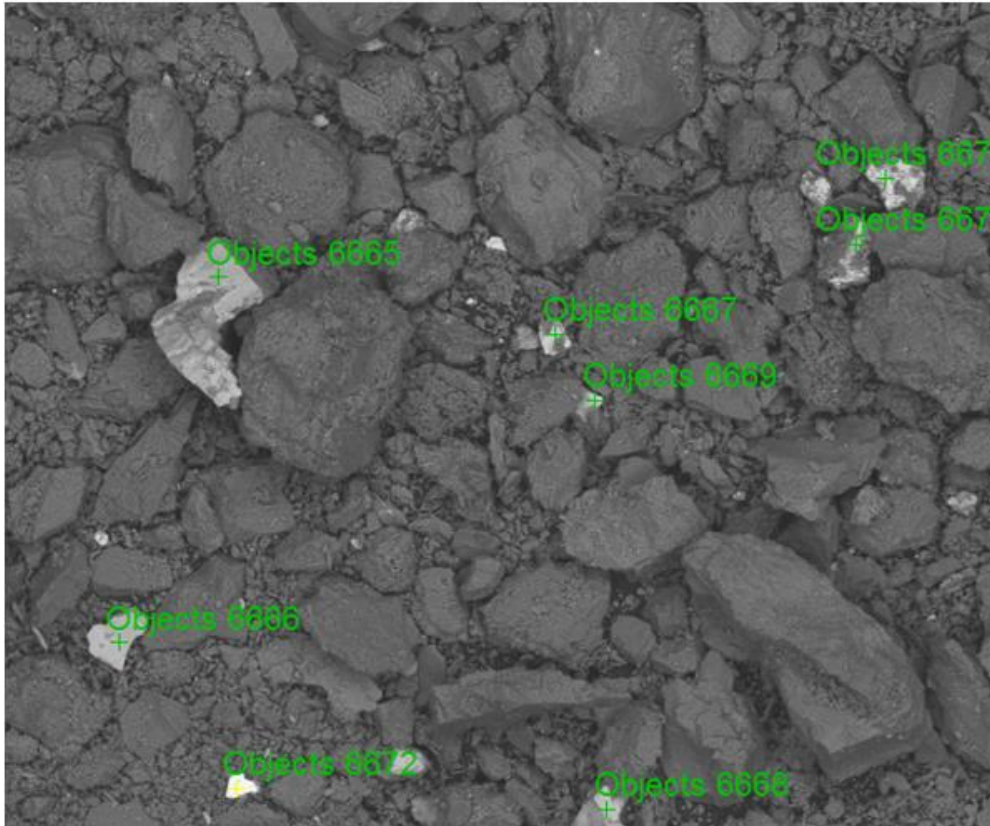


Figura 4.19 Análisis SEM de ripsos de mineral lixiviado con pretratamiento 20% del consumo de ácido, reposo de 7 días y 70 g/L en solución lixivante.

Tabla 4.6 Composición química del objeto 6667.

Especie	% en peso
Cu	31,9
Fe	27,4
S	33,8

4.5. Potencial redox en solución

En la Figura 4.20 se puede ver como varía el potencial redox en solución para los distintos experimentos realizados. La mayor diferencia que se puede notar existe entre la lixiviación del pretratamiento usando el 20% del consumo de ácido estándar y el resto de los experimentos, dado que se registra un potencial inicial por debajo de los 500 mV/ENH. Esto explica por qué las extracciones de este experimento son similares a las obtenidas en el caso base, el potencial registrado no logra superar la barrera de los 600 mV/ENH necesarios para una lixiviación cúprica.

Considerando que el potencial de la solución virgen es de 588 mV/ENH se puede apreciar que a medida que disminuye el porcentaje del consumo de ácido en el pretratamiento, igual lo hará el potencial inicial; esto se debe a que los pretratamientos de menor consumo de ácido estándar vendrán con una menor, o casi nula, degradación de la calcopirita, arrojando potenciales más cercanos a los del caso base (490-570 mV/ENH).

Además, comparando estos resultados con los gráficos de extracción de cobre, se puede apreciar que el aumento en el potencial no logra afectar al porcentaje de extracción, dado que los potenciales máximos alcanzados no logran superar los 780 mV/ENH necesarios para una lixiviación de carácter oxidante. Esto implica que, alcanzado las dos horas de lixiviación, los minerales de cobre se encontrarán pasivados.

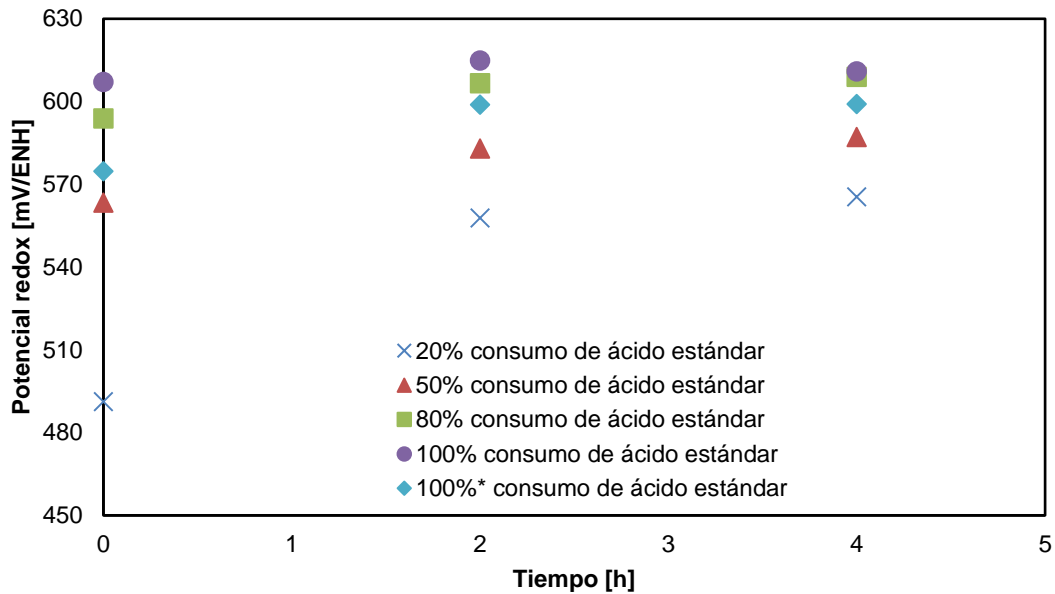


Figura 4.20 Potenciales redox en lixiviación a 0 g/L de ion cloruro en solución lixivante.

(*) Pretratamiento realizado sin adición de NaCl en el pretratamiento.

En la Figura 4.21 se puede ver potenciales entre 579-622 mV/ENH, dando a entender que aumentar la cantidad de cloruros en la solución lixivante de 0 a 70 g/L, significa un aumento en el potencial en solución de aproximadamente 10 mV. Esta variación no es de mucha importancia, pero existe un aumento en la extracción de cobre entre estos experimentos. Esto se debe a que al haber aumentado la cantidad de cloruros se logra trabajar en una zona, que según la Figura 2.4, el cloruro cúprico (CuCl^+) y el cloruro cuproso (CuCl_2^-) son estables, permitiendo el actuar de la cupla $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, evitando la formación del precipitado CuCl .

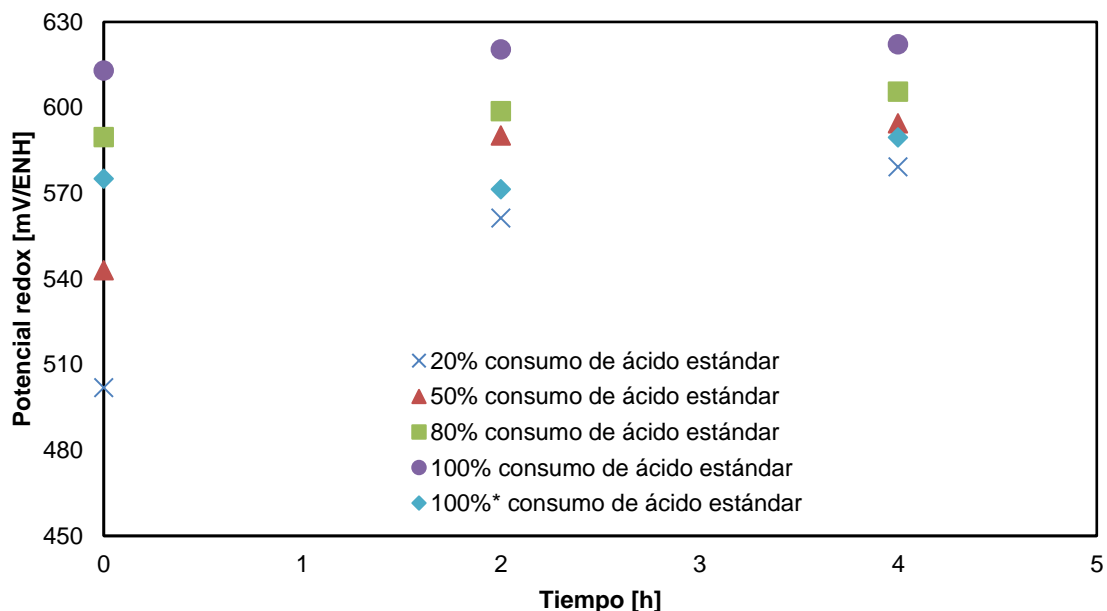


Figura 4.21 Potencial redox en lixiviación a 70 g/L de ion cloruro en solución lixivante.

(*) Pretratamiento realizado sin adición de NaCl en el pretratamiento.

En la Figura 4.22 se puede apreciar como el tiempo de reposo tiene un efecto positivo tanto sobre el porcentaje de extracción como en el potencial redox, sin embargo no se logran mayores cambios pasados los 14 días de reposo, lo cual se conlleva con los resultados de extracción de cobre, donde de igual manera se presenta la extracción máxima para el pretratamiento de 14 días de reposo.

Se dice que el aumento del potencial redox es un cambio positivo, en este caso, dado que actualmente se han obtenido resultados que logran disolver la calcosina y covelina, productos de lixiviación de la calcopirita. Pero lo ideal sería lograr superar los 780 mV/ENH, punto en donde se logra lixiviar la calcopirita bajo un modelo oxidativo. Sobre este potencial se han logrado mejores recuperaciones de cobre desde sulfuros de cobre primarios (Chile Patente nº WO 2012/162851, 2012). Estos niveles de potencial se lograrían al aumentar las concentraciones de ion férrico, como se puede apreciar en la Figura 2.2.

En la figura se puede ver que el potencial final obtenido tiene un valor de 624 mV/ENH para la lixiviación del pretratamiento con siete días de reposo, mientras que para aquel con 14 días de reposo logra 637 mV/ENH, a 21 días de reposo se

obtiene un valor de 639 mV/ENH. Esto da a entender que una mayor cantidad de días de reposo no logran un efecto mayor sobre el pretratamiento. Este comportamiento se puede deber al efecto del oxígeno, como se ha dicho anteriormente, ya que, al realizarse el pretratamiento químico al mineral, las especies de hierro, en presencia de oxígeno, se degradan a especies férricas, dando como resultado un aumento en el potencial. Estas especies férricas llegarán a un máximo alrededor de los 14 días, para el caso de este mineral, dado que para el caso de lixiviación de concentrados usando pretratamiento con $\text{NaCl-H}_2\text{SO}_4$ (Torrejón, 2017), logran extracciones máximas de cobre en pretratamientos de 30 días de reposo.

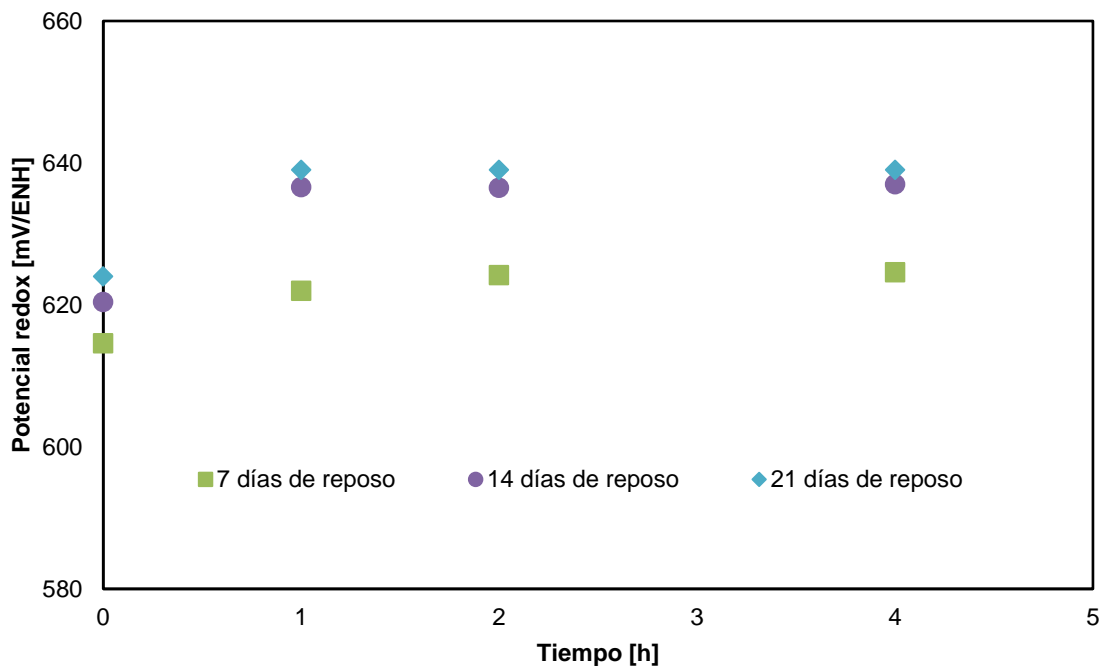


Figura 4.22 Potencial redox en lixiviación para pretratamientos a distintos tiempos de reposo y 70 g/L de ion cloruro en solución lixivante.

En la Figura 4.23 se aprecian los potenciales redox para los pretratamientos haciendo uso de nitrato de sodio y nitrato férrico. Se puede apreciar que el potencial aumenta de 620 a 626 por efecto de usar nitrato férrico. Este aumento no tiene mayor trascendencia en la extracción de cobre, dado que se sigue lixivando en la misma zona, de acuerdo con la Figura 2.2 y no se logró superar la barrera de los 780 mV.

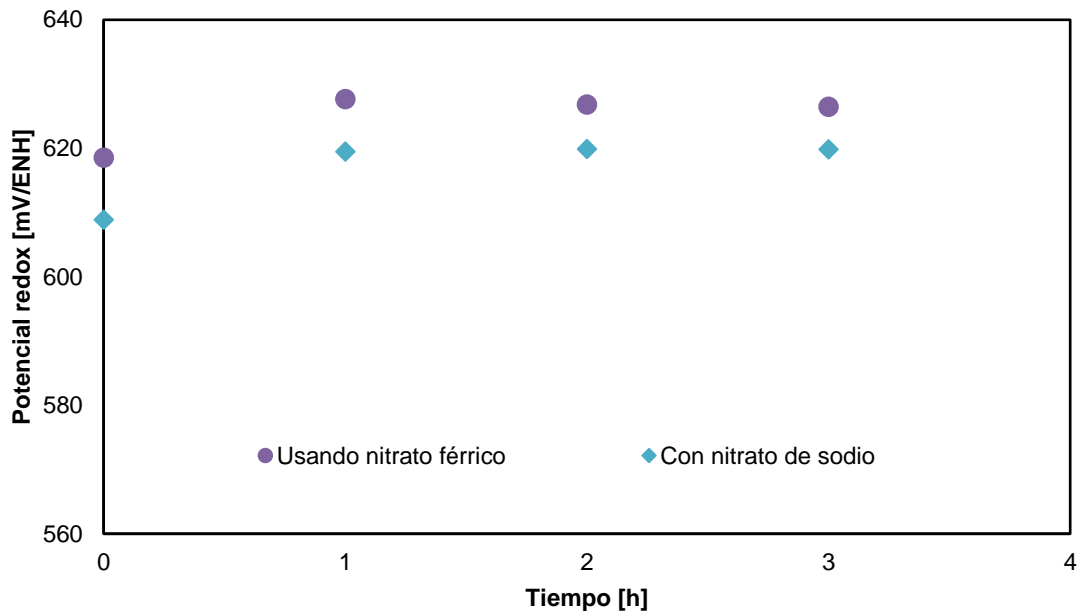


Figura 4.23 Comparación del potencial redox en lixiviación para pretratamientos utilizando nitrato férrico y nitrato de sodio.

Cabe destacar dentro de esta investigación que ocurre un suceso inesperado, dado que las condiciones potenciométricas son favorables para el buen actuar de las cuplas $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, pero por asuntos de que existe un exceso de hierro en el sistema, proveniente no solo por el refinado, sino que por el mineral. Se debe recordar que la ley de cobre total es de 0,12%, mientras que la de hierro es 10 veces mayor, lo que se traduce finalmente en un exceso de hierro en el sistema, por lo que por principio de Le Châtelier el funcionamiento de estas cuplas es inverso. Esto se puede comprobar gracias al análisis SEM realizado, dado que las imágenes muestran una calcopirita degradada excesivamente empobrecida tanto en hierro como en azufre, pero no así en cobre.

A modo de resumen, se muestra en la Tabla 4.7 los potenciales y extracciones obtenidos a la hora de lixiviación. De esta se puede apreciar que en general las extracciones que superan el 20% de extracción existen en una solución cuyo potencial supera los 600 mV/ENH, o sea que este delta de extracción se debe a la lixiviación de la covelina (producto de la calcopirita). No obstante, la extracción tiende a estancarse pasado la hora de lixiviación, exceptuando las lixiviaciones donde se integra las sales nitradas al pretratamiento, dando a entender que aún bajo un pretratamiento NaCl-H₂SO₄ la calcopirita vuelve a pasivarse. Mientras que el uso de sales nitradas muestra una suerte de mayor penetración del pretratamiento. En otras palabras, se puede decir que se generan capas de minerales, siendo la más externa aquella que tiene mayor degradación, y a medida que se interna hacia el seno de la partícula habrá zonas de menor degradación. Esto explicaría el por qué el potencial redox se mantiene constante en la solución, para los pretratamientos NaCl-H₂SO₄, mientras que para las lixiviaciones de pretratamientos usando ambos tipos de sales, el potencial redox muestra una tendencia a la baja.

Tabla 4.7 Resumen de potenciales y extracciones a la hora de lixiviación.

Tiempo de reposo, días	%Cons. de ácido estándar	Lixiviación. Condición base 25% sólidos, 4 h, 370 rpm, pH 1.	Extracción final	Potencial redox (a la primera hora de lix)
		Conc. Cl ⁻ g/L		
SP	-	70	14.0%	586
7	20	0	15.1%	557
		35	18.3%	528
		70	16.9%	561
	50	0	17.4%	587
		35	20.4%	565
		70	17.1%	590
	80	0	18.2%	610
		35	21.6%	612
		70	23.6%	622
	100	0	20.6%	611
		35	22.3%	622
		70	23.8%	620
	100, sin NaCl en pretrat.	0	17.4%	591
		35	20.2%	589
		70	21.8%	571
14	80	70	25.1%	636
21	80	70	25.3%	639
14	80, razón 3:1	70	22.0%	614
	80, razón 4:1	70	24.3%	615
	80, razón 5:1	70	26.8%	619
14	80, con Fe(NO ₃) ₃	70	26.1%	628

4.6. Determinación de constantes cinéticas y energía de activación

En la Figura 4.24 se puede apreciar las curvas de extracción de cobre para el mineral pretratado utilizando nitrato férrico. Como se puede ver se debió recurrir a una mayor toma de muestras al inicio del experimento para que las curvas se puedan ajustar de mejor manera al modelo del núcleo sin reaccionar.

Los porcentajes de extracción de cobre ascienden a 28,5% y 34,3% a temperaturas de 25 y 35 °C respectivamente, y se puede notar que al cabo de 10 minutos ya se

logra obtener el 70% de la extracción total, la cual es obtenida a las dos horas de experimento, donde se llega a la estabilidad.

En este caso, como se realizó una mayor toma de muestras, se puede apreciar la evolución de la lixiviación, mostrando una curva típica de este tipo de experimentos; por lo tanto, se ajusta la curva a una línea continua.

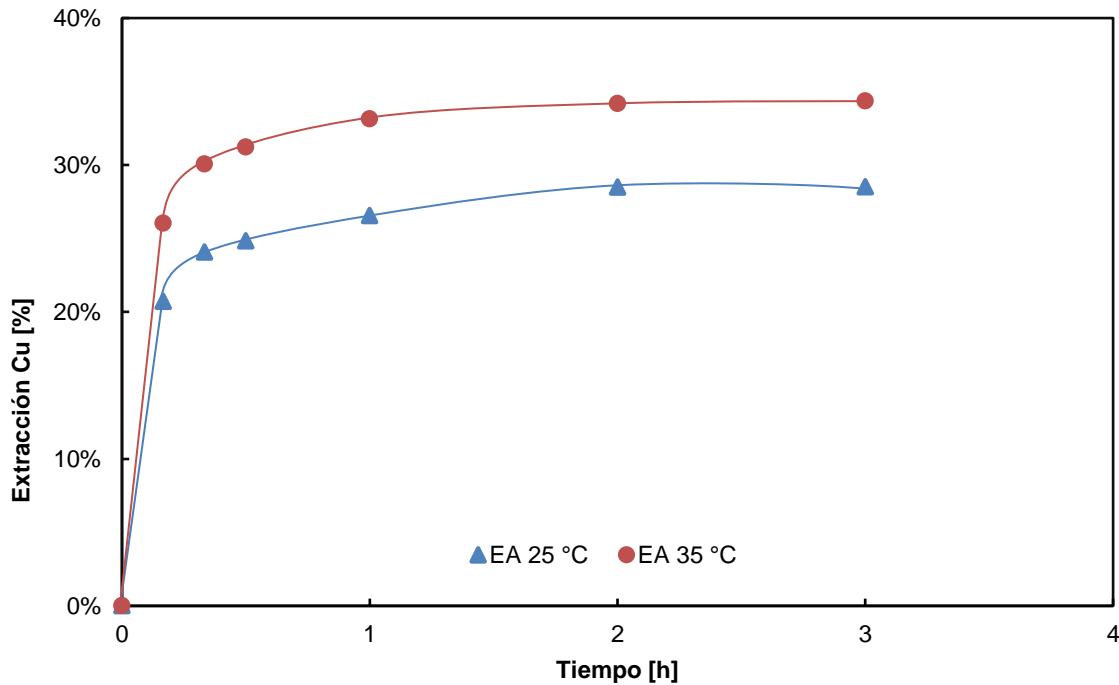


Figura 4.24 Resultados de lixiviación a temperatura controlada, de pretratamientos en medio $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\text{-NaCl-H}_2\text{SO}_4$. Pretratamiento utilizando el 80% del consumo de ácido estándar, 14 días de reposo, generación de ácidos en razón volumétrica de 5:1 y lixiviación con 70 g/L de Cl^- .

Lo que se busca ahora con estos resultados es poder obtener la etapa controlante en la lixiviación, para ello se muestran la

Tabla 4.8 y Tabla 4.9; en ellas se aprecian la etapa controlante de difusión por capa de nernst ($k_t(1)$), difusión por capa de productos ($k_t(2)$) y reacción química ($k_t(3)$), estos datos servirán para obtener las constantes cinéticas.

Tabla 4.8 Modelación a distintas etapas controlantes a 25 °C.

Tiempo [min]	% Extracción	Xb	kt (1)	kt (2)	kt (3)
0	0	0	0	0	0
10	20,71	0,21	0,207	0,016	0,074
20	24,08	0,24	0,241	0,022	0,088

Tabla 4.9 Modelación a distintas etapas controlantes a 35 °C.

Tiempo [min]	% Extracción	Xb	kt (1)	kt (2)	kt (3)
0	0	0	0	0	0
10	26,02	0,260	0,260	0,026	0,096
20	30,07	0,301	0,301	0,035	0,112

Como la cinética es bastante rápida, la linealidad se pierde pasados los 10 minutos, pero para efectos de esta investigación la constante cinética será obtenida con los resultados hasta los 20 minutos, de esta manera se obtienen los resultados presentados en la Tabla 4.10 y Tabla 4.11:

Tabla 4.10 Constantes cinéticas a 25 °C.

Control en capa de nernst		Control en capa productos		Control reacción química	
Constante	R ²	Constante	R ²	Constante	R ²
0,008	0,733	0,001	0,936	0,004	0,860

Tabla 4.11 Constantes cinéticas a 35 °C

Control en capa de nernst		Control en capa productos		Control reacción química	
Constante	R ²	Constante	R ²	Constante	R ²
0,010	0,734	0,002	0,933	0,006	0,859

Para poder elegir cual es la etapa controlante de la lixiviación se tomará en cuenta aquella que tenga un mejor ajuste (R²), dando como resultado que la etapa controlante es por capa de productos.

Para poder obtener la energía de activación, se grafican el logaritmo natural de los coeficientes cinéticos versus 1000/T, gráfico que se ajusta a una recta cuya pendiente es la energía de activación, como se puede apreciar en la Figura 4.25:

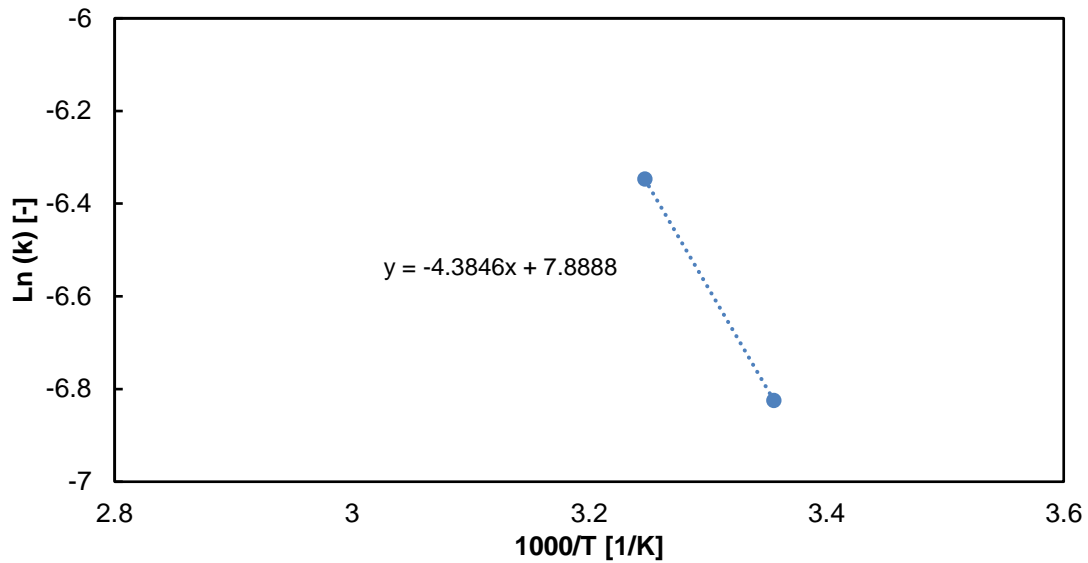


Figura 4.25 Linealización de $\ln(k)$ vs $1000/T$.

Con estos dos puntos no es posible aseverar que el comportamiento sea lineal, pero su resultado es coherente de acuerdo con lo mostrado con anterioridad, ya que el valor de la energía de activación calculado fue 36,5 kJ/mol, valor que es asociado a una cinética controlada por capa de productos; pero cabe destacar que este valor es muy próximo a un control por reacción química, esto sugiere que el control podría ser mixto..

CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El trabajo y análisis de este permite verificar que la hipótesis planteada en el presente trabajo de titulación es falsa, debido a que efectivamente el uso de nitrato de sodio como de nitrato férrico en conjunto con cloruro de sodio y ácido sulfúrico, logró degradar de manera más agresiva el mineral. Pero las extracciones de cobre en lixiviación no fueron significativamente mayores.

Se estableció que la extracción máxima de cobre se obtuvo bajo las siguientes condiciones: pretratamiento con 80% del consumo de ácido estándar, razón de ácidos clorhídrico y nítrico formados 5:1 considerando el 70% del cloruro de sodio estequiométrico, 50% de la humedad de impregnación con un tiempo de reposo de 14 días. La lixiviación se realizó con una solución lixivante que contenía 0,2 g/L de ion cúprico, 1,5 g/L de ion ferroso, 70 g/L de ion cloruro en medio sulfato, pH 1, 370 rpm, 25% de sólidos, 3 horas. Esto significó una extracción de cobre del 27%, sin importar el uso de nitrato de sodio o nitrato férrico en el pretratamiento.

Se demuestra la necesidad de oxígeno en el reposo del pretratamiento. Al privar de oxígeno en el reposo del pretratamiento, se logran extracciones que se comparan al caso base, lo que se debe a que el oxígeno es esencial para inhibir la formación del precipitado cloruro cuproso (CuCl).

Se observó que aumentar el porcentaje del consumo de ácido estándar, significa un aumento del porcentaje de extracción de cobre. Así mismo, aumentar el tiempo de reposo en el pretratamiento tiene el mismo resultado sobre el porcentaje de extracción.

Realizar un pretratamiento, utilizando cloruro de sodio y ácido sulfúrico concentrado seguido de un debido tiempo de reposo, donde se mantiene un nivel de humedad necesaria, ya es suficiente para poder solubilizar el mineral de cobre. Agregar nitrato de sodio al pretratamiento genera un leve aumento en las extracciones de cobre, y agregar nitrato férrico significó un mismo resultado que agregar nitrato de sodio, solo que con menores consumos específicos de reactivos.

Los consumos específicos de sales son 21 kg_{NaCl}/ton de mineral, para el caso del pretratamiento con NaCl-H₂SO₄, 18,2 kg_{NaCl}/ton de mineral y 3,8 kg_{NaNO₃}/ton de mineral para el caso del pretratamiento con NaCl-NaNO₃-H₂SO₄, y 14,4 kg_{NaCl}/ton de mineral y 2,8 kg_{Fe(NO₃)₃}/ton de mineral para el caso del pretratamiento con NaCl-Fe(NO₃)₃-H₂SO₄. Esto dice que el pretratamiento NaCl-NaNO₃-H₂SO₄, aun cuando entrega mejores resultados, tiene un consumo específico de sales, de manera total, mayor al pretratamiento NaCl-H₂SO₄, a diferencia del pretratamiento NaCl-Fe(NO₃)₃-H₂SO₄, el cual presenta el menor consumo específico de sales total, obteniendo resultados relativamente igual al pretratamiento NaCl-NaNO₃-H₂SO₄.

Existen diferencias sustanciales entre la lixiviación de un mineral a la de un mineral pretratado, dado que la del segundo presenta dos fases muy marcadas, una de extracción rápida que se debe a la degradación de los minerales gracias al pretratamiento, durante los primeros 20 minutos aproximadamente, y otra fase de lixiviación lenta que viene asociada a los sulfuros primarios que no fueron afectados por el pretratamiento.

Aumentar la concentración de ion cloruro en solución genera un efecto positivo en la extracción de cobre. Esto se debe porque al aumentar la concentración de cloruros de 0 a 70 g/L en la solución lixivante se trabaja en una zona donde no es posible encontrar a ninguna condición de potencial el precipitado CuCl.

Si bien las extracciones de cobre bordean el 30%, al ser la ley de este mineral del 0,12%, el PLS resultante no logra tener la concentración necesaria para poder entrar a un proceso de SX. Si se supone como condición mínima de 2 g/L de Cu²⁺ en solución, se debiese repetir el proceso de lixiviación alrededor de 18 veces con la misma solución lixivante para poder entrar al proceso de SX.

El análisis SEM muestra las diferencias en los productos de lixiviación para la mejor y peor condición de pretratamiento. Comprobando que este es efectivo, dado que en la peor condición se muestra una calcopirita prácticamente intacta, mientras que en la mejor condición se puede apreciar que esta se degradó, formando un compuesto de la forma Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}

El consumo de H_2SO_4 acumulado en lixiviación depende fuertemente del pretratamiento. Realizar un pretratamiento químico de 7 días de reposo al mineral de cobre, y lixiviarlo en una solución con 70 g/L de ion cloruro logra disminuir a un tercio de su valor inicial este consumo. Aumentar el tiempo de reposo de 7 a 14 días logra también disminuirlo, pero no de manera tan drástica. Mayores tiempos de reposo no lograrán disminuir notoriamente el consumo de ácido en lixiviación. Agregar sales nitradas tampoco tendrá un efecto considerable sobre este punto.

Existe una buena correlación entre los porcentajes de extracción y los potenciales obtenidos en lixiviación, dado que, a los potenciales obtenidos, se logra una lixiviación de ambos productos de la calcopirita (calcosina y covelina). Sin embargo, en ninguna ocasión se logra superar los 780 mV/ENH necesarios para poder lixiviar bajo un modelo oxidativo.

Para los pretratamientos usando NaCl y H_2SO_4 , durante la lixiviación se presentaron potenciales entre los 502-629 mV/ENH, esto permitió lixiviar los minerales de cobre bajo un modelo no oxidante. Sin embargo, la covelina (producto del modelo no oxidante) requiere un potencial superior para poder ser lixiviada.

Para los pretratamientos usando NaNO_3 o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ adicional al NaCl y H_2SO_4 , durante la lixiviación se presentaron potenciales entre los 603-626 mV/ENH, zona donde se encuentra estable el ion cúprico y el ion ferroso, lo que significó que los minerales se lixiviaran bajo un modelo no oxidante. La utilización de nitrato férrico en pequeñas dosis no logra ser suficiente para aumentar el potencial en la solución tal que permita una lixiviación oxidante.

Se identificó el problema de las bajas extracciones de cobre (bajo el 30%):

1. Existe una probabilidad de que los gases generados en el pretratamiento se contacten con los minerales. Esta probabilidad depende de la ley de cobre, y por lo tanto, al ser este mineral uno de leyes extremadamente bajas (0,12% de cobre), la probabilidad será menor.

2. El sistema extraía de mayor manera el hierro que el cobre, dado que la de hierro es aproximadamente 10 veces mayor a la de cobre, lo que generó que las cuplas $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ trabajaran de manera invertida.

Se determinó mediante análisis cinético del NSR que la velocidad de disolución del mineral pretratado está representada por un mecanismo difusional en la capa de productos, en donde la energía de activación calculada fue de 36,5 kJ/mol para un rango de temperatura de 25-35 °C.

A modo de recomendación para seguir la investigación, se propone lo siguiente:

- Estudiar los efectos de la sobre adición de hierro en el pretratamiento, y su efecto posterior en lixiviación.
- Estudiar los pretratamientos de manera comparativa entre el uso de cloruro de sodio, nitrato de sodio y nitrato férrico.
- Profundizar el estudio del uso de pretratamientos sucesivos.
- Estudiar los tiempos de reposo favorables para los pretratamientos sucesivos.
- Realizar lixivaciones de minerales pretratados tomando a menores tiempos, de tal manera que permita un análisis cinético más preciso.
- Estudiar lixiviación en medio nitrato sulfato de minerales pretratados.

CAPITULO 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A. Aracena, I. D. (2013). Chalcopryrite mineral leaching in presence of hydrogen peroxide at 20-50C. *Copper*, 131-136.
- Arce, E. G. (2002). A comparative study of electromechanical behavior of chalcopryrite, chalcocite and bornite in sulfuric acid solution. *International Journal of Mineral Processing*, 67, 17-28.
- Avendaño, P. H. (2013). *Estudio del equilibrio sólido-líquido de sistemas acuosos de minerales de cobre con agua de mar, aplicado a procesos de lixiviación*. Universidad de Antofagasta.
- Beverkog, B. &. (1998). *Pourboaix diagrams for the system copper-chlorine at 5-100°C*. Nykoping, Sweden: Rapport.
- Bonan, M. D. (1981). Chalcopryrite leaching by CuCl₂ in strong NaCl solutions. *Metallurgical and Materials transactions B*, 128(2), 269-274.
- Carneiro, M. L. (2007). The role of sodium chloride on surface properties of chalcopryrite leached with ferric sulphate. *Hydrometallurgy*, 87(3-4), pp. 73-82.
- Cartagena Fagerström, A. H. (2012). *Chile Patente nº WO 2012/162851*.
- Castellan, G. (1987). *Cinética química. En G. Castellan, Fisicoquímica*. Pearson Addison Wesley.
- Curia, M. V. (2010). *Estudio Fisicoquímico y catalítico del sistema Mn-O-V*. Tesis Doctoral Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas.
- D. Maurice, J. H. (1999). Ferric Chloride Leaching of a mechanically activated pentladite. *Hydrometallyrgy*, 289-312.
- D.W. Shiers, D. C. (2016). Copper extraction from chalcopryrite: Comparison of three non-sulfate oxidants, hypochlorous acid, sodium chlorate and potassium nitrate, with ferric sulfate. *Minerals Engineering*, 85, 55-65.

- Dutrizac, J. M. (s.f.). The effect of sodium chloride on the dissolution of chalcopyrite under simulated dump leaching conditions. *Metall. Trans. B*, 2310-2312.
- Fagerström Cartagena, A. C. (2017). *Chile Patente nº WO2017063099*.
- G. Debernardi, J. G. (2013). Evaluation of processing options to avoid the passivation of. *International journal of mineral processing*, 1-4.
- Gázquez, M. (2011). *Caracterización y valorización de residuos generados en la industria de producción de dióxido de titanio*. Huelva: Tesis Doctoral Universidad de Huelva, Departamento de Física Aplicada.
- Guerrero Araya, F. (2015). *Remoción de cobre de un concentrado de molibdenita mediante pretratamiento y lixiviación en medio NaCl-H₂SO₄*. Valparaíso, Chile: Universidad Técnica Federico Santa María.
- H.R.Watling. (2013). Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: 1. Review of acidic sulfate, sulfate–chloride and sulfate–nitrate process options. *Hydrometallurgy*, 140, 163-180.
- Hiroyoshi, N. K. (2004). Synergistic effect of cupric and ferrous ions on active-passive behavior in anodic dissolution of chalcopyrite in sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy*, 103-116.
- Hurlbut, D. (1960). *Manual de Mineralogía*. Barcelona: Reverté, S.A.
- 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. (2014). *Termodinámica de la lixiviación de cobre con agua de mar*.
- Ipinza, J. (s.f.). *Hidrometalurgia I*. Obtenido de Scribd:
<https://es.scribd.com/doc/3117450/Apunte-Hidro-I#>

- Ipinza, J. I. (2015). Identificación de compuestos formados durante el pretratamiento de la calcopirita con NaCl-H₂SO₄. *PERUMIN, 32 Convención minera*.
- J.P. Ibañez, J. I. (2013). Copper concentrate leaching in chloride-sulfate medium. *Copper*, 429-441.
- J.P. Ibañez, J. I. (2015). Lixiviación salina de concentrados de cobre: una alternativa para mejorar la rentabilidad del negocio. *Exponor*.
- Jones, D. P. (1976). The leaching of chalcopyrite with ferric sulphate and ferric chloride. *Extractive Metallurgy of Copper*, 633-653.
- Jorge Ipinza, D. (2016). Experiencias de uso de agua de mar en hidrometalurgia. // *Encuentro en uso de agua de mar y soluciones cloruradas en Metalurgia del Cobre*. Santiago, Chile.
- K. Yoo, S. K. (2010). Effect of chloride ions on leaching rate of chalcopyrite. *Minerals Engineering*, 471-477.
- K.Tkacova, P. (1988). Structural and temperature sensitivity of leaching of chalcopyrite with. *Hydrometallurgy*, 103-112.
- L. Velásquez-Yévenes, M. N. (2010). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions Part1. *Hydrometallurgy*, 108-113.
- L.A. Brickett, R. H. (1995). Comparison of methods used to inhibit bacterial activity in sulphide ore. *Hydrometallurgy*, 293-305.
- Lapidus, G. B.-M. (2010). The effect of chemical additives on the electroassisted reductive pretreatment of chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 35-41.
- Levenspiel. (2004). Capítulo 25: Reacciones fluido-partícula sólida. En O. Levenspiel, *Ingeniería de las Reacciones Químicas* (págs. 566-588). Limusa Wiley.

- Levenspiel, O. (2004). Capítulo 3: Interpretación de los datos obtenidos en un reactor intermitente. En O. Levenspiel, *Ingeniería de las reacciones químicas* (págs. 72-73). Limusa Wiley.
- Linge., H. (1977). Reactivity comparison of Australian chalcopyrite concentrates in acidified ferric solution. *Hydrometallurgy*, 219-233.
- Lu, Z. J. (2000). An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy*, 145-155.
- Lu, Z. J. (2000). The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy*, 189-202.
- M. Nicol, H. M. (2010). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions Part III. Mechanisms. *Hydrometallurgy*, 86-95.
- M., E. M. (s.f.). Elementos de Cinética Química Aplicable en Hidrometalurgia. En *Hidrometalurgia fundamentos, procesos y aplicaciones* (págs. 107-129).
- M.C. Ruiz, K. M. (2011). Chalcopyrite leaching in sulfate–chloride media at ambient pressure. *Hydrometallurgy*, 109, 37-42.
- Miranda, N. (2012). *Factibilidad técnica de la aglomeración y posterior lixiviación de minerales*. Santiago, Chile: Pontificia Universidad Católica.
- Miroslav D. Sokić, B. M. (2009). Kinetics of chalcopyrite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, 95, 273-279.
- Moncada, P. (2017). *Efecto de un pre-tratamiento químico en base NaCl-H₂SO₄ y reposo en el procesos de lixiviación de un mineral calcopirítico de baja ley*. Valparaíso, Chile: Universidad Técnica Federico Santa María.
- Nicol., M. (2010). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions Part I: The effect of solution potential. *Hydrometallurgy*, 108-113.

- Quispe, N. M. (2014). *Estudio electroquímico preliminar del mecanismo cinético de la lixiviación de la calcopirita en medio ácido sulfúrico-cloruro de sodio*. Valparaíso, Chile: Universidad Técnica Federico Santa María.
- Sandeep Panda, G. M. (2015). Reactor and column leaching studies for extraction of copper from two low grade resources: A comparative study. *Hydrometallurgy*.
- Sonnleitner, K. (2017). *Acondicionamiento salino de sulfuros, óxidos y mixtos para la optimizar*. Santiago, Chile: Universidad Técnica Federico Santa María.
- Tacia C. Veloso, J. J. (2016). Kinetics of chalcopyrite leaching in either ferric sulphate or cupric sulphate media in the presence of NaCl. *International Journal of Mineral Processing*, 148, 147-154.
- Torrejón, F. (2017). *Pretratamiento con NaCl-H₂SO₄ y lixiviación de un concentrado en medio cloruro sulfato*. Valparaíso, Chile: Universidad Técnica Federico Santa María.
- Velásquez, L. (2009). The kinetics of the dissolution of chalcopyrite in chloride media.
- Zumelzu, S. (2017). *Utilización de sales oxidantes como pretratamiento de un mineral aurífero para su posterior lixiviación*. Valparaíso, Chile: Universidad Técnica Federico Santa María.

CAPITULO 7. ANEXOS

I. Protocolos experimentales

1. Ley de cobre y hierro total.

- Pesar en una balanza con precisión de 1 [mg], 1 [g] de mineral en un vaso de precipitado de 250 [mL] en duplicado.
- Agregar una pizca (20 [mg]) de perclorato de potasio, KClO_4 . Adicionar 4 [mL] de ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4 ; 10 [mL] de ácido nítrico concentrado, HNO_3 ; y 10 [mL] de ácido clorhídrico concentrado, HCl . Agitar después de cada adición de ácido.
- Poner sobre placa calefactora hasta alcanzar $190\text{ }^\circ\text{C} \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$, evitando que la muestra salpique. Agitar suave y periódicamente.
- Retirar la muestra de la placa una vez que esté seca y sin vapores de ácido. Enfriar a temperatura ambiente.
- Adicionar 5 [mL] de ácido sulfúrico 1:1 y 20 [mL] de agua desionizada. Tapar los vasos con vidrio reloj y calentar hasta la ebullición para la disolución de las sales. Enfriar.
- Filtrar con papel filtro de mediana porosidad #40; 5B o equivalente y recibir el filtrado en un matraz aforado de 100 [mL]. Aforar con agua desionizada y homogeneizar.
- Diluir lo necesario para cuantificar la solución por espectrometría de absorción atómica (EAA).

2. Determinación de ley de cobre por método de 4 ácidos

- Pesar con una balanza con precisión de 1 [mg], 1 [g] de muestra en vaso de teflón con tapa del mismo material en duplicado.
- Adicionar 10 [mL] de ácido nítrico concentrado y agitar.
- Adicionar, con probeta de plástico, 5 [mL] de ácido fluorhídrico concentrado. Dejar reposar la mezcla por 15 minutos a temperatura ambiente.
- Calentar la mezcla, tapado, hasta desprendimiento de gases nitrosos. Enfriar.
- Adicionar 5 [mL] de ácido perclórico concentrado, calentar hasta estado sirupo y comienzo de sequedad. Enfriar.
- Adicionar 20 [mL] de ácido clorhídrico concentrado y 10 [mL] de agua desionizada, calentar a ebullición tapado.
- Retirar muestra de la placa y enfriar a temperatura ambiente.
- Filtrar la muestra con papel filtro de mediana porosidad #40; 5B o equivalente y recibir el filtrado en un matraz aforado de 100 [mL]. Aforar con agua desionizada y homogeneizar.
- Diluir lo necesario para cuantificar la solución por espectrometría de absorción atómica (EAA).

3. Determinación de ley de cobre soluble.

- Pesar en balanza con precisión de 1 [mg], 5 [g] de mineral en un matraz Erlenmeyer de 250 [mL] en duplicado.
- Agregar 50 [mL] de solución H₂SO₄ al 5% v/v al matraz Erlenmeyer.
- Agitar mecánicamente durante media hora a temperatura ambiente.
- Filtrar con papel filtro de mediana porosidad #40; 5B o equivalente y recibir en un matraz aforado de 250 [mL].
- Aforar con agua desionizada y homogeneizar. Diluir lo necesario para cuantificar la solución por espectrometría de absorción atómica (EAA).

4. Determinación de humedad de impregnación.

- Contactar 50 [g] de mineral con agua desionizada en proporciones que garanticen un 50% de sólidos en un vaso de precipitado de 250 [mL], en duplicado. Agitar durante 20 minutos.
- Filtrar cuidadosamente usando papel filtro de porosidad media #40, previamente pesado, en embudo analítico y dejar escurrir durante 1 hora (no usar vacío).
- Pesar el material filtrado y descontar el peso del papel filtro y del mineral para determinar el contenido de agua [mL].

5. Determinación de humedad natural.

- Masar en balanza con precisión de 1 [mg], aproximadamente 10 [g] de muestra en un recipiente previamente tarado.
- Masar recipiente con muestra en balanza con precisión de 1 [mg].
- Secar muestra durante 90 minutos a una temperatura de 105 °C. Enfriar a temperatura ambiente en un desecador. Registrar masa.
- Secar muestra por 30 minutos a una temperatura de 105 °C. Enfriar a temperatura ambiente en un desecador. Registrar masa.
- Repetir el paso anterior hasta que la masa de la muestra tenga una variación menor al 5%.
- Calcular el porcentaje de humedad de la muestra a partir de la siguiente ecuación:

$$\%humedad_{natural} = \frac{g \text{ muestra húmeda} - g \text{ muestra seca}}{g \text{ muestra húmeda}} * 100\%$$

6. Determinación consumo de ácido estándar de (kg H₂SO₄/ton_{mineral}).

- Masar en balanza con precisión de 1 [mg], 5 [g] de mineral, en un matraz Erlenmeyer.
- Adicionar con pipeta aforada, 25 [mL] de ácido sulfúrico 0,1 [N].
- Calentar y dejarlo en ebullición durante 1 minuto.
- Agitar la mezcla, en agitador magnético, por 30 minutos a temperatura ambiente.
- Filtrar la mezcla con papel filtro de mediana porosidad, recibir el filtrado en un vaso de precipitado de 250 [mL].
- Agregar 30 [mL] de agua desionizada para aumentar el volumen de la muestra.
- Agregar 2 gotas de fenoftaleína al 1% y titular el exceso de ácido con solución estandarizada de NaOH 0,1 [N].

- Calcular el consumo de ácido estándar de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Consumo estándar } H_2SO_4 = \frac{(V_1 * C_1 - V_2 * C_2) * 49,04}{\text{masa de mineral}}$$

Donde:

- V1 es la alícuota de solución ácida, en [mL].
- C1 es la concentración normal de dicha solución.
- V2 es el volumen usado de NaOH en la titulación.
- C2 es la concentración de dicho NaOH.

7. Determinación potenciométrica de cloruros.

- En un vaso de precipitado de 250 [mL] agregar una alícuota de 20 [mL] de la muestra en cuestión, en duplicado.
- En otro vaso de precipitado, disponer solución KNO₃ 1 [M] e instalar puente de Agar-Agar conectándolo con el vaso que contiene la muestra a analizar.
- Ubicar un electrodo de plata en el seno de la solución problema y un electrodo de referencia de calomelano en el vaso que contiene la solución de KNO₃.
- Titular con solución de nitrato de plata paulatinamente, hasta que se produzca el mayor salto en el voltaje.

El cálculo de la concentración de CL⁻ en la siguiente ecuación:

$$\frac{mgCl^-}{L_{muestra}} = \frac{A * N * 35,45 * 1000}{mL_{muestra}}$$

Donde:

- A son los mL gastados de AgNO₃ en titulación.
- N es la normalidad de la solución AgNO₃.

8. Determinación de la densidad aparente.

- Masar una probeta de 250 [cm³].
- Rellenar probeta con mineral hasta $\frac{3}{4}$ del volumen de la probeta, procurando que el extremo superior quede en ángulo de 45°.
- Golpear la probeta con fuerza sobre la mesa de trabajo, para acomodar y reordenar el mineral dentro de la probeta.
- Medir el volumen ocupado por el mineral (volumen total).
- Masar la probeta junto con el mineral.

La densidad aparente se obtiene de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\rho_{aparente} = \frac{\text{masa probeta con mineral} - \text{masa probeta}}{\text{volumen total}}$$

9. Determinación de la densidad absoluta.

- Masar en balanza con precisión de 1[mg], picnómetro limpio y seco.
- Llenar picnómetro con etanol. Masar.
- Secar picnómetro.
- Masar en balanza con precisión de 1 [mg], 2 [g] de mineral dentro del picnómetro.
- Agregar etanol al picnómetro hasta completar su volumen, procurando que el mineral esté completamente sumergido en el etanol (que no quede mineral seco). Masar.

La densidad absoluta se obtiene según la siguiente ecuación:

$$\rho_{absoluta} = \frac{C - A}{C + C - (A + D)} * \rho_{etanol}$$

Donde:

- A es la masa del picnómetro limpio y seco.
- B es la masa del picnómetro con etanol.
- C es la masa del picnómetro con mineral.
- D es la masa del picnómetro con mineral y etanol.

II. Conversión al electrodo normal de hidrógeno.

$$U_{ENH} = U_{med} + U_{ref}$$

Donde:

- U_{ENH} es el potencial redox referido al electrodo normal de hidrógeno.
- U_{med} es el potencial redox medido.
- U_{ref} es el potencial redox del sistema de referencia con respecto al electrodo normal de hidrógeno.

U_{ref} depende de la temperatura y aparece en la tabla C.

Tabla 7.1 Conversión al electrodo normal de hidrógeno, SenTix® ORP 900.

T °C	U_{ref} , mV	T °C	U_{ref} , mV
0	+224	35	+200
5	+221	40	+196
10	+217	45	+192
15	+214	50	+188
20	+211	55	+184
25	+207	60	+180
30	+203		

III. Análisis químico de cobre y hierro.

Tabla 7.2 Análisis químicos de CuT y FeT.

Tiempo de reposo, días	%Cons. de ácido estándar	Lixiviación. Condición base 25% sólidos, 4 h, 370 rpm, pH 1.		Extracción final		Balance de masas (Cu)			
		Conc. Cl ⁻ g/L	Temp., °C	Cu	Fe	Cu inicial, g	Cu PLS, g	Cu ripio, g	% error
7	20	0	Ambiente	15.15%	5.41%	0.138	0.021	0.115	1.71%
		35	Ambiente	18.36%	4.66%	0.138	0.025	0.110	2.65%
		70	Ambiente	16.98%	8.38%	0.138	0.024	0.110	3.51%
	50	0	Ambiente	17.45%	5.95%	0.138	0.024	0.110	2.72%
		35	Ambiente	20.41%	3.42%	0.138	0.028	0.105	4.54%
		70	Ambiente	17.10%	7.30%	0.138	0.024	0.110	3.42%
	80	0	Ambiente	18.23%	5.41%	0.138	0.025	0.110	3,10%
		35	Ambiente	21.63%	7.61%	0.138	0.030	0.103	4.63%
		70	Ambiente	23.65%	5.28%	0.138	0.033	0.100	4.76%
	100	0	Ambiente	20.68%	8.39%	0.138	0.029	0.104	4.59%
		35	Ambiente	22.37%	7.92%	0.138	0.031	0.103	3.74%
		70	Ambiente	23.88%	1.55%	0.138	0.033	0.102	2.86%
100, sin NaCl en pretrat.	0	Ambiente	17.43%	9.20%	0.138	0.024	0.110	3.01%	
	35	Ambiente	20.29%	9.78%	0.138	0.028	0.108	1.82%	
	70	Ambiente	21.85%	7.14%	0.138	0.030	0.105	2.78%	
14	80	70	Ambiente	25.18%	7.56%	0.092	0.023	0.067	4,49%
21	80	70	Ambiente	25.38%	6.66%	0.092	0.023	0.068	1.45%
14	80, razón 3:1	70	Ambiente	22.05%	5.09%	0.092	0.020	0.069	4.17%
	80, razón 4:1	70	Ambiente	24.30%	5.57%	0.092	0.022	0.067	4.29%
	80, razón 5:1	70	Ambiente	26.89%	6.24%	0.092	0.025	0.065	2.99%
14	80, con Fe(NO ₃) ₃	70	Ambiente	26.15%	3.37%	0.092	0.024	0.065	4.42%
	80, con Fe(NO ₃) ₃	70	25	28.52%	4.05%	0.092	0.026	0.063	4.54%
	80, con Fe(NO ₃) ₃	70	35	34.36%	4.46%	0.092	0.032	0.057	5.00%