UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES

ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA LIXIVIACIÓN DE SULFUROS DE COBRE DE BAJA LEY EN UN MEDIO SULFATO-CLORURO PRETRATADOS QUÍMICAMENTE CON NaCl - $NaNO_3$ - H_2SO_4

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

CAMILO ANDRÉS IGNACIO ARCOS ZAMORA

Valparaíso, Mayo 2019

RESUMEN

Los altos costos en el procesamiento de sulfuros de cobre vía chancado, molienda y flotación han sido un constante problema para las empresas mineras, dado que actualmente se ha producido un cambio mineralógico de los yacimientos, pasando desde sulfuros secundarios a sulfuros primarios (calcopirita), sumado a la disminución de las leyes, llegando a minerales con leyes entorno al 0,2% Cu, conocidos como sulfuros de baja ley. Es por esto por lo que, el gran desafío en la minería se ha enfocado en dar rentabilidad al procesamiento estos minerales, por lo cual hoy en día la mejor elección es procesarlos por medio de una vía hidrometalúrgica, dado que esta vía ostenta de menores costos de procesamiento.

Durante los últimos años se han sumado diversos estudios enfocados en el pretratamiento y la posterior disolución de concentrados y minerales calcopiriticos, logrando determinar que la dosificación de NaCl en el pretratamiento proporciona mejores resultados que la lixiviación convencional.

En el presente trabajo se suma en el pretratamiento la dosificación de $NaNO_3$ para formar agua regia “in situ” mediante la aplicación de la metodología EMELA® modificada, con lo cual generar un ataque más agresivo del mineral. Por otra parte, se modifican diversas variables determinantes de la etapa de lixiviación, estas son: pH, concentración de cloruro, granulometría, temperatura y tiempo de proceso, con esto se determina la mejor condición de trabajo.

Se logra una máxima extracción de cobre de un 83% (0,48[g/L]) y de hierro de un 40% (2,4[g/L]) de un mineral con una ley de 0,12% Cu y 1,13% Fe, a partir de un pretratamiento dosificando NaCl y $NaNO_3$ a razón 5:1 respecto a la formación de HCl y HNO_3 respectivamente, un consumo de ácido de 80%, una humedad de impregnación de un 20% y un reposo de 14 días. Una lixiviación a pH 1, una solución lixiviante con 70 [g/L] Cl^-, 1,5 [g/L] Fe^{2+} y 0,2 [g/L] Cu^{2+}, un tiempo de lixiviación de 3 [h], una temperatura a 65°C, 370 rpm, 25% de sólidos y trabajando con una granulometría -90 [µm].

Por medio de un análisis estadístico con la ayuda del programa IBM SPSS Statistics, se determina en la lixiviación la influencia de la granulometría entre +75-90[µm], además de su sensibilidad frente a cambios en granulometría y temperatura.

Palabras claves: cobre, lixiviación, pretratamiento, cloruro, calcopirita

ABSTRACT

The high costs in the processing of copper sulphides via crushing, grinding and flotation have been a constant problem for mining companies, given that there has been a mineralogical change of the deposits, going from secondary sulphides to primary sulfides (chalcopyrite), added to the decrease in laws, reaching minerals with laws around 0,2% Cu, known as low grade sulfides. This is why, the great challenge in mining has focused on giving profitability to processing these minerals, so today the best choice is to process them through a hydrometallurgical road, since this route has lower costs of processing.

During the last years several studies have been added focused on the pretreatment and the subsequent dissolution of concentrates and calcopyritic minerals, being able to determine that the dosage of NaCl in the pretreatment provides better results than the conventional leaching.

In the present work, the dosage of $NaNO_3$ is added in the pretreatment to form regia water "in situ" through the application of the modified EMELA® methodology, with which to generate a more aggressive attack of the mineral. On the other hand, several determinant variables of the leaching stage are modified, these are: pH, chloride concentration, granulometry, temperature and time of process, with this the best working condition is determined.

A maximum copper extraction of 83% (0,48 [g/L]) and 40% iron (2,4 [g/L]) of a mineral with a grade of 0,12% Cu is achieved. and 1,13% Fe, from a pretreatment dosing NaCl and $NaNO_3$ at a ratio of 5: 1 with respect to the formation of HCl and HNO_3 respectively, an acid consumption of 80%, an impregnation humidity of 20% and a rest of 14 days. A leaching at pH 1, a leaching solution with 70 [g/L] Cl^-, 1,5 [g / L] Fe^{2+} and 0,2 [g / L] Cu^{2+}, a leaching time of 3 [h], a temperature at 65 ° C, 370 rpm, 25% solids and working with a granulometry -90 [µm].

By means of a statistical analysis with the help of the IBM SPSS Statistics program, the influence of the granulometry between +75-90 [µm] is determined in leaching, in addition to its sensitivity to changes in granulometry and temperature.

Keywords: copper, leaching, pretreatment, chloride, chalcopyrite

INDICE

RESUMEN 1

ABSTRACT 3

INDICE 4

INDICE DE FIGURAS 10

INDICE DE TABLAS 14

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN 17

1.1. Introducción general 17

1.2. Definición del problema 19

1.3. Hipótesis 19

1.4. Objetivos 20

1.4.1. Objetivo general 20

1.4.2. Objetivos específicos 20

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES TEÓRICOS 21

2.1. Sulfuros de Cobre 21

2.1.1. Sulfuros secundarios 23

2.1.2. Sulfuros primarios 23

2.2. Calcopirita 24

2.2.1. Disolución de calcopirita en medio sulfato 24

2.2.2. Pasivación de la calcopirita 25

2.2.3. Termodinámica de disolución 28

2.2.4. Lixiviación en medio sulfato-cloruro 29

2.3. Mecanismos de disolución de calcopirita en un medio cloruro 34

2.3.1. Disolución oxidante 34

2.3.2. Disolución reductora/oxidante 35

2.3.3. Disolución no oxidante 36

2.4. Pretratamientos Químicos 38

2.4.1. Pretratamiento químico NaCl – H_2SO_4 38

2.4.2. Pretratamiento químico NaCl – $NaNO_3$ – H_2SO_4 39

2.5. Modelo cinético del núcleo sin reaccionar 41

2.5.1. Control difusional a través de la película líquida 42

2.5.2. Control difusional a través de capa de productos 42

2.5.3. Control químico 43

2.6. Control Modelo cinético corregido 43

2.7. Ley de Arrhenius 44

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL 46

3.1. Mineral 46

3.2. Reactivos 47

3.3. Técnicas instrumentales 48

3.3.1. Espectroscopia de absorción atómica 48

3.3.2. Determinación de cloruro 50

3.3.3. Difracción de rayos X 52

3.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) 54

3.4. Metodología experimental 57

3.4.1. Preparación del mineral 58

3.4.2. Pretratamiento químico en medio NaCl – H_2SO_4 59

3.4.3. Lixiviación 62

3.4.4. Lavado ácido 63

3.4.5. Condición favorable de tiempo de reposo en pretratamiento 64

3.4.6. Condición favorable de adición de $NaNO_3$ en el pretratamiento 64

3.4.7. Evaluación de variables en lixiviación 65

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 69

4.1. Determinación de condiciones favorables en pretratamiento y solución lixiviante. 69

4.1.1. Efecto de dosificación de reactivos en pretratamiento y Cl^- en solución lixiviante 69

4.1.2. Efecto del tiempo de reposo en pretratamiento 74

4.1.3. Efecto de la aireación en el pretratamiento 77

4.1.4. Efecto de la adición de $NaNO_3$ en el pretratamiento 79

4.2. Análisis morfológico de ripios 83

4.2.1. Mejor Condición 83

4.2.2. Peor Condición 85

4.3. Balance de Masa 86

4.4. Análisis de cambios en la lixiviación 88

4.4.1. Efecto del tiempo de lixiviación y granulometría del mineral 88

4.4.2. Análisis del efecto de la granulometría mediante el modelo del núcleo recesivo corregido 91

4.4.3. Efecto de la concentración de Cloruro 93

4.4.4. Análisis del efecto de la concentración de cloruro mediante el modelo del núcleo recesivo corregido 99

4.4.5. Efecto de la variación de pH 102

4.4.6 Análisis del efecto del pH mediante el modelo del núcleo recesivo corregido 108

4.4.7. Efecto de la variación de temperatura 110

4.4.8. Análisis del efecto de la temperatura mediante el modelo del núcleo recesivo corregido 115

4.5. Análisis estadístico de las variables influyentes en lixiviación 118

4.5.1. Verificación de Supuestos 123

4.5.2. Independencia 123

4.5.3. Normalidad 124

4.5.4. Homocedasticidad 124

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 125

REFERENCIAS 127

ANEXOS 132

Anexo A. Protocolos propiedades físico – químicas 132

Anexo A1. Determinación cobre y hierro soluble 132

Anexo A2. Determinación cobre y hierro total (4 ácidos) 132

Anexo A3. Densidad aparente 133

Anexo A4. Densidad absoluta 133

Anexo A5. Humedad natural 134

Anexo A6. Humedad impregnación 134

Anexo A7. Consumo estándar de ácido 134

Anexo B. Análisis modelo del núcleo recesivo corregido 136

Anexo B1. Intervalo de confianza a diferentes granulometrías 136

Anexo B2. Intervalo de confianza a diferentes concentraciones de cloruro (+180-212[µm]) 136

Anexo B3. Intervalo de confianza a diferentes concentraciones de cloruro (+75-90[µm]) 137

Anexo B4. Intervalo de confianza a diferentes concentraciones de cloruro (+38-45[µm]) 137

Anexo B5. Intervalo de confianza a diferentes pH (+180-212[µm]) 138

Anexo B6. Intervalo de confianza a diferentes pH (+75-90[µm]) 138

Anexo B7. Intervalo de confianza a diferentes pH (+38-45[µm]) 139

Anexo B8 Intervalo de confianza a diferentes temperaturas (+180-212[µm]) 139

Anexo B9. Intervalo de confianza a diferentes temperaturas (+75-90[µm]) 140

Anexo B10. Intervalo de confianza a diferentes temperaturas (+38-45[µm]) 140

Anexo C. Análisis aproximación estadística mediante IBM SPSS Statistics 141

Anexo C1 Datos normalizados para diseño de primer orden 141

Anexo C2. Datos normalizados para diseño de segundo orden 142

Anexo C3. Verificación de Normalidad 143

Anexo C4. Verificación de Homocedasticidad 145

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Representación de mineralización de compuestos de cobre (Velásquez, L. CopperClor 2016) 22

Figura 2.2 Curva Transiente i/E para calcopirita en medio ácido con zonas de pasividad y actividad 27

Figura 2.3 Diagrama de Pourbaix parcial del sistema Cu-Fe-S a 25°C, $[Cu^{2+}] = [Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 0.1M$ (Velásquez, 2009) 28

Figura 2.4 Diagrama pCl-potencial de equilibrio del sistema Cu-Cl-H_2O. Concentraciones de especies $10^{-2}M$ a 25°C (Ipinza J, 2014) 31

Figura 2.5 Diagrama Eh-pH sistema Cu-Cl-H_2O condición estándar (Moncada, 2017) 31

Figura 2.6 Distribución de especies Cu^{+}/Cl^{-} a $[Cu^{+}] = 1.2x10^{-2}M$ y T = 25°C (Velásquez L., 2009) 32

Figura 2.7 Distribución de especies Cu^{2+}/Cl^{-} a $[Cu^{2+}] = 6.7x10^{-2}M$ y T = 25°C (Velásquez L., 2009) 32

Figura 2.8 Distribución de especies Fe^{3+}/Cl- a $[Fe^{3+}] = 5.38x10^{-3}M$ y T = 25°C (Velásquez L., 2009) 33

Figura 2.9 Esquematización modelo cinético de núcleo recesivo 41

Figura 3.10 Espectroscopio de absorción atómica PerkinElmer modelo PinAAcle 900F DIMM, UTFSM 50

Figura 3.11 Sistema de lectura de cloruro Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales (DIMM), UTFSM 52

Figura 3.12 Difractómetro Buker modelo D8 de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso 53

Figura 3.13 Equipo de microscopia electrónica de Barrido del departamento de metalurgia, USACH 55

Figura 3.14 Análisis morfológico de la muestra mineral por SEM 57

Figura 3.15 Equipo de tamizaje DIMM, UTFSM 59

Figura 3.16 Etapa de aglomeración en el pretratamiento 61

Figura 3.17 Esquematización de las lixiviaciones realizadas a partir de la modificación de variables 68

Figura 4.18 Resultados de lixiviación a 4[h] con 0[g/L] de Cl^- en solución lixiviante a pH 1 y temperatura ambiente 70
Figura 4.19 Resultados de lixiviación a 4[h] con 35[g/L] de Cl^- en solución lixiviante a pH 1 y temperatura ambiente 71
Figura 4.20 Resultados de lixiviación a 4[h] con 70[g/L] de Cl^- en solución lixiviante a pH 1 y temperatura ambiente
72**Figura 4.21** Resultados de lixiviación de 4[h] con 70[g/L] de Cl^- en la solución lixiviante y un pretratamiento con un CEA de 80% o sin pretratamiento a pH 1 y temperatura ambiente 75
Figura 4.22 Resultados de lavado ácido de 1[h] con 20[g/L] de Cl^- en solución, un pretratamiento con un CEA de 80% o sin pretratamiento, pH 1 y temperatura ambiente 78
Figura 4.23 Resultados de lixiviación al pretratar con $NaCl$-H_2SO_4-$NaNO_3$ a diferentes razones de HCl/HNO_3 y con $NaCl$-H_2SO_4 a un CEA de 80%, pH 1, temperatura ambiente, reposo de 14 días y 70[g/L] de Cl^- en solución lixiviante 82
Figura 4.24 Análisis de ripios mediante SEM al mineral pretratado con 80% CEA, 14 días de reposo y 70[g/L] de Cl^- en solución lixiviante. (izquierda) imagen (derecha) mapeo. 84
Figura 4.25 Análisis del objeto 6656 mediante SEM al mineral pretratado con 80% CEA, 14 días de reposo y 70[g/L] de Cl^- en solución lixiviante 85
Figura 4.26 Análisis de ripios mediante SEM a mineral pretratado con un CEA de 20%, 7 días de reposo y 70[g/L] de Cl- en solución lixiviante. (izquierda) imagen (derecha) mapeo 86
Figura 4.27 Resultados Lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo y 70[g/L] de Cl^- en solución lixiviantes a diferentes rangos granulométricos 89
Figura 4.28 Potencial redox de solución para lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo a diferentes rangos granulométricos. 91
Figura 4.29 Diagrama pCl-potencial de equilibrio del sistema Cu-Cl-H_2O. Concentraciones de especies 10^{-2}M a 25°C, (azul) 100 [g/L] - (rojo) 70 [g/L] - (verde) 50 [g/L] 94
Figura 4.30 Potencial redox de solución para lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo y una granulometría +180-212[µm], a diferentes concentraciones de cloruro 95

Figura 4.31 Potencial redox de solución para lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo y una granulometría +75-90 [µm], a diferentes concentraciones de cloruro 96
Figura 4.32 Potencial redox de solución para lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo y una granulometría +38-45[µm], a diferentes concentraciones de cloruro 96
Figura 4.33 Resultados lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo a una granulometría entre +180-212[µm] y a diferentes concentraciones de cloruro en solución lixiviante 97
Figura 4.34 Resultados lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo a una granulometría entre +75-90[µm] y a diferentes concentraciones de cloruro en solución lixiviante 98
Figura 4.35 Resultados lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo a una granulometría entre +38-45[µm] y a diferentes concentraciones de cloruro en solución lixiviante 98
Figura 4.36 Potencial redox de solución para lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo y una granulometría +180-212[µm], a diferentes pH 103
Figura 4.37 Potencial redox de solución para lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo y una granulometría +75-90[µm], a diferentes pH 103
Figura 4.38 Potencial redox de solución para lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo y una granulometría +38-45[µm], a diferentes pH 104
Figura 4.39 Diagrama Eh-pH sistema Cu-Cl-H_2O condición estándar ;(achurado) zona de lixiviación 105
Figura 4.40 Resultados lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo a una granulometría entre +180-212[µm] a diferentes pH 106
Figura 4.41 Resultados lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo a una granulometría entre +75-90[µm] a diferentes pH 107
Figura 4.42 Resultados lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo a una granulometría entre +38-45[µm] a diferentes pH 107
Figura 4.43 Resultados lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo a una granulometría entre +180-212[µm] a diferentes temperaturas 111
Figura 4.44 Resultados lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de

reposo a una granulometría entre +75-90[µm] a diferentes temperaturas 111
Figura 4.45 Resultados lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo a una granulometría entre +38-45[µm] a diferentes temperaturas 112
Figura 4.46 Potencial redox de solución para lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo y una granulometría +180-212[µm], a diferentes temperaturas 113
Figura 4.47 Potencial redox de solución para lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo y una granulometría +75-90[µm], a diferentes temperaturas 114
Figura 4.48 Potencial redox de solución para lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo y una granulometría +38-45[µm], a diferentes temperaturas 114

INDICE DE TABLAS

Tabl 2.1 Reacciones esperadas en la etapa de lixiviación de los principales sulfuros de cobre en medio sulfato-cloruro (Ipinza, J, 2014) 33
Tabla 2.2 Reacciones de disolución del HCl y H_2SO_4 (Ipinza, 2014) 39
Tabla 3.3 Caracterización mineralógica mineral de cobre 46
Tabla 3.4 Caracterización física del mineral 47
Tabla 3.5 Especificación de reactivos utilizados en proceso 47
Tabla 3.6 Análisis de Ripios, PLS y mineral de cabeza 48
Tabla 3.7 Ley total y soluble de Cu/Fe del mineral de cabeza 50
Tabla 3.8 Condiciones de operación para Difracción de rayos X 53
Tabla 3.9 Análisis por SEM de muestra mineral en % masa 55
Tabla 3.10 Análisis morfológico mediante SEM de la muestra mineral en % masa 56
Tabla 3.11 Parámetros de trabajo en etapa de pretratamiento NaCl – H2SO4 60
Tabla 3.12 Condiciones experimentales de lixiviación agitada 62
Tabla 3.13 Concentraciones experimentales de iones en solución lixiviante 63
Tabla 3.14 Condiciones experimentales de lavado ácido 63
Tabla 3.15 Parámetros de trabajo etapa de pretratamiento NaCl - H_2SO_4 – $NaNO_3$ 65
Tabla 3.16 Clasificación de cambios en variable granulométrica 66
Tabla 3.17 Parámetros de trabajo para pretratamiento y lixiviación 67
Tabla 4.18 Dosificación de reactivos en pretratamiento químico NaCl-H_2SO_4 69
Tabla 4.19 Resumen potenciales redox a 0 y 2 horas de los diferentes CEA y concentración de ion cloruro en solución 74
Tabla 4.20 Resumen de potenciales de solución a las 0 y 2 [h] de los diferentes tiempos de reposo 77
Tabla 4.21 Dosificación de reactivos al pretratar con NaCl-H_2SO_4-$NaNO_3$ con un CEA de 80% 80
Tabla 4.22 Resumen de potenciales de solución a las 0 y 3 [h] de las diferentes razones de HCl/HNO_3 83
Tabla 4.23 Composición química del objeto 6656 analizado mediante SEM 84
Tabla 4.24 Composición química de los objetos 6661 y 6664 analizados mediante SEM

86
Tabla 4.25 Resumen de balances de masa (Cu) para las diferentes lixiviaciones durante la metodología EMELA® 87
Tabla 4.26 Resumen % extracción de Fe para mejor condición EMELA® y lixiviación a diferentes rangos granulométricos 90
Tabla 4.27 Tiempos para la etapa de control químico y difusional para un mineral pretratado con $NaNO_3$-NaCl-H_2SO_4 y lixiviado con 70[g/L] Cl^- en solución, respecto a la granulometría del mineral 91
Tabla 4.28 Intervalo de confianza de la etapa de control químico y difusional para un mineral pretratado con $NaNO_3$-NaCl-H_2SO_4 y lixiviado con 70[g/L] Cl^- en solución, respecto a la granulometría del mineral 92
Tabla 4.29 Extracción de cobre en pretratamiento – lixiviación y tiempo de lixiviación corregido para cada granulometría 93
Tabla 4.30 Tiempos para la etapa de control químico y difusional para un mineral pretratado con $NaNO_3$-NaCl-H_2SO_4 y lixiviado a diferentes concentraciones de cloruro en la solución lixiviante 99
Tabla 4.31 Intervalo de confianza para la etapa de control químico y difusional para un mineral pretratado con $NaNO_3$-NaCl-H_2SO_4 y lixiviado a diferentes concentraciones de cloruro en la solución lixiviante 100
Tabla 4.32 Extracción de cobre en pretratamiento-lixiviación y tiempo de lixiviación corregido para los diferentes rangos granulométricos a las diferentes concentraciones de cloruro 101
Tabla 4.33 Tiempos para la etapa de control químico y difusional para un mineral pretratado con $NaNO_3$-NaCl-H_2SO_4 y lixiviado con 70[g/L] Cl^- en solución lixiviante, a diferentes pH y granulometrías 108
Tabla 4.34 Intervalo de confianza para la etapa de control químico y difusional para un mineral pretratado con $NaNO_3$-NaCl-H_2SO_4 y lixiviado a diferentes pH en solución lixiviante 109
Tabla 4.35 Extracción de cobre en pretratamiento-lixiviación y tiempo de lixiviación corregido a diferentes granulometrías y pH 109
Tabla 4.36 Resumen % extracción de Fe a 3[h] para cada lixiviación a los diferentes rangos granulométricos y temperaturas 113

Tabla 4.37 Tiempos para la etapa de control químico y difusional para un mineral pretratado con $NaNO_3$-NaCl-H_2SO_4 y lixiviado con 70[g/L] Cl^- en solución lixiviante, a diferentes temperaturas y granulometrías 115
Tabla 4.38 Intervalo de confianza para la etapa de control químico y difusional para un mineral pretratado con $NaNO_3$-NaCl-H_2SO_4 y lixiviado a diferentes temperaturas 116
Tabla 4.39 Extracción de cobre en pretratamiento-lixiviación y tiempo de lixiviación corregido para cada granulometría a las diferentes temperaturas 117
Tabla 4.40 Comparación procesamiento de calcopirita en medio sulfato-cloruro 118
Tabla 4.41 Variables ingresadas al diseño del diseño de primer orden mediante el programa IBM SPSS Statistics 25 120
Tabla 4.42 Coeficientes representativos de diseño de primer orden, IBM SPSS Statistics 25 120
Tabla 4.43 Variables ingresadas al diseño de segundo orden, IBM SPSS Statistics 25121
Tabla 4.44 Coeficientes representativos de diseño de segundo orden, IBM SPSS Statistics 25 121
Tabla 4.45 Análisis de varianza para la extracción del diseño de segundo orden, IBM SPSS Statistics 25 123

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción general

Actualmente el procesamiento por vía hidrometalúrgica se ha visto mermado por los cambios en la mineralogía de los yacimientos mineros al pasar desde minerales oxidados y sulfuros secundarios a minerales sulfurados de cobre primarios. También ha comenzado a descender la ley de cobre, llegando hoy en día a leyes por debajo de 0,2% de cobre, estos minerales son conocidos como minerales de baja ley.

El gran problema es que los sulfuros primarios de cobre presentan bajas recuperaciones al ser procesados a temperatura ambiente mediante una lixiviación en medio sulfato, por lo que a las empresas mineras le es más factible procesar estos minerales mediante un proceso de flotación, pero el proceso de flotación es conocido por ser costoso, si además se suma el posterior proceso pirometalúrgico. Debido a esto es que se ha estado investigando durante años el comportamiento de minerales calcopiriticos en lixiviación.

La rentabilidad del proceso es realmente importante, ya que es rentable procesar minerales sulfurados de alta ley por medio de flotación, pero no así para minerales sulfurados de baja ley, es por esto por lo que se busca lixiviar los sulfuros de baja ley para aumentar la rentabilidad del proceso, dado que la hidrometalurgia posee varios puntos a favor por sobre la pirometalurgia: i) opera a temperatura ambiente ii) menor consumo energético e hídrico. Según la comisión chilena del cobre (COCHILCO), en el año 2017 el proceso hidrometalúrgico sólo consumió un 14% del total hídrico, mientras la etapa de concentración consumió un 67% y las etapas de fundición y refinación en conjunto consumieron un 4% del total (COCHILCO, 2018).

Hoy en día existen dos procesos por los cuales es posible lixiviar a la calcopirita, estos son la biolixiviación y la lixiviación en medio sulfato-cloruro. Uno de estos procesos es la biolixiviación, proceso por el cual se extrae cobre desde minerales oxidados y sulfurados secundarios. Este proceso aventaja a la lixiviación en medio sulfato, ya que combina la acción oxidativa de las bacterias con la acción química del ácido sulfúrico y del oxígeno.

En la actualidad, se ha desarrollado una tecnología (BioSigma-cloruro), la cual incluye microorganismos con resistencia al ion cloruro en un rango acotado, permitiendo

compatibilizar las tecnologías de biolixiviación con lixiviación clorurada con una concentración de 20 [g/L] Cl^-, de tal forma que, desde un mineral primario (calcopirita-bornita) con 72 días de biolixiviación a una temperatura de 80°C y con 10 días de reposo, es posible obtener una recuperación de 44% de cobre (Bobadilla-Fazzini, 2016). Aunque algunos de los motivos por el que se ha disminuido el uso de la biolixiviación son:

i) Lenta velocidad de reacción
ii) Alta inversión en tecnología
iii) Bajas concentraciones de metal de interés en los lixiviados finales (0,5 - 3[g/L])
iv) Microorganismos sensibles a elementos tóxicos en refino y agua de mar

El procesamiento de minerales sulfurados mediante lixiviación en medio sulfato-cloruro aventaja a la biolixiviación, ya que no involucra organismos en el proceso, posee alta velocidad de reacción y existe la posibilidad de trabajar con agua de mar. También este medio se asocia a valores de potencial redox por debajo de los 600 mV/ENH, donde se promueve la disolución de la calcopirita, dado por la formación de complejos cloro-cobre, provocando un dominio de la cupla redox Cu^{2+}/Cu^{+}.

Además, Considerando que los yacimientos calcopiriticos son alrededor de un 70% de las reservas de cobre mundial (Wang, 2005), por lo que la adición de iones cloruro en la lixiviación es propicio para el procesamiento de los sulfuros primarios de baja ley, ya que elimina la refractariedad de la calcopirita frente a la lixiviación.

Actualmente, a partir de varias investigaciones, además de la lixiviación, el pretratamiento químico de la calcopirita toma gran relevancia, ya que es posible disminuir las adiciones de reactivos y los tiempos de proceso (Moncada, 2017); (Torrejon, 2017). El pretratamiento químico se basa en la dosificación de reactivos como NaCl y H_2SO_4, que entran en contacto solido-solido con el mineral, seguido de un reposo por un lapso de tiempo con una constante humectación.

Hace unos años una investigación se enfocó en el pretratamiento de sulfuros primarios como calcopirita y enargita, quedando en evidencia la posibilidad de extraer cobre desde un mineral calcopiritico por sobre el 70%, a partir de un reposo de aproximadamente 120 días (Ipinza J., Ibañez J., Flaquer J., Engdahl O., 2015). Por lo tanto, se busca enfocar

parte del estudio en la acción del pretratamiento, el cual favorece la degradación de los compuestos de cobre.

En la actualidad, el Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Minería (DIMM) de la Universidad Técnica Federico Santa María, aplica una nueva técnica a cada mineral con el objetivo de maximizar la extracción de cobre, obteniendo las condiciones favorables para el pretratamiento y lixiviación. Esta nueva técnica es designada como Extracción Máxima de Especies por Lixiviantes Agresivos (EMELA®) (Ipinza, Ibañez, Flaquer, Engdalh, & Sonnleitner, 2016).

El presente trabajo de memoria consiste en aplicar la técnica EMELA® modificada para obtener las mejores condiciones en el pretratamiento y lixiviación de un mineral sulfurado de cobre de baja ley. Posteriormente, con las mejores condiciones pretratar y lixiviar el mineral en rangos de granulometrías -212 [µm], modificando en la lixiviación algunas de las variables más influyentes, para luego mediante un análisis estadístico determinar la o las variables relevantes para obtener la máxima extracción de cobre desde la calcopirita.

1.2. Definición del problema

En la actualidad, incluso cuando existen diversas investigaciones que han proporcionado información relevante sobre la eliminación de la refractariedad de la calcopirita al trabajar en medio cloruro (Quispe, 2014); (Moncada, 2017); (Velásquez, 2009), resulta necesario profundizar en este tema al investigar el comportamiento de un mineral sulfurado de cobre de baja ley, al ser atacado agresivamente en el pretratamiento al trabajar con NaCl - $NaNO_3$ - H_2SO_4 y su posterior disolución mediante una lixiviación modificada en medio cloruro.

1.3. Hipótesis

El uso de un pretratamiento químico con adición de NaCl y H_2SO_4 concentrado provoca mejoras en la respuesta a la lixiviación de la calcopirita; al añadir $NaNO_3$ en el pretratamiento, se conseguirá una mejora en la recuperación de cobre al degradar de manera más agresiva el mineral.

En la lixiviación de la calcopirita, variables como la granulometría del mineral, tiempo de proceso, pH, temperatura y concentración de cloruro provocan importantes efectos en las recuperaciones de cobre; al lixiviar un mineral pretratado de cobre, modificando las anteriores variables, se logrará valorizar cada uno de sus efectos a partir de una aproximación estadística del proceso.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

- Establecer las mejores condiciones al pretratar con NaCl -$NaNO_3$-H_2SO_4 y lixiviar en medio sulfato/cloruro un mineral sulfurado de cobre de baja ley con granulometría fina.

1.4.2. Objetivos específicos

- Determinar las concentraciones favorables de H_2SO_4, NaCl y $NaNO_3$ en el pretratamiento que maximizan la extracción de cobre desde la calcopirita en la lixiviación.

- Determinar el tiempo de reposo favorable en el pretratamiento químico que maximiza la extracción de cobre en la lixiviación.

- Evaluar la influencia de la concentración de cloruro en la solución lixiviante sobre la máxima extracción de cobre.

- Determinar el efecto del cambio de pH, temperatura y granulometría sobre la extracción de cobre.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.1. Sulfuros de Cobre

Una mena es un mineral del cual es posible extraer un elemento químico, comúnmente un compuesto metálico o no metálico, este compuesto debe encontrarse en una cantidad suficiente para generar beneficios mediante su extracción química, bacterial o por concentración.

Asociado a una mena siempre se encuentra una ganga, la que está constituida por un conjunto de compuestos sin valor económico y al momento de explotar el yacimiento, estos compuestos no generan ganancias económicas a la empresa minera.

La extracción de una mena de cobre es rentable cuando hay alrededor de 2[kg] de cobre por 1000[kg] de mena, o sea una ley de 0,2% (Instituto Europeo del Cobre, 2018), lo que representa el porcentaje de cobre que encierra una determinada muestra. Los minerales de cobre existen en la corteza terrestre en una gran cantidad, diferenciándose por las profundidades en que se encuentren inmersos y sus características de formación.

En la figura 2.1 se muestra una representación de la mineralización de la corteza terrestre respecto a compuestos de cobre. De estas 4 zonas, sólo 3 están constituidas por minerales de cobre, las cuales son: óxidos de cobre, sulfuros secundarios y sulfuros primarios.

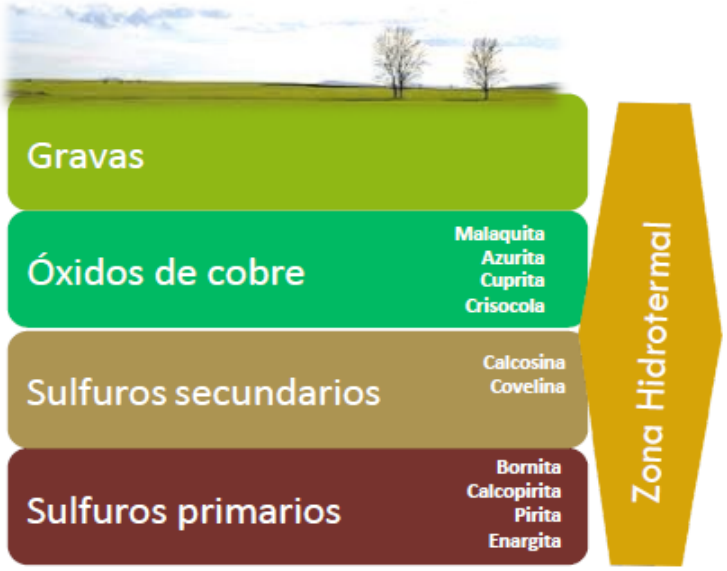


Figura 2.1 Representación de mineralización de compuestos de cobre (Velásquez, L., 2016)

El estudio en los últimos años se encuentra enfocado en el tratamiento de los sulfuros mediante la vía hidrometalúrgica. Los sulfuros secundarios han podido ser procesados de manera exitosa a nivel industrial, pudiendo recuperar entre un 72 a 75% de cobre total en ciclos de lixiviación de 90 días (Reyes, 2011) al lixiviar en un medio sulfato-cloruro. La mayor dificultad se centra en el procesamiento de los sulfuros primarios como la calcopirita, debido a su respuesta refractaria al ser lixiviada en un medio sulfato.

Las principales especies de cobre que están presentes en los minerales sulfurados en los yacimientos son las siguientes:

Sulfuros primarios de cobre, poseen una disolución lenta o muy lenta a temperatura ambiente en un medio sulfato, algunos ejemplos son:

- Calcopirita ($CuFeS_2$)
- Enargita (Cu_3AsS_4)
- Bornita (Cu_5FeS_2)

Sulfuros secundarios de cobre, poseen una disolución más rápida que las primarias al trabajar a las mismas condiciones, algunas de estas especies son:

- Covelina (CuS)

- Calcosina (Cu_2S)

2.1.1. Sulfuros secundarios

Los minerales secundarios se forman a partir de la transformación de otros minerales, conocidos como primarios. Los sulfuros primarios pasan por una intensa transformación producida por fenómenos de óxido-reducción, entre estos fenómenos se pueden nombrar aquellos como la oxidación hidrotermal, la meteorización y la oxidación directa con oxígeno y agua.

Los ejemplos más característicos de sulfuros secundarios son la covelina y calcosina, los cuales tienen una composición másica de 66% y 80% de cobre respectivamente. Estos minerales generan una zona de enriquecimiento secundario, siendo de gran importancia económica.

Estos sulfuros presentan la factibilidad de ser procesados por vía hidrometalúrgica, ya sea mediante una lixiviación clorurada o biolixiviación. Algunos procesos que incorporan la lixiviación clorurada son:

- Chapi-Lix (NaCl)
- Cuprochlor ($CuCl_2$)

En cada proceso en la etapa de aglomeración es dosificado un reactivo específico, con lo cual incorporar el ion cloruro al sistema.

2.1.2. Sulfuros primarios

Los yacimientos hipógenos hacen referencia a las rocas que son parte de los depósitos originales, primeros en orden de aparición y formados en la zona profunda del yacimiento, estos son los minerales primarios.

Un mineral primario ha preservado sus características de formación producto de altas presiones y temperaturas. Por esto, estas rocas son generalmente duras e impermeables.

Actualmente, el enfoque hidrometalúrgico está puesto en el tratamiento de sulfuros primarios, como la calcopirita o enargita. La dificultad de procesar a la enargita se basa

en la presencia de arsénico en su composición (Cu_3AsS_4). Por otra parte, la calcopirita es un sulfuro formado por cobre y hierro ($CuFeS_2$), el cual presenta una menor factibilidad de procesarse por la vía hidrometalúrgica, además, es el sulfuro de cobre con mayor abundancia en las reservas de cobre mundiales.

La calcopirita es un mineral refractario a tratamientos hidrometalúrgicos en medio sulfato. Por esta razón la calcopirita posee una disolución lenta en comparación con la calcosina o covelina, debido a la pasivación en su superficie, fenómeno estudiado hace algunos años (Velásquez, 2009), llegando a ser controversial la composición de esta capa pasivante. En los últimos años se ha intentado encontrar las mejores condiciones de lixiviación, para mejorar la cinética de extracción de cobre.

2.2. Calcopirita

La calcopirita es un sulfuro de cobre y hierro con una composición másica de 30,4% de hierro, 34,9% de azufre y 34,6% de cobre.

Este sulfuro de cobre se encuentra normalmente asociado a otros tipos de minerales tales como: pirita (FeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), esfalerita (ZnS), calcosina (Cu_2S), covelina (CuS), enargita (Cu_3AsS_4), molibdenita (MoS_2) y cubanita ($CuFe_2S_3$), frecuentemente en una matriz de cuarzo (Lázaro, 2001).

2.2.1. Disolución de calcopirita en medio sulfato

Una investigación se ha enfocado el estudiar la respuesta de la lixiviación al adicionar ácido sulfúrico en conjunto con varios agentes oxidantes como iones férricos o cúpricos (Velásquez, 2009), la cual no obtuvo mejoras significativas en la extracción de cobre, tomando en cuenta que en estas soluciones la calcopirita se lixivia más lentamente que en soluciones cloruradas (Quispe, 2014).

Una de las mayores incógnitas al lixiviar la calcopirita es la cinética de reacción y su mecanismo de disolución, lo que a la fecha sigue siendo controversial. Algunos investigadores han concluido que la lixiviación de la calcopirita en medio sulfato sigue un comportamiento parabólico (Dutrizac & MacDonald, 1974); (Hackl R., 1995), mientras que

otros, han postulado una cinética lineal para largos periodos de lixiviación, bajo diferentes condiciones experimentales (Jones & Peters, 1976); (Velásquez, 2009).

Durante los últimos años se han estado realizando diversos estudios para mejorar la disolución de la calcopirita, con la ayuda de diferentes agentes oxidantes, tales como: oxígeno (Gonzalez, 2010), ion férrico e ion cúprico en medio cloruro (Jianming Lu, 2013) y nitrato de sodio (Patente n° US 6.569.391 B1, 2003); (Miroslav D. Sokić, 2009), con el fin de aumentar la factibilidad de procesamiento de la calcopirita por una vía hidrometalúrgica.

2.2.2. Pasivación de la calcopirita

La formación de productos de reacción poco cristalinos que tienen propiedades eléctricas cercanas a la de un material aislante, provoca la pasivación de la calcopirita, impidiendo la disolución de este, al encontrarse en su superficie con una capa aislante poco porosa.

Muchas investigaciones concluyen que existe esta capa pasivante en la calcopirita, pero aún es incierta la naturaleza de esta. Algunas investigaciones mencionan que la formación de una capa de azufre elemental está asociada a la pasivación (Dutrizac J.,1990), otros autores han planteado que la formación de un polisulfuro de Cu-Fe la provoca (Linge, 1976), otros explayan que se trata de la formación de un polisulfuro de tipo Cu_xS_y (Biegler , 1985) o son precipitados de hierro de tipo jarosita (Stott, Watling, Franzmann, & Sutton, 2000).

A partir de un estudio se ha determinado que, la pasivación de un mineral calcopiritico inhibe su disolución y, por ende, la cinética reacción se vuelve lenta o incluso nula (Velásquez-Yévenes L.,2009).

La formación de esta capa se asocia a un potencial crítico cuyo valor se encuentra sobre el rango de potencial de disolución de la calcopirita o ventana de potencial (Ruiz, Montes, & Padilla, 2011) y depende de la concentración del agente oxidante, temperatura, pH e impurezas (Sonnleitner, 2017).

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

- Adición de partículas de carbón (medio lixiviación sulfato férrico), que aumenta la cinética al mejorar el transporte de electrones (Tkacova, 1988).
- Adición de iones de plata (medio lixiviación sulfato férrico) (Nicol, Miki, & Velásquez-Yévenes.,2010c).
- Operación a temperaturas sobre 200°C (Ibañez, 2015).

En la figura 2.2 se presenta la “huella digital” de la calcopirita al lixiviar en un medio clorurado, donde es posible observar 3 zonas de comportamiento muy importantes (Velásquez, 2016). Una de estas zonas es donde se maximiza la disolución de la calcopirita, comportándose de forma activa, donde para lograr una óptima extracción, lo mejor es trabajar en el rango entre 550-600 mV (potential window) (Velásquez, 2009). Otra zona es la de pasivación, donde se ha identificado que a potenciales sobre 620 mV las tasas de disolución disminuyen considerablemente debido a la formación de la capa pasivante (Lazaro, 2003). Por último, existe una zona transpasiva, donde es posible lixiviar fácilmente a la calcopirita, pero para llegar a estos altos potenciales son necesarios oxidantes fuertes como el ozono y ácido nítrico, los cuales poseen un costo muy elevado (Velásquez L, 2016). Experimentos realizados a un potencial sobre 650 mV, han obtenido bajas tasas de disolución, sin embargo, cuando el potencial baja a 580 mV las recuperaciones aumentan. Esto hace suponer que la pasivación es posiblemente reversible (Nicol, Miki, & Velásquez-Yévenes., 2010a).

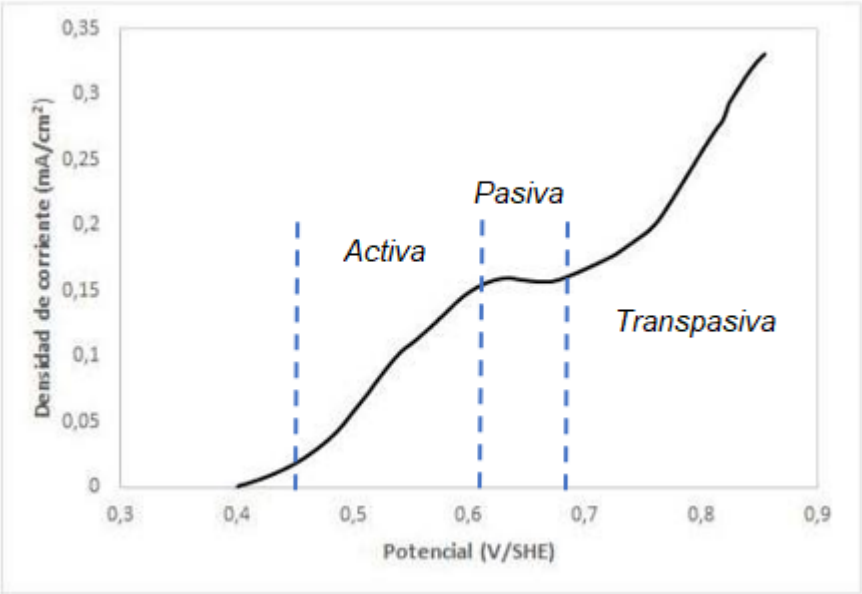


Figura 2.2 Curva Transiente i/E para calcopirita en medio ácido con zonas de pasividad y actividad

Estudios realizados de voltametría cíclica han permitido reconocer los diferentes compuestos formados durante un pretratamiento de un mineral calcopiritico a diferentes concentraciones de cloruro de sodio. Los resultados entregaron que los productos de reacción están asociados a calcosina, covelina o polisulfuros de Cu-Fe (Quispe, 2014).

El cloruro de sodio en el pretratamiento promueve la formación de sulfato de sodio, disminuyendo la ocurrencia de azufre elemental, condición que se ve favorecida al trabajar a temperaturas por sobre los 50°C. Así mismo, un incremento en la concentración de cloruro a cualquier temperatura promueve la formación de polisulfuros con una mayor cristalinidad y solubilidad, así como también la oxidación del azufre elemental a ion sulfato (Ipinza J., et. al, 2015), es por esto por lo que es realmente necesaria la adición de iones cloruro al lixiviar un sulfuro primario como la calcopirita, ya que se producen cambios en la morfología de la superficie y de los productos de formación, provocando que estos sean más cristalinos o porosos, lo que produce un aumento en la cinética de extracción, puesto que este sulfuro posee un comportamiento refractario al ser lixiviado en un medio sulfato.

2.2.3. Termodinámica de disolución

La termodinámica describe los estados de equilibrio de las reacciones de lixiviación e informa mediante la energía libre de gibbs de cada reacción si esta es o no espontánea. Por otro lado, una forma de representar de mejor manera la termodinámica de las reacciones de lixiviación, es el uso de los diagramas Eh-pH conocidos como diagramas de Pourbaix, donde se representan las reacciones de equilibrios a diferentes condiciones de trabajo. Estos diagramas son realmente importantes para identificar las especies predominantes en solución y las fases sólidas intermedias presentes en el equilibrio, dependiendo del potencial redox de solución y el pH en la solución lixiviante. Es importante señalar que los diagramas Pourbaix representan solo el equilibrio y no indican que vía de lixiviación será la más adecuada ni la cinética de las reacciones implicadas.

La figura 2.3 se muestra el diagrama de Pourbaix del sistema Cu-Fe-S a 25°C y 1 atm, orientado a los minerales sulfurados de cobre en ausencia de cualquier ligando complejo para los iones metálicos. En este diagrama el azufre elemental es considerado metaestable a pesar de ser el producto de la oxidación de estos minerales en soluciones ácidas.

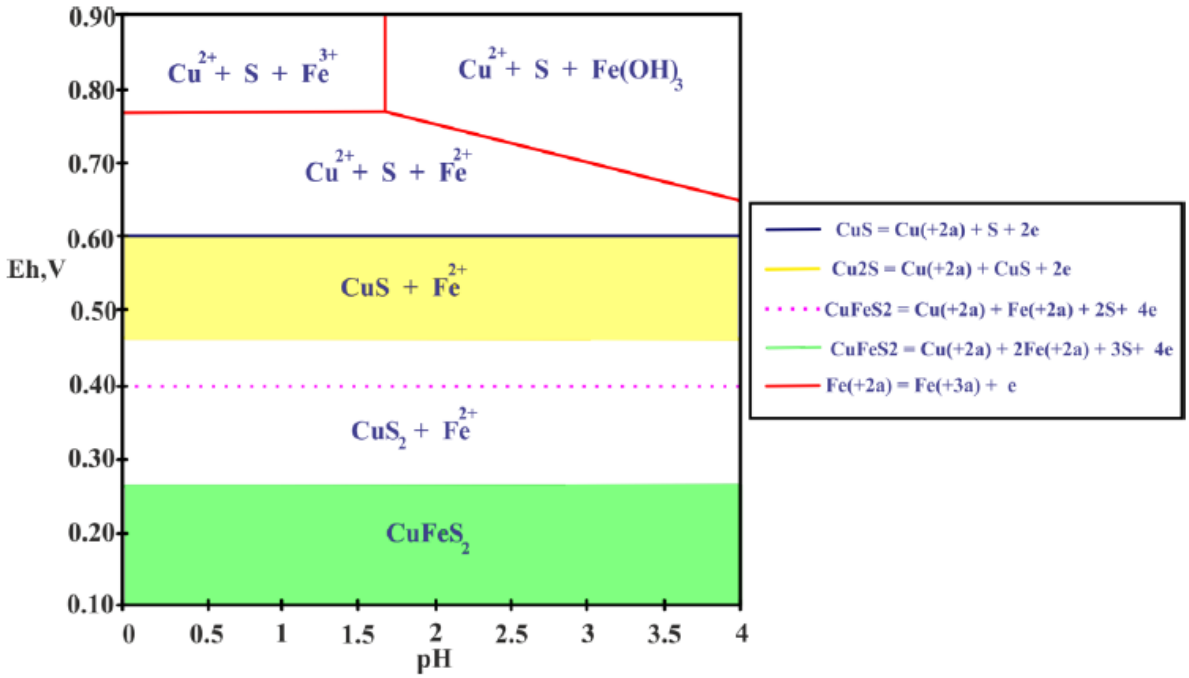


Figura 2.3 Diagrama de Pourbaix parcial del sistema Cu-Fe-S a 25°C, $[Cu^{2+}] = [Fe^{2+}] = [Fe^{3+}] = 0,1M$ (Velásquez, 2009)

A partir de la información entregada por el diagrama de Pourbaix es posible entender el comportamiento de la calcopirita a partir de la variación del potencial redox de solución, dado que, al aumentar el potencial, la calcopirita se transforma en especies como calcosina (Cu_2S), covelina (CuS) o incluso iones cúpricos (Cu^{2+}).

Un punto importante se marca a los 600 mV (ENH), al trabajar sobre este potencial da como resultado la disolución de la covelina, donde se estabiliza la formación de iones cúpricos en solución con la formación de azufre elemental, obteniendo una lixiviación cúprica de la calcopirita. Mientras que a potenciales por sobre los 780 mV (ENH) y bajo pH 1.5 se encuentran en solución iones férricos en equilibrio, procediendo a ser el agente lixiviante del proceso.

2.2.4. Lixiviación en medio sulfato-cloruro

Al trabajar en un medio cloruro ácido sulfúrico la velocidad de disolución se aumenta de 3 a 5 veces con respecto al medio sulfato (Ipinza J., 2013), también es posible obtener recuperaciones de cobre del 40% al trabajar con un mineral calcopirítico de baja ley (Moncada, 2017), lo cual ha promovido un aumento del uso de lixiviación por este medio para minerales y concentrados de cobre.

El ion cloruro ayuda a mejorar la lixiviación de minerales calcopiriticos debido a la formación de cloro-complejos, ya sean cloro-hierro o cloro-cobre. También provoca un cambio en la morfología de la superficie del mineral y los productos de reacción, provocando que estos resulten ser más cristalinos o porosos.

Al trabajar en un medio sulfato, el cobre soluble se encuentra principalmente como iones cúpricos, mientras que en un medio cloruro el ion cúprico y cuproso se encuentran estables, ambos iones pueden formar complejos con los iones cloruro, y su estabilidad depende de la composición, temperatura y potencial redox de la solución (Velásquez L., 2009).

Los iones cloruro (Cl^-) junto con el ion cuproso (Cu^+) forman complejos según las siguientes ecuaciones:

$$\mathrm{Cu^+ + Cl^- \leftrightarrow CuCl_{(s)}} \qquad \Delta G = -38{,}7[\mathrm{kJ}] \quad (2.1)$$

$$\mathrm{CuCl_{(s)} + Cl^- \leftrightarrow CuCl_2^-} \qquad \Delta G = 8{,}4[\mathrm{kJ}] \qquad (2.2)$$

$$\mathrm{Cu^+ + 2Cl^- \leftrightarrow CuCl_2^-} \qquad \Delta G = -30{,}2[\mathrm{kJ}] \qquad (2.3)$$

Para el caso de los iones cúpricos, se forman los siguientes complejos:

$$\mathrm{Cu^{2+} + Cl^- \leftrightarrow CuCl^+} \qquad \Delta G = -2{,}2[\mathrm{kJ}] \qquad (2.4)$$

$$\mathrm{Cu^{2+} + 2Cl^- \leftrightarrow CuCl_2} \qquad \Delta G = 23{,}7[\mathrm{kJ}] \qquad (2.5)$$

$$\mathrm{Cu^{2+} + 3Cl^- \leftrightarrow CuCl_3^-} \qquad \Delta G = 13{,}6[\mathrm{kJ}] \qquad (2.6)$$

$$\mathrm{Cu^{2+} + 4Cl^- \leftrightarrow CuCl_4^{2-}} \qquad \Delta G = 26{,}7[\mathrm{kJ}] \qquad (2.7)$$

Al trabajar en un medio cloruro los iones Cl^- forman especies complejas cloro-cobre. En el diagrama potencial-pCl mostrado en la figura 2.4 se observa la estabilidad de los diferentes complejos cloro-cobre dependiendo de la concentración de Cl^- (representada como pCl=-log [Cl^-]) y el potencial redox de la solución.

El diagrama Eh-pCl de la figura 2.4 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 $CuCl_3^{2-}$, que se forman a concentraciones extremadamente elevadas de ion cloruro (Torrejon, 2017).

La lixiviación de sulfuros de cobre ocurre en un rango de pH entre 1.0 – 2.0, por lo tanto, al adicionar iones cloruro al sistema se promueve la formación de las especies complejas de cloro-cobre indicadas en las ecuaciones 2.1 y 2.7 (Sonnleitner, 2017). Es imprescindible lixiviar en el rango de pH mencionado, dado que al trabajar a pH más básicos (sobre 2) se sugiere la formación de óxidos de hierro, hidróxidos y cloruros en la superficie de la calcopirita, mientras que a pH más ácidos se detectan capas ricas en azufre (Quispe, 2014).

Además, en el rango de pH mencionado con anterioridad, las especies predominantes en la solución acuosa a partir de la figura 2.4 son Cu^{2+}, $CuCl^+$ y $CuCl_2^-$. Sin embargo, la precipitación de la especie CuCl depende de la concentración del ion cloruro y del potencial redox de la solución.

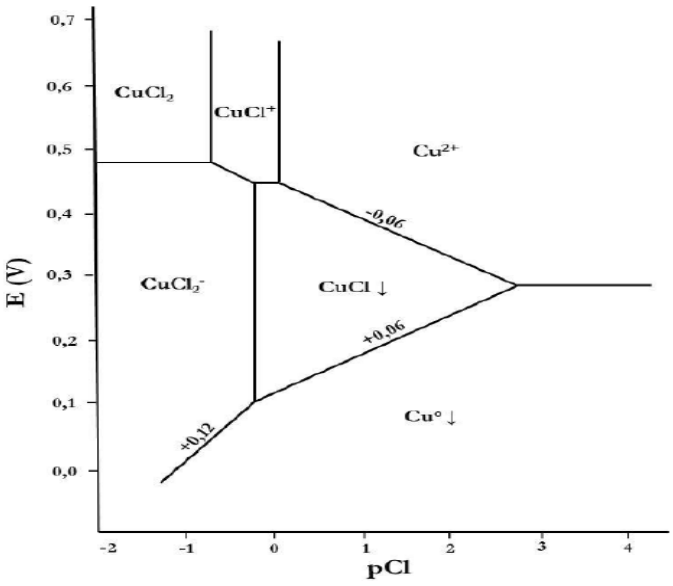


Figura 2.4 Diagrama pCl-potencial de equilibrio del sistema Cu-Cl-H_2O. Concentraciones de especies 10^{-2}M a 25°C (Ipinza J, 2014)

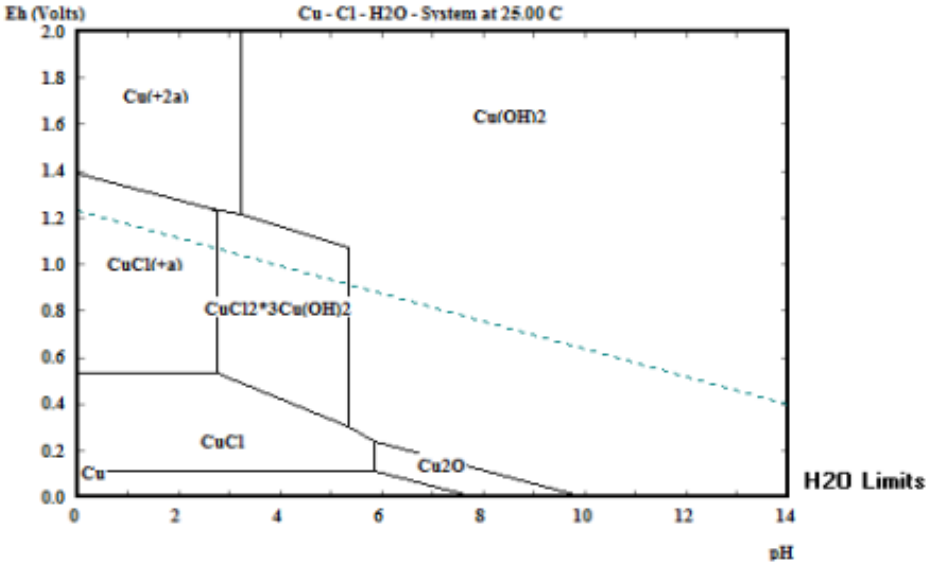


Figura 2.5 Diagrama Eh-pH sistema Cu-Cl-H_2O condición estándar (Moncada, 2017)

En la figura 2.5 se puede observar la estabilidad de las especies Cu-Cl en función del pH y el potencial de solución, al lixiviar entre el rango de pH antes mencionado se espera que las especies predominantes en solución sean Cu^{2+} y $CuCl^{+}$ a potenciales por sobre los 500 mV/ENH. Por otra parte, las figuras 2.6 y 2.7 son diagramas de predominancia de los sistemas cloro-cobre para los iones Cu^{+} y Cu^{2+}, a concentraciones de cobre de $1.2x10^{-2}$M y $6.7x10^{-2}$M respectivamente, los diagramas de predominancia dan cuenta de la estabilidad de las especies complejas dependiendo de las concentraciones de cloruro

en solución. En la figura 2.6 se observa la predominancia de la especie $CuCl_2^-$ hasta los 70 [g/L] de Cl^- y al aumentar la concentración del ion cloruro en solución prevalece la predominancia de la especie $CuCl_3^{2-}$. Por otra parte, en la figura 2.7 se observa la predominancia de Cu^{2+} hasta concentración de aproximadamente 25 [g/L] de Cl^-, mientras que, al aumentar las concentraciones del cloruro en solución, la especie que comienza a predominar es $CuCl^+$.

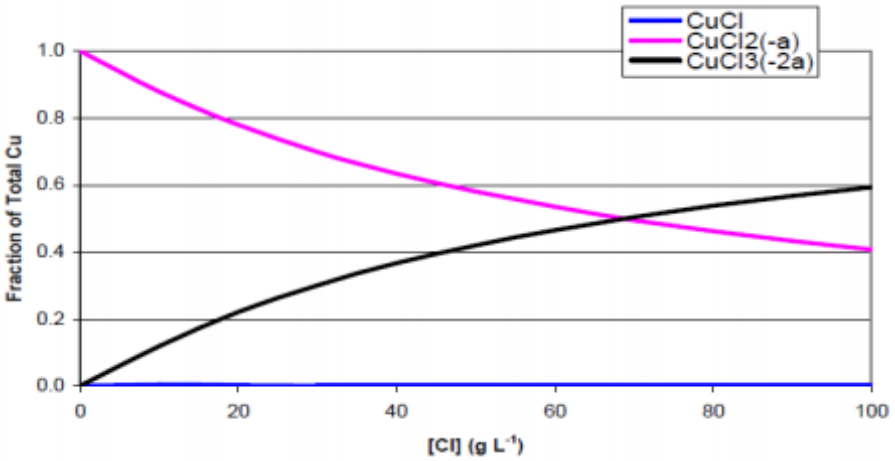


Figura 2.6 Distribución de especies Cu^+/Cl^- a $[Cu^+] = 1.2x10^{-2}M$ y T = 25°C (Velásquez L., 2009)

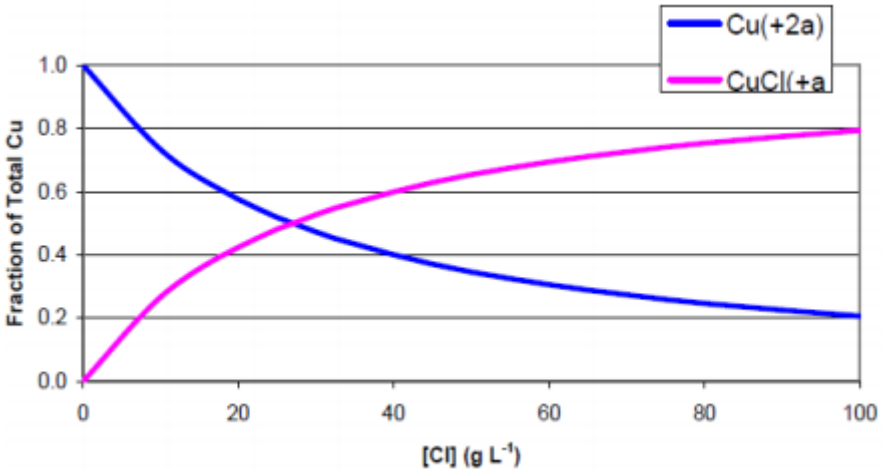


Figura 2.7 Distribución de especies Cu^{2+}/Cl^- a $[Cu^{2+}] = 6.7x10^{-2}M$ y T = 25°C (Velásquez L., 2009)

La figura 2.8 muestra el diagrama de predominancia del sistema cloro-hierro para el ion férrico a concentraciones de hierro de $6.7x10^{-2}M$. Es posible observar que hasta una concentración de 10 [g/L] de Cl^- aproximadamente el ion férrico se encuentra en

predominancia, mientras al aumentar la concentración de cloruro la especie que predomina es $FeCl^{2+}$.

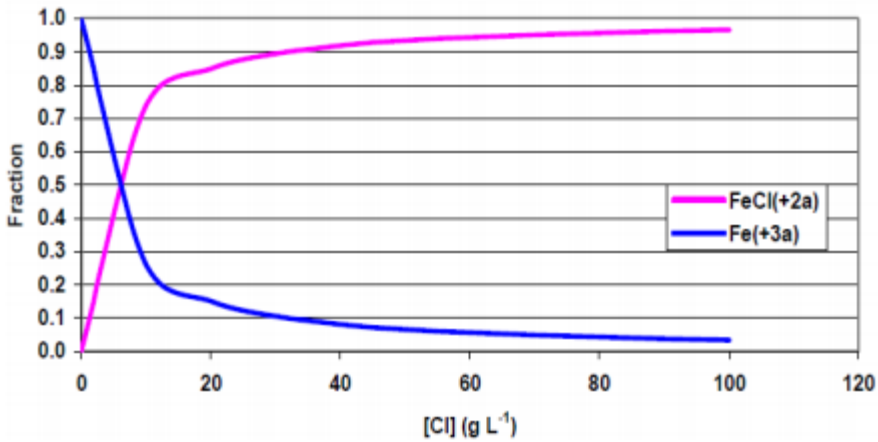


Figura 2.8 Distribución de especies Fe^{3+}/Cl- a $[Fe^{3+}] = 5.38x10^{-3}$M y T = 25°C (Velásquez L., 2009)

El ion cloruro al encontrarse en una lixiviación en medio cloruro se promueve la formación de complejos cloro-cobre. Además, se sabe que los iones cuprosos son estables en los sistemas clorurados. Por lo tanto, ocurre la estabilización del par redox Cu^{2+}/Cu^{+} en un medio cloruro, convirtiéndose en el principal agente oxidante de la calcopirita formando diferentes complejos dependiendo de la concentración del ion cloruro (Ipinza, J, 2014), es posible promover la disolución de sulfuros de cobre de acuerdo con las reacciones mostradas en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Reacciones esperadas en la etapa de lixiviación de los principales sulfuros de cobre en medio sulfato-cloruro (Ipinza, J, 2014)

Reacción	**ΔG° (kJ/mol)**
$Cu_2S + Cu^{2+} + 2Cl^- = CuS + 2CuCl$	-46,3
$Cu_2S + CuCl^+ + Cl^- = CuS + 2CuCl$	-43,5
$CuS + Cu^{2+} + 2\ Cl^- = 2CuCl + S$	-25,8
$CuS + CuCl^+ + Cl^- = 2CuCl + S$	-23,0
$CuFeS_2 + 3Cu^{2+} + 6Cl^- = 4CuCl + FeCl_2 + 2S$	-73,4
$CuFeS_2 + 3CuCl^+ + 3Cl^- = 4CuCl + FeCl_2 + 2S$	-65,3

El adicionar iones cloruro a la solución lixiviante produce la disminución del tiempo de lixiviación y el consumo de ácido sulfúrico, lo cual se ha asociado con un aumento de la cinética de disolución del ácido en medio acuoso (Sonnleitner, 2017), produciendo una mejora del proceso.

2.3. Mecanismos de disolución de calcopirita en un medio cloruro

Actualmente el mecanismo de disolución de la calcopirita sigue siendo controversial, dado que hoy en día existen 3 mecanismos propuestos para la oxidación de la calcopirita en un medio sulfato-cloruro, donde cada uno de los mecanismos dependen del potencial redox de solución y de la concentración de cloruro, determinando la especiación y complejos cloro-cobre y cloro-hierro formados. Los mecanismos de disolución propuestos son: oxidante, reductor y no-oxidante.

2.3.1. Disolución oxidante

Este mecanismo ocurre a un potencial redox por sobre los 750 mV/ENH, siempre y cuando la concentración de cloruro de sodio sea alta. El oxígeno disuelto en el sistema oxida al complejo $CuCl_2^-$, para obtener nuevamente el ion Cu^{2+} en su forma acomplejada $CuCl^+$, el cual queda disponible para oxidar al mineral.

La zona de oxidación de la calcopirita está dominada por especies cúpricas cloruradas e iones férricos, aunque a temperatura ambiente las reacciones propiciadas por especies cúpricas son más factibles termodinámicamente. La calcopirita en esta zona es oxidada por el ion cúprico acomplejado, de acuerdo con la ecuación 2.8 (Sonnleitner, 2017).

$$\mathrm{CuFeS_2} + 3CuCl^+_{(ac)} + 7Cl^-_{(ac)} \rightarrow 4CuCl^-_{2(ac)} + FeCl_{2(ac)} + 2S \qquad \Delta G = 36{,}0[\mathrm{kJ}] \quad (2.8)$$

La oxidación del complejo cuproso generado es una reacción rápida, según la ecuación 2.9, es por esto por lo que, el agente oxidante a temperatura ambiente se genera de forma más eficiente que el férrico.

$$4CuCl^-_{2(ac)} + O_{2(ac)} + 4H^+_{(ac)} \rightarrow 4CuCl^+_{(ac)} + 4Cl^- + 2H_2O \qquad \Delta G = -318{,}2[\mathrm{kJ}] \quad (2.9)$$

La reacción de oxidación global se presenta en la ecuación 2.10.

$$\mathrm{CuFeS_2} + O_{2(ac)} + 4H^{+}{}_{(ac)} + 3Cl^{-}_{(ac)} \rightarrow CuCl^{+}_{(ac)} + FeCl_{2(ac)} + 2H_2O + 2S \; \Delta G = -282{,}2[\mathrm{kJ}] \quad (2.10)$$

2.3.2. Disolución reductora/oxidante

Un estudio indica una zona que existe una zona de potencial llamada “ventana de potencial” que se encuentra por debajo del potencial critico de pasivación, en donde la velocidad de disolución de la calcopirita aumenta drásticamente con el incremento del potencial de solución (Ruiz, Montes, & Padilla, 2011).

Otro estudio se enfocó en el efecto del ion ferroso en la oxidación de la calcopirita con cloruro férrico en medio sulfato y en ausencia de oxígeno, proponiéndose que la disolución se produce por un mecanismo de reacciones redox. El ion ferroso posee un efecto positivo en la disolución de la calcopirita, con presencia de altas concentraciones de ion cúprico. En este caso, la cinética está controlada por el potencial redox de solución (N. Hiroyoshi, 2001).

Este mecanismo involucra la reducción incompleta de la calcopirita, de acuerdo con las reacciones 2.11 y 2.12, donde la reducción de la calcopirita se produce por medio de los iones ferroso, formando calcosina como fase intermedia.

$$\mathrm{CuFeS_2} + 3Cu^{2+}_{(ac)} + 3Fe^{2+} \rightarrow 2Cu_2S + 4Fe^{3+}_{(ac)} \qquad \Delta G = 28{,}7[\mathrm{kJ}] \; (2.11)$$

Oxidación de la calcosina por iones férricos:

$$\mathrm{2Cu_2S} + \mathrm{4Fe^{3+}} \leftrightarrow \mathrm{2Cu^{2+}}_{(ac)} + \mathrm{4Fe^{2+}}_{(ac)} + \mathrm{S} \qquad \Delta G = -81{,}1[\mathrm{kJ}] \; (2.12)$$

La reacción de formación de calcosina solo es factible bajo el potencial crítico, este mecanismo logra explicar la disminución de la reactividad de la calcopirita a altos potenciales. Además, requiere de la presencia del ion ferroso y cúprico en solución, un incremento en la concentración del ion ferroso en solución favorece la lixiviación de la calcopirita solo cuando existe presencia suficiente de iones cúpricos en solución (Ruiz, Montes, & Padilla, 2011). Es importante observar que termodinámicamente la reacción 2.11 no es posible que ocurra a condiciones ambientales, pero la ecuación 2.13 si es posible su ocurrencia.

La presencia de iones cloruro en solución provoca que la zona de reducción se encuentre dominada por especies iónicas cuprosas, acomplejadas y solubles, dado que se propicia la estabilidad del ion Cu^{+}, manteniendo un equilibrio entre sí, y con la presencia del precipitado $CuCl_{(s)}$. En esta zona el ion cuproso acomplejado con iones cloruro participa como un agente reductor, transfiriendo un electrón a una especie oxidante como el ion férrico, oxígeno disuelto o a la calcopirita.

El mecanismo propuesto de reducción de la calcopirita en un medio cloruro se produce a partir de los iones cuprosos complejos, con respecto a la ecuación 2.13, mientras que la oxidación de la calcosina se mantiene a partir de la ecuación 2.12.

$$CuFeS_2 + Cu^{+} + Fe^{3+} \rightarrow Cu_2S + 2Fe^{2+} + S \qquad \Delta G = -111{,}6[\mathrm{kJ}] \quad (2.13)$$

$$Cu^{2+} + Fe^{2+} \rightarrow Cu^{+} + Fe^{3+} \qquad \Delta G = 59{,}3[\mathrm{kJ}] \quad (2.14)$$

Este mecanismo funciona sin la presencia de oxígeno, solo existiendo el equilibrio oxido-reducción correspondiente a la ecuación 2.14: cúprico+ferroso / cuproso+férrico. Aunque termodinámicamente a condiciones ambientales es muy difícil su ocurrencia, por lo que se hace necesaria la presencia de iones cuprosos y férricos en solución o trabajar a temperaturas elevadas.

2.3.3. Disolución no oxidante

Durante esta disolución no se produce un cambio en el estado de oxidación de la calcopirita, ya que las reacciones de disolución son de carácter ácido-base, siendo propuesto por varios autores (Cordoba, Muñoz, Blázquez, González, & Ballester, 2008); (Nicol et al., 2010a), (Nicol, Miki, & Velásquez-Yévenes.,2010b).

Una patente de BHP (Patente n° US 20090173188 A1,2009), plantea un método de recuperación de cobre desde minerales sulfurados de cobre como la calcopirita a través de una lixiviación con ácido clorhídrico o en un medio cloruro/sulfato, en presencia de oxígeno disuelto, manteniendo sobre la superficie del mineral un potencial bajo los 600 mV. Preferentemente trabajar a potenciales de solución en el rango entre 550 – 600 mV

vs SHE para una óptima lixiviación de la calcopirita, que se asocia a mecanismos no oxidativos.

El proceso involucra dos mecanismos no oxidativos para la disolución de la calcopirita. Las reacciones se representan en las ecuaciones 2.15 y 2.16, las cuales no son termodinámicamente espontaneas.

$$\mathrm{CuFeS_2 + 4H^+{}_{(ac)} + 2Cl^-{}_{(ac)} \rightarrow CuCl^+{}_{(ac)} + FeCl^+{}_{(ac)} + 2H_2S_{(ac)}} \qquad \Delta G = 96{,}1[\mathrm{kJ}] \quad (2.15)$$

$$\mathrm{CuFeS_2 + 2H^+ \rightarrow CuS + Fe^{2+}{}_{(ac)} + H_2S_{(g)}} \qquad \Delta G = 9{,}0[\mathrm{kJ}] \quad (2.16)$$

La formación de covelina como fase intermedia de la calcopirita, observada en la ecuación 2.16, es ligeramente más favorable termodinámicamente que la ecuación 2.15, dado que la descomposición intermedia de la calcopirita posee mayor factibilidad que una descomposición total de la especie con la formación de iones acomplejados (Patente n° US20090173188 A1,2009), pero con la presencia de agentes oxidantes como el O_2, Fe^{3+} o Cu^{2+} se promueve la reacción de la ecuación 2.15, provocando la oxidación de la especie H_2S, tal como lo refleja la ecuación 2.22.

Los dos mecanismos producen el ácido sulfhídrico (H_2S) como especie intermedia, que posteriormente puede ser oxidada con ayuda del ion férrico, cúprico u oxígeno. Los pasos posteriores al primer mecanismo son mostrados en las ecuaciones 2.17 y 2.18, correspondiendo a reacciones oxidativas consecutivas entregando la reacción global observada en la ecuación 2.19.

$$\mathrm{4CuCl^+{}_{(ac)} + 2H_2S_{(g)} + 4Cl^-{}_{(ac)} \rightarrow 4CuCl_2^-{}_{(ac)} + 4H^+{}_{(ac)} + 2S} \qquad \Delta G = -105{,}8[\mathrm{kJ}] \quad (2.17)$$

$$\mathrm{4CuCl_2^-{}_{(ac)} + O_{2(g)} + 4H^+{}_{(ac)} \rightarrow 4CuCl^+{}_{(ac)} + 4Cl^-{}_{(ac)} + 2H_2O} \qquad \Delta G = -301{,}8[\mathrm{kJ}] \quad (2.18)$$

$$\mathrm{2H_2S_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2S + 2H_2O} \qquad \Delta G = -407{,}6[\mathrm{kJ}] \quad (2.19)$$

A partir del segundo mecanismo, el ácido sulfhídrico (H_2S) soluble reacciona con el ion cúprico, dando covelina como producto intermedio, según la ecuación 2.20.

$$\mathrm{CuCl^+{}_{(ac)} + H_2S_{(g)} \rightarrow CuS + 2H^+{}_{(ac)} + Cl^-{}_{(ac)}} \qquad \Delta G = -86{,}1[\mathrm{kJ}] \quad (2.20)$$

La covelina sería oxidada con oxigeno como se observa en la ecuación 2.21.

$$2CuS + O_{2(g)} + 4H^+ + 2Cl^-{}_{(ac)} \rightarrow 2CuCl^+{}_{(ac)} + 2S + 2H_2O \qquad \Delta G = -235{,}4[kJ] \qquad (2.21)$$

La suma de ambas ecuaciones nos da como resultado la ecuación 2.19

El resultado neto de ambos mecanismos es la reacción de oxidación de H_2S con oxígeno, observada en la ecuación 2.19 a condiciones de un potencial mixto por debajo de los 600 mV, lo que resulta en una reacción global de disolución de la calcopirita a partir de la ecuación 2.22.

$$CuFeS_2 + O_{2(g)} + 4H^+{}_{(ac)} + 2Cl^-{}_{(ac)} \rightarrow CuCl^+{}_{(ac)} + FeCl^+{}_{(ac)} + 2H_2O + 2S \qquad \Delta G = -311{,}5[kJ] \qquad (2.22)$$

Se ha indicado que el azufre formado durante el proceso de disolución bajo condiciones de potencial mixto, bajo los 600 mV, en presencia de oxígeno, preferentemente está libre en la solución como grandes glóbulos o depositado alrededor de otras partículas más pequeñas de otras especies minerales, como la pirita (Nicol et al., 2010c); (Patente n° US20090173188 A1,2009).

La solubilidad del oxígeno en agua es baja, además de su velocidad de oxidación también es baja, es por esto por lo que es preferible la acción de otro agente oxidante con mayor solubilidad en agua y mayor velocidad de oxidación como el ion férrico o cúprico.

2.4. Pretratamientos Químicos

2.4.1. Pretratamiento químico NaCl – H_2SO_4

El pretratamiento químico se basa proporcionar un contacto sólido – sólido entre las especies sulfuradas con cloruro de sodio y una fracción estequiométrica determinada de ácido sulfúrico, con un posterior tiempo de reposo. La reacción entre el ácido y el cloruro de sodio forman cloruro de hidrogeno “in situ”, que al entrar en contacto con una solución acuosa produce ácido clorhídrico, el cual promueve la formación de especies sulfatadas, por esto es necesario mantener el mineral en contacto con el HCl por un período de tiempo. Es por esto que con un pretratamiento H_2SO_4 – NaCl y un tiempo de reposo se favorece una mayor solubilidad del polisulfuro de cobre en el medio acuoso (Quispe, 2014).

La reacción de formación del cloruro de hidrogeno se aprecia en la ecuación 2.23.

$$2\mathrm{NaCl}_{(s)} + \mathrm{H_2SO_{4(c)}} \rightarrow 2\mathrm{HCl}_{(g)} + \mathrm{Na_2SO_{4(s)}} \qquad \Delta G = -2{,}5[\mathrm{kJ}] \quad (2.23)$$

La fuerza del ácido clorhídrico es significativamente superior que la primera reacción de disociación del ácido sulfúrico, ya que cuanto mayor es la fuerza de un ácido, menor es el valor de su constante de disociación (pK= - log K) (Ipinza, 2014) mostrado en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Reacciones de disolución del HCl y H_2SO_4 (Ipinza, 2014)

Reacción	K	pK
$H_2SO_4 = H^+ + HSO_4^-$	$2{,}4 \times 10^6$	-6,62
$HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-}$	$1{,}0 \times 10^{-2}$	1,99
$HCl = H^+ + Cl^-$	$1{,}0 \times 10^9$	-9,00

La morfología de la capa pasivante en presencia de iones cloruro está ligada a estructuras cristalinas porosas, a raíz de aquello se facilita el transporte de reactivos desde el mineral, debido al ion sodio y un potencial redox por debajo de los 600 mV/ENH, medio menos oxidante que favorece la disolución de la calcopirita (Ipinza, Ibañez, Flaquer, & Engdahl, Identificación de compuestos formados durante el pretratamiento de la calcopirita con ácido sulfúrico-cloruro de sodio, 2015).

La formación de sulfato de sodio durante el pretratamiento favorece que el azufre disuelto en la lixiviación no forme la capa de azufre elemental, así evitando la pasivación de la calcopirita, a su vez regula la precipitación de jarositas (Quispe, 2014).

2.4.2. Pretratamiento químico NaCl – $NaNO_3$ – H_2SO_4

Con la finalidad de provocar un ataque altamente agresivo en el pretratamiento, buscando una mayor disolución de las matrices que contienen el metal de interés, es que se adiciona nitrato de sodio al pretratamiento, para lograr la formación de $HNO_{3(g)}$ durante el contacto reactivo-mineral, el cual al entrar contacto con la solución de humectación forma ácido nítrico, que en contacto con ácido clorhídrico forman agua regia. La ecuación 2.24 expresa la reacción entre las sales oxidantes con el ácido sulfúrico concentrado, donde la reacción está en una relación másica 3:1 entre el ácido clorhídrico y ácido nítrico, pero la relación mínima para la formación de agua regia debe ser de 3:1 volumétricamente.

$$NaNO_{3(s)} + 3NaCl_{(s)} + 2H_2SO_{4(c)} \rightarrow 2Na_2SO_{4(s)} + HNO_{3(g)} + 3HCl_{(g)} \quad \Delta G = -1{,}1[kJ] \quad (2.24)$$

En el pretratamiento, al no haber una solución, existiría un eventual desprendimiento de gases al medio, tales como el $HNO_{3(g)}$ y $HCl_{(g)}$, la mayor porción de estos gases entra en contacto con la solución de humectación, lo cual provoca su dilución y formación de agua regia “in situ”, requiriendo su formación durante el pretratamiento, ya que no es una solución estable.

En el pretratamiento la ocurrencia de un mecanismo oxidativo o no oxidativo requiere introducir agentes oxidantes en el sistema, para oxidar a la calcopirita o al producto intermedio formado H_2S.

La formación de cloruro de hidrogeno a partir del contacto entre el cloruro de sodio y el ácido sulfúrico concentrado se muestra en las siguientes reacciones:

$$NaCl_{(s)} + H_2SO_{4(c)} \rightarrow NaHSO_{4(s)} + HCl_{(g)} \quad \Delta G = -14{,}6[kJ] \quad (2.25)$$

$$NaCl_{(s)} + NaHSO_{4(s)} \rightarrow Na_2SO_{4(s)} + HCl_{(g)} \quad \Delta G = 12{,}1[kJ] \quad (2.26)$$

Combinando ambas reacciones, se obtiene la siguiente reacción:

$$2NaCl_{(s)} + H_2SO_{4(c)} \rightarrow Na_2SO_{4(s)} + 2HCl_{(g)} \quad \Delta G = -2{,}5[kJ] \quad (2.27)$$

De forma aparte el nitrato de sodio reacciona con el ácido sulfúrico concentrado formando nitrato de hidrogeno, según la reacción:

$$2NaNO_{3(s)} + H_2SO_{4(c)} \rightarrow Na_2SO_{4(s)} + 2HNO_{3(g)} \quad \Delta G = 5{,}4[kJ] \quad (2.28)$$

La capacidad del agua regia para favorecer un ataque altamente agresivo y disolver ciertos metales se debe al efecto combinado entre los iones H^+, NO_3^- y Cl^-, lo cual no es posible por cada ion por separado. El ácido nítrico es un potente oxidante y el ácido clorhídrico ayuda proporcionando iones cloruro, los cuales forman complejos con los iones de cobre (Zumelzu, 2017). La ecuación global del sistema es la ecuación 2.24.

Uno de los aspectos de mayor importancia es el efecto al contactar el mineral y la ganga con los reactivos presentes en la ecuación 2.24, ya que la ganga consume un porcentaje no despreciable de ácido, por lo cual disminuye la efectividad de la reacción, dado que la

formación de los ácidos depende íntegramente de la presencia de ácido sulfúrico durante el pretratamiento.

2.5. Modelo cinético del núcleo sin reaccionar

La cinética de lixiviación se puede representar por medio del modelo del núcleo sin reacción. En este modelo, la primera reacción ocurre en la zona exterior de la partícula, después esta zona se traslada al interior de la partícula. El sólido durante la lixiviación tendrá un núcleo sin reaccionar, el cual irá disminuyendo a medida que ocurre la reacción, esta zona de material convertido es comúnmente llamado capa “ceniza” pero representa al ripio. El cambio progresivo en la partícula se ejemplifica en la figura 2.9.

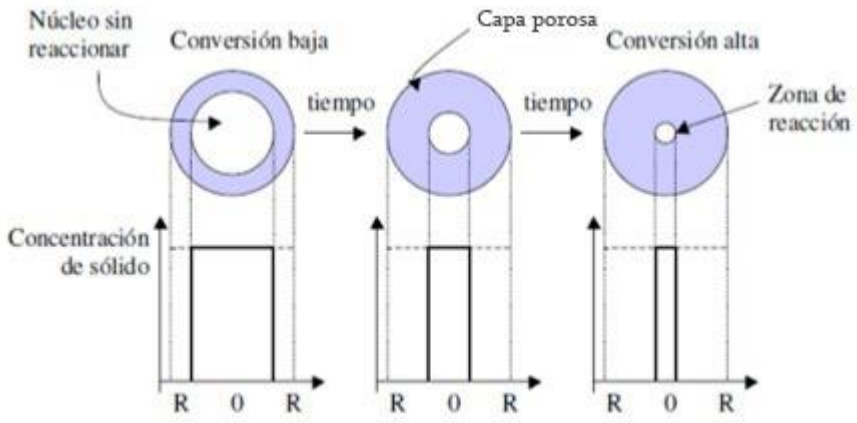


Figura 2.9 Esquematización modelo cinético de núcleo recesivo

El modelo consta de una sucesión de cinco etapas durante la reacción, estas etapas son:

1. Difusión externa del reactivo hasta la superficie del sólido a través de la película gaseosa que le rodea.
2. Penetración y difusión interna del reactivo, a través de la capa de ceniza hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado o superficie de reacción.
3. Reacción del reactivo con el sólido en la superficie de reacción.
4. Difusión interna de los productos formados a través de la capa cenizas hacia la superficie exterior del sólido.
5. Difusión externa de los productos de reacción a través de la capa gaseosa hacia el seno del fluido.

El desarrollo del modelo se sustenta en diferentes suposiciones. Además, estos supuestos son ocupados para la obtención de ecuaciones simplificadas, siendo los siguientes supuestos:

- La partícula mineral es una esfera sólida
- La matriz de la partícula mineral es inerte a los reactivos y productos formados
- El reactante se encuentra distribuido uniforme y homogéneamente en la roca
- Se considera en el sistema una temperatura invariable
- No son considerados los cambios producidos por las reacciones químicas en la estructura del mineral.

2.5.1. Control difusional a través de la película líquida

Esta etapa controlante incumbe a la difusión externa del reactivo hasta la superficie del sólido a través de la película de fluido que lo rodea. La ecuación simplificada que representa la difusión a través de la película líquida es mostrada en la ecuación 2.29.

$$\frac{t}{\tau_{De}} = X_a \qquad (2.29)$$

τ representa el tiempo necesario para una conversión completa del metal de interés para cada uno de los controles respectivamente, t es el tiempo de conversión dependiente de la conversión fraccional X_a.

2.5.2. Control difusional a través de capa de productos

En esta etapa el reactivo penetra en el interior de la partícula, pasando por la capa de productos hacia el interior, donde se encuentra el núcleo sin reaccionar. La ecuación simplificada que representa la difusión interna a través de la capa de productos es la mostrada en la ecuación 2.30.

$$\frac{t}{\tau_{Di}} = 1 - 3 * (1 - X_a)^{\frac{2}{3}} + 2 * (1 - X_a) \qquad (2.30)$$

2.5.3. Control químico

En esta etapa el reactivo reacciona con la superficie del núcleo, produciendo la disolución de la partícula a medida que avanza el tiempo, partiendo de una partícula completamente sólida hasta una en su totalidad con capa de productos o una fracción de esta. La ecuación simplificada que representa la reacción química producida se demuestra en la ecuación 2.31.

$$\frac{t}{\tau_r} = 1 - (1 - X_a)^{\frac{1}{3}} \tag{2.31}$$

2.6. Control Modelo cinético corregido

Las ecuaciones anteriores representan cada una de las etapas controlantes de manera simplificada, es posible entender que una de estas etapas controla el proceso de lixiviación, también existe la posibilidad de la ocurrencia de un control mixto. Un estudio expone que, al trabajar lixiviando un mineral en un medio sulfato-cloruro con un previo pretratamiento, se provoca un control mixto del proceso entre el control de reacción química y el de difusión en la capa de productos (Sonnleitner, 2017).

También existe la posibilidad que ningún control se ajuste a los resultados de la disolución de un mineral en medio clorurado previamente pretratado, debido a la ocurrencia de una rápida disolución, la cual podría ser controlada por la reacción química en los primeros instantes de la lixiviación, se refleja al no obtener mejoras en la extracción a tiempos posteriores, entendiendo como una conducta de equilibrio del proceso (Moncada, 2017).

Considerando lo anterior, el proceso de disolución en un medio clorurado con un pretratamiento previo del mineral no posee un control establecido, por lo cual se propone un modelo matemático que pondera la preponderancia en el proceso del control químico y difusional en la capa de productos. La ecuación 2.32 representa dicho modelo.

$$t_{sim} = \alpha * y_r * \tau_r + (1 - \alpha) * y_{Di} * \tau_{Di} \tag{2.32}$$

En la ecuación 2.32 α representa una función ponderadora que depende de X_a, de acuerdo con la ecuación 2.34, que corresponde a una función logística (sigmoidea) con parámetros a y r con valores entre 0 y 1. El parámetro r da cuenta de la pendiente que

tiene la transición entre los mecanismos que se encuentran presentes, mientras que a/r indica el valor de X_a donde ambos mecanismos tienen igual ponderación.

$$\alpha = 1 - \frac{1}{1+e^{a-r*X_a}} \tag{2.33}$$

Para obtener τ_r y τ_{Di} se descartan los primeros puntos de extracción de cada curva, ya que corresponden al cobre soluble obtenido gracias al pretratamiento químico. Lo anterior implica que la solución proveniente del pretratamiento es extraída por medio de un lavado ácido y no por una lixiviación propiamente tal. Es por esto, que los días de lixiviación y la extracción de cobre deben ser ajustados a 0 a partir del día que se considera el inicio efectivo de la lixiviación.

2.7. Ley de Arrhenius

Conociendo la ecuación 2.34, que representa la reacción general:

$$aA + bB \rightarrow \text{Productos} \tag{2.34}$$

Es posible conocer su velocidad de reacción, mostrada en la siguiente ecuación:

$$r = k[A]^a[B]^b \tag{2.35}$$

En la anterior ecuación se desprende que la velocidad de reacción depende de la concentración de los reactantes y de la temperatura. La temperatura afecta a la constante cinética k, ya que esta es independiente de la concentración, esta dependencia de la constante k con la temperatura se ve reflejada en la expresión de Arrhenius, mostrada en la ecuación 2.36.

$$k = k_0 e^{-\frac{Ea}{RT}} \tag{2.36}$$

Donde k_0 es el factor de frecuencia o constante cinética específica, Ea es la energía de activación o energía cinética mínima necesaria para que la reacción ocurra, R es la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta.

Es necesario obtener la energía de activación, ya que es la barrera de energía que debe superarse para que la reacción ocurra, pudiendo ser una reacción simple o de una

reacción constituida por varias etapas, por ejemplo, una reacción controlada por difusión (Levenspiel, 2004).

A partir de la energía de activación es posible conocer el tipo control en la reacción, estos rangos se muestran a continuación:

- Una E_a de 40 [kJ/mol] o más, implica un control químico
- Una E_a menor a 40 [kJ/mol] implica un control difusional

También con los valores de energía de activación es posible entender si la reacción es sensible o no a la temperatura. Se dice que, con una energía grande la reacción es sensible a la temperatura, mientras que a una energía pequeña la reacción es poco sensible a la temperatura.

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Mineral

El trabajo experimental se enfocó en el pretratamiento y posterior disolución de un mineral de baja ley obtenido desde botaderos de CODELCO Chuquicamata, correspondiente a sulfuros de baja ley (SBL).

La tabla 3.3 presenta la composición mineralógica, donde es posible apreciar una importante presencia de ganga en el mineral llegando hasta un 89,43% en peso, con una presencia de silice de un 64,16% en peso y 23,36% en peso de especies de calcio, además, el porcentaje en peso de Ca en la muestra es de un 13%, siendo de gran relevancia, dado que al contactar este elemento con ácido sulfúrico se posibilita la formación de yeso durante el pretratamiento, limitando las extracciones de cobre. También es notoria la baja presencia de sulfuros de cobre, lo que indica la baja ley del mineral, donde es posible apreciar que solo la calcopirita está presente en el mineral, la cual presenta un 0,52% en peso del mineral.

Tabla 3.3 Caracterización mineralógica mineral de cobre

Fase Mineral	Fórmula Química	Composición (wt. %)
Silice	SiO_2	64,16
Oxido de Calcio	CaO	13,56
Sulfito de Calcio	$CaSO_3$	2,25
Silicato de Calcio	$Ca_3(Si_3O_9)$	3,95
Azufre	S	8,85
Rankinita	$Ca_3Si_2O_7$	2,01
Fayalita	$(Fe^{+2})_2SiO_4$	3,50
Silicato de Calcio	Ca_2SiO_4	0,78
Calcopirita	$CuFeS_2$	0,52
Pirita	FeS_2	0,42

El mineral también fue caracterizado físicamente mediante los protocolos especificados entre los anexos A3 y A7, la información obtenida se presenta en la tabla 3.4, esta corresponde al consumo estándar de ácido, densidad absoluta y aparente, las humedades de impregnación y natural. La alta presencia de ganga en el mineral no da un resultado coherente del consumo de ácido, el cual debería estar muy por sobre el calculado, esto se puede deber al método utilizado para la determinación del consumo de ácido, dado que el método es aplicable para valores de consumo de ácido en rangos entre 0,98 y 24 [Kg H_2SO_4 consumido/ton mineral], actualmente se ha validado otro método de determinación de consumo de ácido.

Tabla 3.4 Caracterización física del mineral

Parámetros	Valor
Humedad Natural (%)	1,0
Humedad de impregnación (%)	27,4
Densidad Absoluta (g/mL)	2,4
Densidad Aparente (g/mL)	1,6
Consumo Estándar de Ácido (kg ácido/ton mineral)	23,9

3.2. Reactivos

En las etapas experimentales correspondientes a las de preparación, caracterización, pretratamiento y tratamiento del mineral se trabajó con los reactivos expuestos en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Especificación de reactivos utilizados en proceso

Reactivo	Fórmula	Pureza (%)
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	95-98
Ácido Nítrico	HNO_3	12
Ácido Clorhídrico	HCl	37

Ácido Perclórico	$HClO_4$	72
Ácido Fluorhídrico	HF	-
Cloruro de Sodio	NaCl	98
Nitrato de Sodio	$NaNO_3$	98
Sulfato Cúprico Pentahidratado	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	99
Sulfato Ferroso Heptahidratado	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	99
Nitrato de Plata	$AgNO_3$	0,1 N

3.3. Técnicas instrumentales

Por medio de distintas técnicas instrumentales fue posible analizar la muestra de cabeza, los ripios y PLS. Los análisis realizados a cada uno se presentan en la tabla 3.6

Tabla 3.6 Análisis de Ripios, PLS y mineral de cabeza

Muestra	Pruebas
Mineral	SEM
	Determinación ley Cu y Fierro (EAA)
	DRX
Ripios	SEM
	Digestión ácida
PLS	Lectura Cu y Fierro (EAA)
	Determinación de cloruro

3.3.1. Espectroscopia de absorción atómica

La espectroscopia de absorción atómica (EAA) es una técnica instrumental por la cual átomos en estado fundamental absorben energía radiante a una longitud de onda

específica, lo que produce la obtención de la concentración de una especie metálica o no metálica a partir de una muestra líquida.

El equipo consta de diferentes partes, las cuales son: fuente radiante, atomizador, monocromador, amplificador y el dispositivo de lectura.

Esta técnica es comúnmente ocupada debido a su especificidad, sensibilidad y la facilidad en su operación. La lectura se basa en aspirar una muestra líquida a través de un tubo capilar, pasando por un nebulizador donde ésta se desintegra para formar un rocío de pequeñas gotas. Estas gotas son llevadas a través de una llama de flujo laminar donde la función de esta llama es, producir átomos en su estado fundamental de las especies en estudio (cobre y hierro), además, esta llama es originada a partir del uso de gases como aire o acetileno. Es importante mencionar que el nebulizador y el quemador constituyen el atomizador.

La fuente radiante corresponde a una lámpara de cátodo hueca, especifica de la especie a analizar, esta fuente emite radiación la cual es posteriormente absorbida por los átomos en su estado fundamental, estableciendo una relación entre la cantidad de radiación absorbida con la concentración de la solución. La señal emitida por la lámpara llega a un monocromador, donde esta pieza ayuda a seleccionar con precisión la longitud de onda de la especie de interés. La señal comienza a finalizar su viaje pasando a través de un detector, seguido de un amplificador, para finalmente llegar al sistema de lectura, del cual el equipo entrega una información en absorbancias.

Las concentraciones de cobre y hierro son determinadas al realizar una comparación entre las absorbancias de los estándares de los metales con las soluciones de muestra. Los estándares son soluciones que contienen una concentración específica para cada especie, y por medio de metódicas diluciones es posible obtener una curva de calibración. La curva de calibración es necesaria para obtener las absorbancias requeridas de las muestras, ya que es necesario encontrarse dentro de la curva, sino se debe realizar una posterior dilución a la muestra hasta encontrarse dentro de la curva, a partir de la interpolación de la absorbancia en la curva de calibración es posible obtener la concentración del cobre y fierro.

El equipo utilizado en los análisis de muestras en este trabajo corresponde a la marca PerkinElmer modelo PnAAcle 900F. La figura 3.10 muestra al equipo.

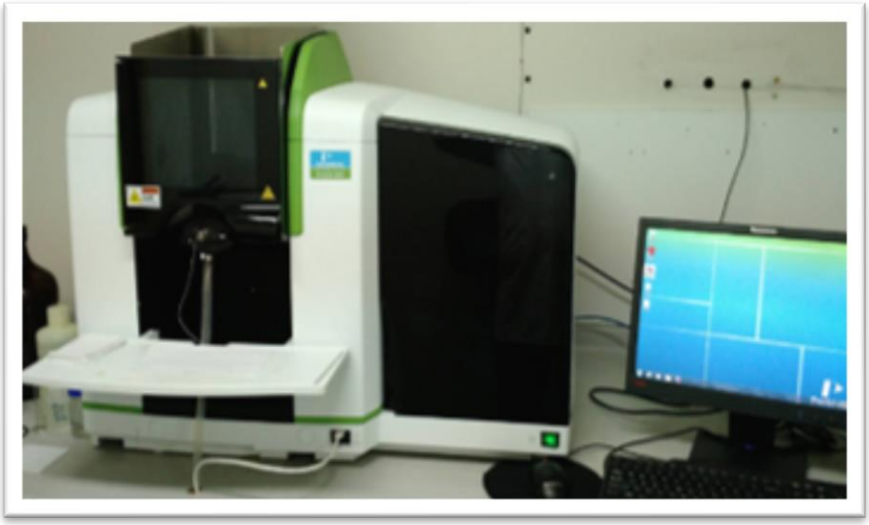


Figura 3.10 Espectroscopio de absorción atómica PerkinElmer modelo PinAAcle 900F DIMM, UTFSM

Con la ayuda de esta técnica fue posible obtener los resultados de las leyes de Cu/Fe total y soluble, las cuales se presentan en la tabla 3.7, todo esto a partir de los protocolos establecidos en los anexos A1 y A2.

Tabla 3.7 Ley total y soluble de Cu/Fe del mineral de cabeza

Especie	Ley Total	Ley Soluble
Cobre	0,12%	0,02%
Hierro	1,13%	0,70%

3.3.2. Determinación de cloruro

El método de lectura de cloruro se basa en la medición potenciométrica, la cual ayuda a obtener la concentración de cloruro en solución, la cual se encuentra en función del volumen y concentración del agente valorante (nitrato de plata), el volumen del agente valorante es seleccionado al determinar un aumento notorio del potencial generado entre el electrodo de referencia con otro de plata. Este método entrega datos más fiables que otros, ya que presenta menores interferencias al presentar algún otro ion en solución.

El sistema de lectura lo conforman:

- Solución muestra: constituida por una alícuota de muestra más una proporción de solución buffer
- Solución de KNO_3 1M
- agente valorante: Nitrato de plata ($AgNO_3$)
- Electrodo de plata
- Electrodo de referencia clomelano
- Puente agar agar, conectando ambas soluciones
- Agitador magnético, ocupado con solución de muestra

Las mediciones se obtienen mediante el uso de dos electrodos, un electrodo de referencia con un potencial constante, el cual está sumergido en una solución de KNO_3 1M y otro electrodo de plata (electrodo indicador), sumergido en la solución muestra, el cual registra los cambios en el potencial debido a la valoración de la solución de trabajo.

EL análisis comienza seleccionando la concentración de nitrato plata (0.1N), la cual es una solución fotosensible, debido a esto se tiende de a descomponer fácilmente por la acción de la luz por lo que es necesario realizar diariamente la estandarización mediante una solución salina, constituida por solución buffer y una solución de agua con NaCl analítico.

El agente valorante se adiciona a la solución muestra a volúmenes no mayores a 0.1 [cm^3], lo cual provoca variaciones en el potencial, durante el transcurso de la lectura se realizar un seguimiento exhaustivo del potencial, ya que la valorización culmina al obtener un cambio brusco del potencial, aunque es necesario proseguir con la lectura para eliminar dudas de que el aumento brusco de potencial no vuelva a suceder, por lo tanto, es necesario realizar dos mediciones posteriores a este aumento potencial para comprender que, el volumen del agente valorante corresponde al ocupado al momento del aumento importante de potencial. El sistema de lectura de cloruro se observa en la figura 3.11.

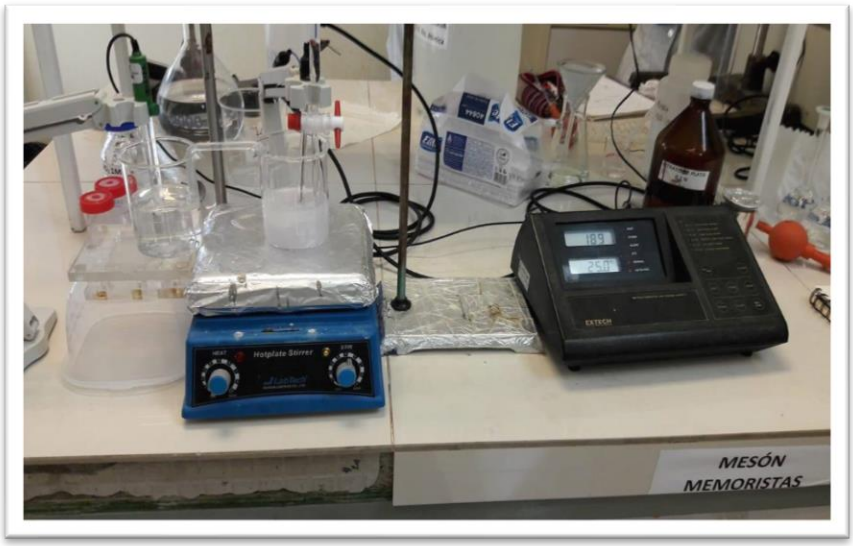


Figura 3.11 Sistema de lectura de cloruro Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales (DIMM), UTFSM

3.3.3. Difracción de rayos X

Esta técnica se basa en la interacción entre un haz de rayos X de una determinada longitud de onda con una muestra cristalina. Cada muestra cristalina posee un diagrama de difracción único y característico. Por consiguiente, es posible comparar el diagrama de una muestra patrón con el diagrama del mineral, a partir de esto determinar los compuestos cristalinos presentes en el mineral.

El fundamento teórico consiste en la emisión de rayos X a una muestra, debido a lo cual produce una interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa, dando lugar a una dispersión. La dispersión provoca interferencias entre las longitudes de ondas, tanto constructivas como destructivas, entregando como resultado una difracción, la cual entrega un patrón de intensidades siendo interpretada según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg (Curia, 2010).

La ley de Bragg está representada en la ecuación 3.1, pudiendo explicar o ayudar a entender la técnica de difracción de rayos X.

$$2dsen(\theta) = n\lambda \qquad (3.1)$$

La identificación de las especies minerales desde su diagrama de difracción es mediante las posiciones de las líneas y de sus intensidades relativas. Es posible estudiar la cristalinidad de la muestra a partir de las posiciones, intensidades y forma de los picos. La identificación se basa en una comparación entre los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (Joint Committe on Powder Diffraction Standards) de la ICDD (International Center for Diffraction Data) y la difracción obtenida para cada muestra. Cada ficha es la identificación de cada mineral o elemento químico, poseyendo características únicas. El equipo utilizado se muestra en la figura 3.12 corresponde a un difractómetro automático y computarizado.

Figura 3.12 Difractómetro Buker modelo D8 de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso

Las condiciones de operación se observan en la tabla 3.8.

Tabla 3.8 Condiciones de operación para Difracción de rayos X

Condición	Valor
Radiación	Cu $K\alpha_1$ (λ = 1,5406 Å)
Voltaje	40 [kV]
Intensidad	30 [mA]

Detector	Lynexeye
Tiempo total	1800 [s]
Tiempo de paso	34 [s]

Mediante esta técnica fue posible obtener la caracterización mineralógica del mineral de cabeza presentada en la tabla 3.3, a partir de 1[g] del mineral bajo la malla 400#ASTM.

3.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de una muestra. Su fundamento teórico se basa en recorrer la muestra con un haz de electrones concentrado, y a medida que el haz barre la muestra se presenta una imagen ampliada en un monitor, pudiendo llegar a ampliar una muestra desde las 200.000 veces. Además, este tipo de microscopio produce imágenes tridimensionales, teniendo una mayor utilidad que los microscopios ópticos.

Su funcionamiento se basa en los siguientes pasos:

1. La muestra es recubierta por una capa de carbono o una capa delgada de algún metal para otorgarle propiedades conductoras a la muestra.
2. Se barre la muestra con un haz electrones acelerados, generando electrones retro dispersados, electrones secundarios y rayos X.
3. Los detectores captan la energía proveniente de los electrones dispersados transformándola en imágenes y datos.

El detector de electrones secundarios ayuda a proporcionar una mejora en la imagen, obteniendo una mayor resolución. Dependiendo de la cantidad de electrones secundarios producidos es posible obtener una imagen tridimensional. Por otra parte, las zonas iluminadas son producto de una mayor concentración de electrones secundarios, mientras que las zonas opacas son donde se aglomera una menor proporción de electrones, por consiguiente, las zonas intermedias son producidas por una acumulación media de electrones.

El equipo utilizado es mostrado en la figura 3.13, el cual es un microscopio marca TESCAN modelo Vega 3, equipo del 2014 y el porcentaje en peso realizado con sonda BRUKER modelo Quantax, serie 400ª, equipo del año 2014. Equipo de la Universidad de Santiago de Chile, del departamento de Metalurgia.

Figura 3.13 Equipo de microscopia electrónica de Barrido del departamento de metalurgia, USACH

El mineral fue llevado a observación mediante SEM, entregando el resultado expuesto en la tabla 3.9 de la composición elemental del mineral.

Tabla 3.9 Análisis por SEM de muestra mineral en % masa

Especie	Composición (wt. %)
Oxigeno	49,6
Silicio	27,4
Aluminio	7,1
Carbono	6,5
Potasio	3,7
Sodio	2,2
Fierro	2,0
Calcio	0,6

Cobre	0,5
Magnesio	0,4

También fue examinada la morfología del mineral para confirmar la presencia de sulfuros de cobre. Es posible observar en la figura 3.14 que los objetos 6636,6637,6639 y 6640 pueden corresponder a sulfuros primarios o sulfuros secundarios, dependiendo de las proporciones de cada especie en el objeto. La tabla 3.10 presenta los porcentajes en peso de cada una de las especies correspondiente a diferentes puntos analizados, donde es posible observar la presencia de sulfuros de cobre, a partir de los objetos 6636 y 6640, los que pueden corresponder a sulfuros secundarios como covelina, mientras los objetos 6637 y 6639 pueden corresponder a calcopirita.

Tabla 3.10 Análisis morfológico mediante SEM de la muestra mineral en % masa

Tipo de ensayo	Objeto	S (wt.%)	Cu (wt.%)	Fe (wt.%)
SEM	6636	22,6%	5,0%	43,0%
	6637	31,5%	28,4%	33,6%
	6639	26,3%	30,8%	37,8%
	6640	27,9%	2,0%	50,4%

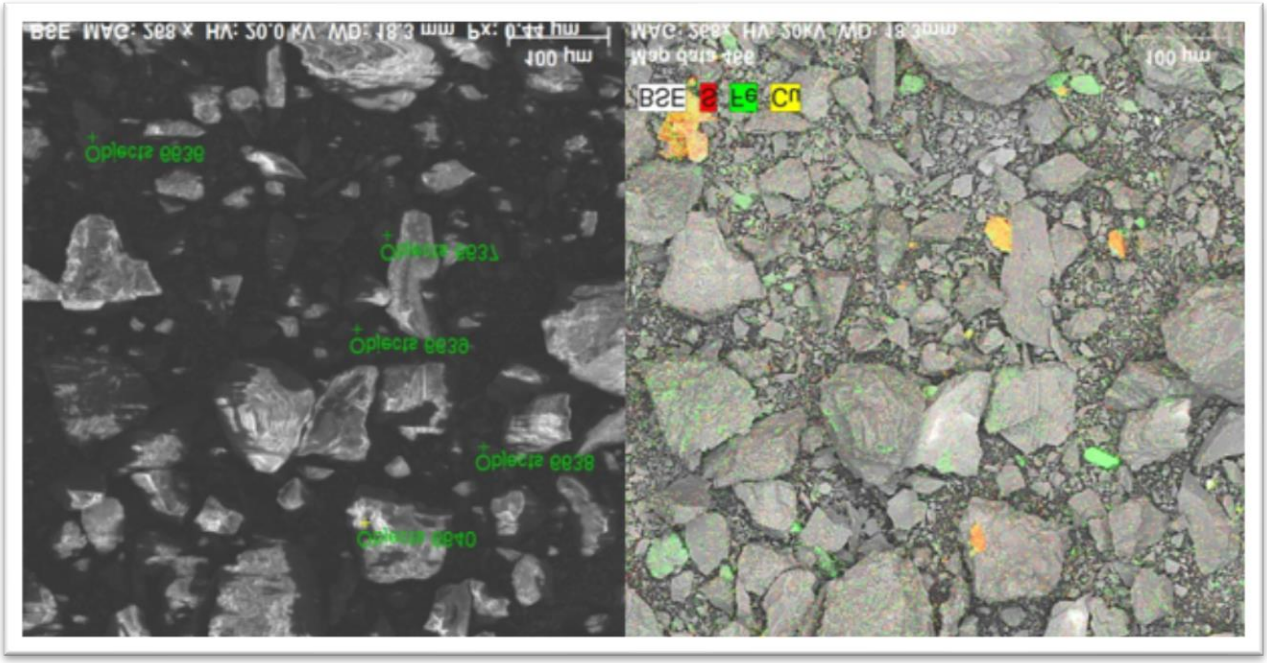


Figura 3.14 Análisis morfológico de la muestra mineral por SEM

3.4. Metodología experimental

Los experimentos realizados fueron establecidos a partir de la técnica experimental Extracción Máxima de Especies por Lixiviantes Agresivos (EMELA®), esta técnica consta de 3 etapas, pero por necesidad del estudio fue necesario añadir una nueva etapa. Las etapas son explicadas a continuación.

1. Preparación del mineral: El primer paso se enfocará en disminuir el tamaño del mineral hasta una granulometría -70#ASTM, ya que el protocolo de Alxar Minería del año 2016 estipula un mineral con las granulometrías antes mencionadas, con lo cual obtener un mineral con un alto grado de liberación.

2. Condiciones favorables de adición de reactivos en pretratamiento y lixiviación: en esta etapa de la técnica se mantendrá un tiempo de reposo fijo como lo indica la tabla 3.11 y se realizarán variaciones en las dosificaciones de reactivos en el pretratamiento y lixiviación, con lo cual obtener la mejor condición que será utilizada en la próxima etapa.

3. Condición favorable de tiempo de reposo en pretratamiento: en esta etapa se trabajará con la condición favorable obtenida anteriormente para el pretratamiento y lixiviación. Se aumentará el tiempo de reposo del mineral pretratado, con lo cual determinar la mejor condición en función de la extracción obtenida y posteriormente ocupar esta condición en la siguiente etapa.

4. Condición favorable de adición de $NaNO_3$ en el pretratamiento: En las etapas previas se utilizaron dos reactivos en el pretratamiento, ácido sulfúrico y cloruro de sodio, pero en esta nueva etapa se añadirá nitrato de sodio, el cual generará agua regia en conjunto de los otros reactivos, intentando degradar el mineral más agresivamente. Se trabajará con diferentes relaciones volumétricas entre el ácido nítrico y clorhídrico a partir de la ecuación 2.24, obteniendo la mejor condición a trabajar para ser utilizada en la siguiente etapa del estudio.

Posterior a los 4 pasos de la técnica EMELA® modificada, se procedió a realizar la modificación de granulometría del mineral, tiempo de lixiviación, pH, temperatura y concentración de Cl^- en la solución, con lo cual evaluar la influencia de cada variable en el proceso.

3.4.1. Preparación del mineral

El mineral fue conminuido completamente hasta una granulometría menor de 0,21[mm] con la ayuda de un chancador de mandíbula y un molino de bolas ubicados en las dependencias del Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales. Es importante mencionar que el chancador entrega una granulometría mínima de 2,0[mm] y, por otra parte, el molino de bolas requiere una entrada máxima de 2,4[mm], con lo cual obtener una disminución de tamaño efectiva sin provocar daños en el equipo. Cada una de las porciones conminuidas fueron tamizadas por medio del equipo mostrado en la figura 3.15 a una amplitud de 1.5 durante 5 minutos con la malla 70#ASTM (212 [µm]) de corte.

La totalidad del mineral conminuido fue homogenizado por medio de un roleo con la ayuda de un paño de trabajo, mediante movimientos alternados de este paño, para

posteriormente pasar por una etapa de cuarteo obteniendo cuatro fracciones similares. Una de estas fracciones se dividió mediante un partidor de rifles para obtener dos muestras minerales semejantes, con las cuales realizar las pruebas necesarias para el estudio.

Figura 3.15 Equipo de tamizaje DIMM, UTFSM

3.4.2. Pretratamiento químico en medio NaCl – H_2SO_4

La mejor condición de pretratamiento fue obtenida mediante el trabajo a 20,50,80 y 100% del consumo estándar de ácido (CEA), con lo cual obtener la opción favorable de degradación del mineral, de manera de evaluar la incidencia del NaCl en el pretratamiento, se adicionó otra condición de trabajo sin la adición de NaCl, las condiciones de trabajo para cada uno de los pretratamientos se muestran en la tabla 3.11. La dosificación de NaCl se determinó al trabajar a una razón del 70% del estequiométrico, a partir de la ecuación 2.23, dependiendo del consumo estándar de ácido.

Tabla 3.11 Parámetros de trabajo en etapa de pretratamiento NaCl – H2SO4

Consumo estándar de ácido, CEA (%)	Adición de NaCl (g)	pH solución humectante	Días de reposo
20	estequiométrico	1	7
50	estequiométrico	1	7
80	estequiométrico	1	7
100	estequiométrico	1	7
100	0	1	7

Previo a los pretratamientos, se realizó una prueba por la cual se determinó el volumen requerido de solución, con lo cual formar glomeros con las características necesarias para el pretratamiento, intentando no conseguir una consistencia pastosa. El volumen obtenido dio como resultado glomeros como los observados en la figura 3.16. El volumen de solución corresponde al expresado en la ecuación 3.2, desde esta ecuación fue posible calcular el porcentaje de humedad de impregnación a trabajar, la cual fue de 20,0% y en conjunto con la humedad natural llegaron al 21%.

$$V_{solución} = V_n + V_i + V_{H_2SO_4} \tag{3.2}$$

$V_{solución}$ = Volumen de solución

V_n = Volumen respecto a la humedad natural

V_i = Volumen respecto a la humedad de impregnación

V_{H2SO4} = Volumen de ácido sulfúrico respecto al consumo estándar de ácido

Figura 3.16 Etapa de aglomeración en el pretratamiento

El procedimiento de pretratamiento químico constó de una secuencia de pasos, los cuales son descritos a continuación:

1. Sobre un paño de roleo posicionar el mineral y dosificar la masa de NaCl, luego homogenizar la mezcla hasta no observar acumulación de reactivo.

2. Dosificar el volumen de ácido sulfúrico concentrado mediante una pipeta y en simultaneo homogenizar continuamente la mezcla, percibir la formación de gases

3. Adicionar la cantidad de agua y homogenizar hasta obtener glomeros concordantes con los presentados en la figura 3.16.

4. Masar el mineral pretratado y depositar en un recipiente, dejar reposar por el tiempo establecido en la tabla 3.11 y humectar diariamente con una solución de agua a pH 1, para mantener la humedad inicial.

Esta secuencia de adición permite optimizar la generación de calor, debido a la reacción exotérmica entre el agua y el ácido, permitiendo alcanzar una temperatura cercana a los

70°C, además la adición de ácido de debe realizar de forma pausada para evitar una excesiva pérdida de gases (Sonnleitner, 2017).

La pérdida de masa del mineral pretratado fue contrarrestada al humectar con agua a pH 1, con ello mantener constante la masa inicial y la humedad de la mezcla durante el tiempo de reposo. Al momento de adicionar la solución acidulada fue necesario realizar un roleo para facilitar la uniformidad de la humectación.

Es importante mencionar que los pretratamientos a condiciones de 50% y 80% de consumo de ácido se realizaron en duplicados, ante una posible diferencia en sus resultados.

3.4.3. Lixiviación

Posterior al tiempo de reposo, 100 [g] de cada pretratamiento fue lixiviado a diversas condiciones, cada una de estas condiciones de tratamiento se pueden observar en la tabla 3.12.

Tabla 3.12 Condiciones experimentales de lixiviación agitada

Concentración de Cl^- (g/L)	pH	Relación sólido-líquido, Cp (%)	Tiempo de Lixiviación (horas)
0	1	25	4
35	1	25	4
70	1	25	4

En esta etapa se produjo el contacto entre el mineral y la solución lixiviante, la cual estaba constituida por concentraciones fijas del ion cúprico y ferroso, indicadas en la tabla 3.13. Además, cada lixiviación fue agitada mecánicamente a una velocidad de giro de 370 rpm con la necesidad de mantener el sólido en suspensión.

La solución lixiviante se mantuvo a pH 1, ante cambios de pH se adicionó ácido sulfúrico concentrado.

Tabla 3.13 Concentraciones experimentales de iones en solución lixiviante

Ion	Concentración (g/L)
Cuprico, Cu^{2+}	0,2
Ferroso, Fe^{2+}	1,5

En cada lixiviación se tomó muestras, inicialmente a la solución lixiviante y al PLS a 1, 2 y 4 [h], simultáneamente a la toma de muestras se midió pH y Eh de solución.

Una vez finalizada la etapa de lixiviación, se realizó el filtrado del PLS mediante un equipo de filtrado al vacío para eliminar las partículas finas en suspensión, por un lado, el ripio se secó y se procedió a analizar mediante una digestión ácida, con lo cual se logró determinar las concentraciones de cobre y hierro remanentes para realizar los balances de masas. Mientras que, las muestras de solución se filtraron a través de papel filtro de mediana porosidad para eliminar cualquier sólido en suspensión que dañe el equipo de medición, se diluyeron y se analizaron mediante espectroscopía de absorción atómica (EAA) para determinar las concentraciones de cobre y hierro en solución, también se realizaron lecturas de cloruro a la solución lixiviante y al PLS.

3.4.4. Lavado ácido

Finalizado el tiempo de reposo, una cantidad de masa de cada pretratamiento fueron tratados mediante un lavado ácido. Las condiciones de trabajo del lavado ácido son fijas y se observan en la tabla 3.14.

Tabla 3.14 Condiciones experimentales de lavado ácido

Concentración de Cl^- (g/L)	pH	Relación sólido-líquido, Cp (%)	Tiempo de Lixiviación (horas)
20	1	25	1

El propósito de realizar lavados es, poder analizar a partir de sus extracciones la efectividad del pretratamiento químico a condiciones similares a trabajar con agua de mar, sin una adición excesiva de iones cloruro y agentes oxidantes.

El procedimiento de lavado ácido fue similar al de lixiviación; se contactó el mineral pretratado con una solución a una velocidad de agitación de 370 rpm, se tomaron muestras y se midió pH y Eh simultáneamente al tiempo 0 y al tiempo determinado de lavado, donde todas las muestras fueron filtradas, diluidas y leídas mediante EAA para determinar las concentraciones de cobre y hierro en solución, también leyendo cloruro.

Es importante destacar que tanto las lixiviaciones como lavados ácidos realizados durante la investigación, se realizaron en duplicado para todas las condiciones en estudio, las cuales no debían superar un 5% de error entre sus resultados.

3.4.5. Condición favorable de tiempo de reposo en pretratamiento

A partir de las condiciones favorables de adición para cada reactivo, se procedió a determinar la mejor condición de reposo para un mineral pretratado químicamente, estas condiciones fueron de 7,14 y 21 días. Los pretratamientos se realizaron en duplicado a cada tiempo de reposo seguidos de una lixiviación.

Las muestras obtenidas fueron diluidas y leídas mediante espectroscopía de absorción atómica para determinar las concentraciones de las especies estudiadas, además, se realizó la determinación de cloruro a las muestras iniciales y finales. A cada uno de los ripios se les realizó una digestión ácida para conformar un balance de masa del proceso.

3.4.6. Condición favorable de adición de $NaNO_3$ en el pretratamiento

Con las mejores condiciones determinadas en los puntos anteriores, se pasó a trabajar con un nuevo pretratamiento, este pretratamiento químico $NaCl$-H_2SO_4-$NaNO_3$ fue similar al pretratamiento con $NaCl$-H_2SO_4, la gran diferencia fue la dosificación de $NaNO_3$. Este nuevo pretratamiento se trabajó a 3 relaciones volumétricas entre los ácidos HCl y HNO_3, donde estas relaciones se pueden observar en la tabla 3.15, en esta tabla es posible ver la enumeración de la ecuación representativa para cada relación, además de los parámetros de trabajo. La dosificación de $NaCl$ se determinó trabajando a una razón del 70% del estequiométrico.

Tabla 3.15 Parámetros de trabajo etapa de pretratamiento NaCl - H_2SO_4 – $NaNO_3$

Relación volumétrica (HCl / HNO_3)	Adición de NaCl y $NaNO_3$ (g)	pH solución humectante	Días de reposo	Enumeración de ecuación representativa
3/1	estequiométrico	1	14	3.3
4/1	estequiométrico	1	14	3.4
5/1	estequiométrico	1	14	3.5

$$2\mathrm{NaNO_{3(s)}} + 8\mathrm{NaCl}_{(s)} + 5\mathrm{H_2SO_{4(c)}} \rightarrow 5\mathrm{Na_2SO_{4(s)}} + 2\mathrm{HNO_{3}}_{(g)} + 8\mathrm{HCl}_{(g)} \quad \Delta\mathrm{G} = -4{,}8[\mathrm{kJ}] \tag{3.3}$$

$$\mathrm{NaNO_{3(s)}} + 5\mathrm{NaCl}_{(s)} + 3\mathrm{H_2SO_{4(c)}} \rightarrow 3\mathrm{Na_2SO_{4(s)}} + \mathrm{HNO_{3}}_{(g)} + 5\mathrm{HCl}_{(g)} \quad \Delta\mathrm{G} = -3{,}7[\mathrm{kJ}] \tag{3.4}$$

$$\mathrm{NaNO_{3(s)}} + 7\mathrm{NaCl}_{(s)} + 4\mathrm{H_2SO_{4(c)}} \rightarrow 4\mathrm{Na_2SO_{4(s)}} + \mathrm{HNO_{3}}_{(g)} + 7\mathrm{HCl}_{(g)} \quad \Delta\mathrm{G} = -6{,}2[\mathrm{kJ}] \tag{3.5}$$

Cada uno de los pretratamientos se realizaron en duplicados, manteniendo las mismas condiciones estándar de trabajo ocupadas en los anteriores pretratamientos.

3.4.7. Evaluación de variables en lixiviación

La última fase del estudio es posterior a la metodología EMELA® modificada, ya que se enfocó en la investigación del comportamiento del proceso de lixiviación al estresar el mineral, modificando 5 variables determinantes. Las variables estudiadas fueron:

1. Granulometría del mineral
2. Concentración de cloruro
3. Temperatura
4. Tiempo de lixiviación
5. pH

Se trabajó a 3 rangos de tamaño de partícula, donde cada tamaño corresponde al mineral entre mallas, partiendo como base la malla 70#ASTM, ya que fue la malla de corte para

los anteriores experimentos, con lo cual clasificar el mineral bajo esta malla. Las diferentes granulometrías se observan en la tabla 3.16.

Tabla 3.16 Clasificación de cambios en variable granulométrica

Variable	Disposición	Número malla (U.S. STD. Sieve)	Abertura (µm)
Granulometría 1	Malla superior	70# ASTM	212
	Malla inferior	80# ASTM	180
Granulometría 2	Malla superior	170# ASTM	90
	Malla inferior	200# ASTM	75
Granulometría 3	Malla superior	325# ASTM	45
	Malla inferior	400# ASTM	38

En esta fase se realizaron un gran número de lixiviaciones, las cuales están representadas en el esquema de la figura 3.17. En el esquema se presenta la realización de 3 disoluciones distintas para cada una de las variables, con lo cual comprender con mayor amplitud la importancia de cada variable en el proceso de lixiviación, evaluando la respuesta de la lixiviación frente a cambios de cada variable. El pretratamiento y lixiviación se basaron en las mejores condiciones determinadas en los pasos previos.

Es importante mencionar que, de la totalidad de lixiviaciones, alrededor de un 22% fueron realizadas con duplicados, presentando una repetitividad aceptable.

Las condiciones de pretratamiento y lixiviación se observan en la tabla 3.17, donde se exponen los valores de cada uno de los parámetros de trabajo.

Tabla 3.17 Parámetros de trabajo para pretratamiento y lixiviación

			Unidad
Pretratamiento	pH de solución humectante	1	-
	Consumo de ácido	80	%
	NaCl	70% estequiométrico	g
	tiempo de reposo	14	días
Lixiviación	Cp	25	%
	Ion cúprico	0,2	g/L
	Ion Ferroso	1,5	g/L
	Velocidad de giro	370	rpm

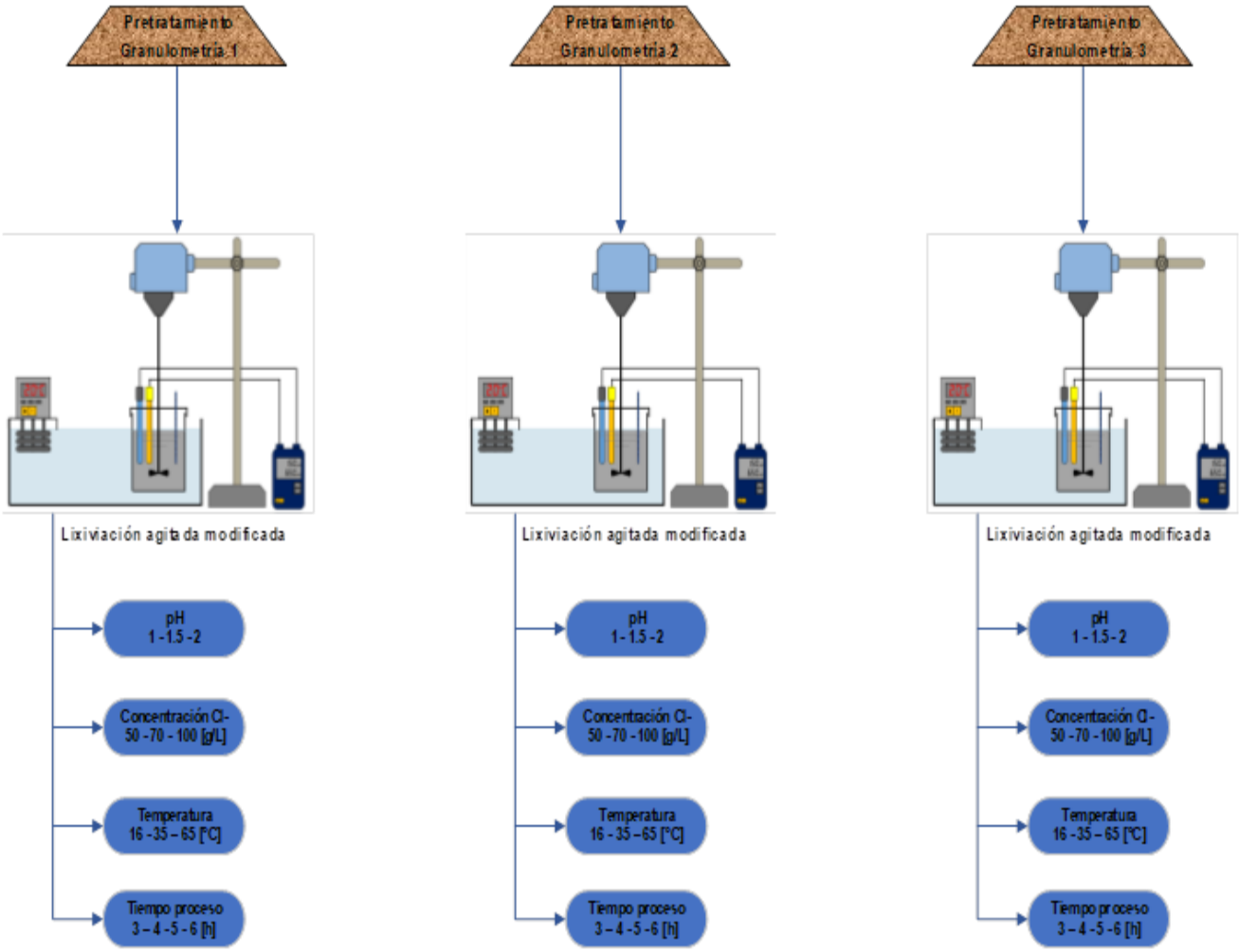


Figura 3.17 Esquematización de las lixiviaciones realizadas a partir de la modificación de variables

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Determinación de condiciones favorables en pretratamiento y solución lixiviante.

En este punto se exponen los resultados y el respectivo análisis de las diferentes etapas de la técnica EMELA® modificada, donde todos los cálculos de extracción de cobre están en base a la ley de cobre total, ya que las concentraciones de cobre superaban por creces las obtenidas mediante ley de cobre soluble.

4.1.1. Efecto de dosificación de reactivos en pretratamiento y Cl^- en solución lixiviante

El primer paso es la determinación de las condiciones favorables de consumo estándar de ácido (CEA) en el pretratamiento y la concentración de Cl^- en la solución lixiviante. La dosificación de reactivos para una muestra mineral de 100 [g] son los especificados en la tabla 4.18.

Tabla 4.18 Dosificación de reactivos en pretratamiento químico NaCl-H_2SO_4

CEA	Masa NaCl (g)	Volumen H_2SO_4 (mL)
100	2.0	1.3
100*	0.0	1.3
80	1.6	1.0
50	1.0	0.6
20	0.4	0.3

(*) sin adición de NaCl

Cada uno de los pretratamientos indicados en la tabla 4.18 se lixivian a diferentes concentraciones de cloruro en solución, las cuales son detalladas en la tabla 3.12. La figura 4.18 muestra para cada pretratamiento las extracciones al lixiviar sin adición de iones cloruro en solución.

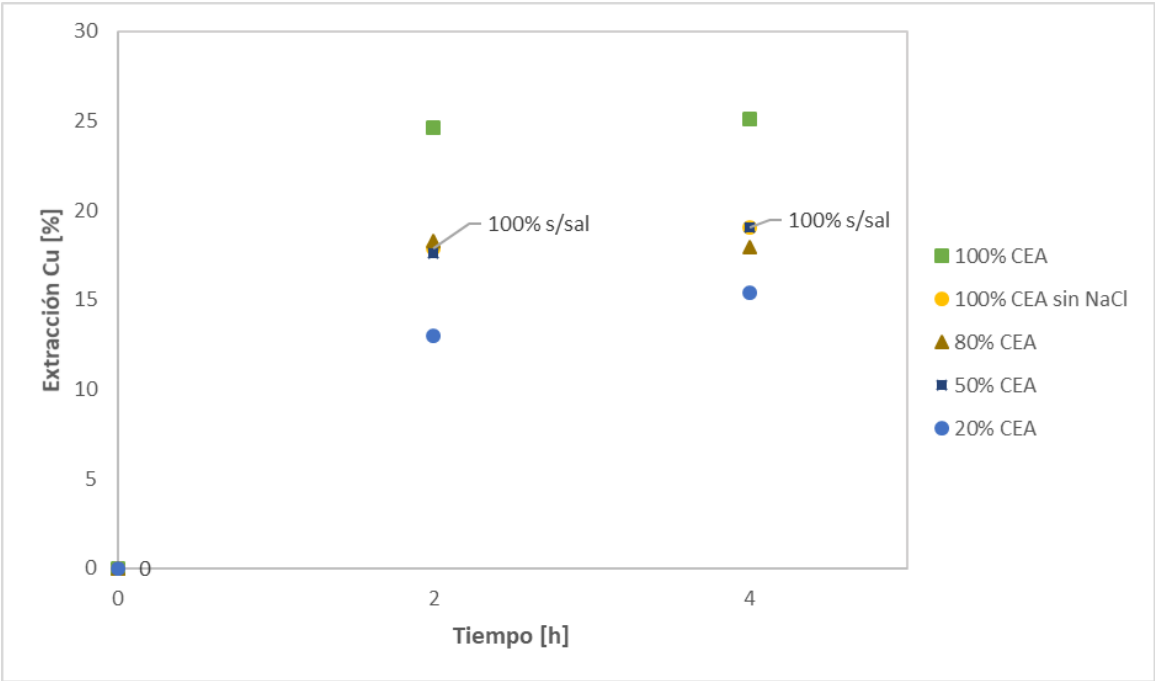


Figura 4.18 Resultados de lixiviación a 4[h] con 0[g/L] de Cl^- en solución lixiviante a pH 1 y temperatura ambiente

En la figura 4.18 se aprecia la diferencia al pretratar con un CEA de 100% por sobre los otros pretratamientos, el CEA de 100% con dosificación de NaCl obtiene una extracción de un 25% al lixiviar durante 4 horas, con lo cual es posible observar que a medida que aumenta el CEA, aumenta con ello las recuperaciones de cobre, esto se debe probablemente al consumo de ácido por parte de la ganga, la cual está presente por sobre un 80% en peso en la muestra mineral, tal como se observa en la tabla 3.3, pudiendo ser a causa del consumo de ácido determinado, ya que probablemente es requerida una mayor dosificación de ácido y de NaCl para solubilizar diversas especies, lo que provoca una deficiencia de H_2SO_4 y en consecuencia también de NaCl en el pretratamiento, disminuyendo la probabilidad de formación de HCl "in situ" y de especies solubles. Es por aquello que, si se suministra una menor cantidad de ácido en el pretratamiento, la mayor parte es consumido por la ganga, algunas de estas reacciones se observan en las ecuaciones 4.1 y 4.2 para formar $CaSO_4$ que hidratado toma el nombre de yeso, el cual deteriora la permeabilidad del pretratamiento.

$$CaO + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2O \qquad \Delta G = -269{,}1[kJ] \qquad (4.1)$$

$$CaSO_3 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + SO_{2(g)} + H_2O \qquad \Delta G = -96{,}6[kJ] \qquad (4.2)$$

Tal como se observa en la tabla 4.19, los potenciales iniciales disminuyen a medida que baja el CEA en el pretratamiento, lo que evidenciaría la baja degradación del mineral por parte de los menores CEA, y un rango entre los 550-600 mV para los CEA de 100% s/sal, 50% y 80%, los cuales no logran superar los 600 mV para trabajar en una lixiviación cúprica. Es por esto por lo que se evidencia una real importancia del CEA, ya que frente a la falta de H_2SO_4, el NaCl no puede reaccionar y formar HCl para un ataque del mineral, constatando que en la lixiviación sin adición de iones cloruro las mejores respuestas es al trabajar con un CEA de 100%.

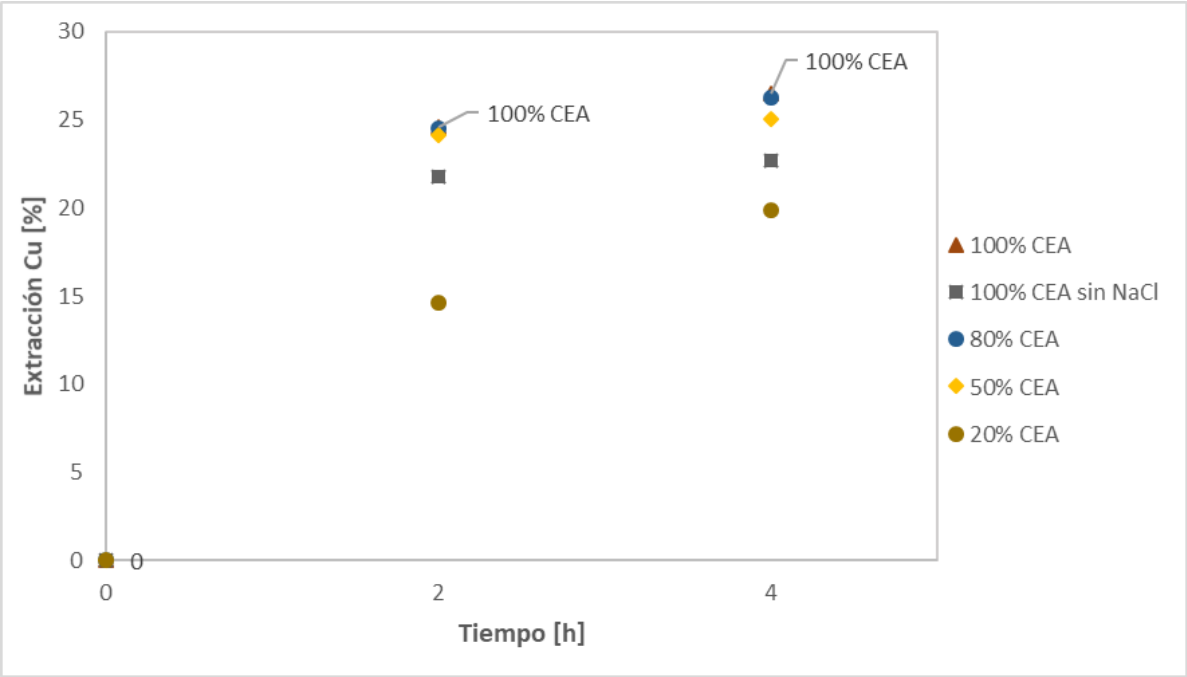


Figura 4.19 Resultados de lixiviación a 4[h] con 35[g/L] de Cl^- en solución lixiviante a pH 1 y temperatura ambiente

En la figura 4.19 se presentan las extracciones de cobre al trabajar a concentraciones de 35 [g/L] de Cl^- en la solución lixiviante, donde se observa que los diferentes CEA presentan aumentos en su extracción de cobre, esto puede ser atribuido a una mayor solubilidad de los productos generados en las reacciones del pretratamiento, a causa de una mayor ocurrencia de la reacción de formación de HCl, esto se da por mayores temperaturas ambientales, las que provocan una disminución de la humedad del mineral y al humectarlo se activa la formación de HCl entre el NaCl remanente y el ácido diluido de la solución humectante. A partir de la tabla 4.19 es posible verificar y comprobar el

aumento del potencial a tiempo inicial para cada CEA, lo que resulta a causa de una mayor degradación del mineral.

Aunque a un CEA de 100% con NaCl no se produce una variación muy marcada ni en la extracción de cobre ni en el potencial inicial, lo que puede ser a causa de una mayor efectividad en la formación de HCl durante el pretratamiento y puede ser posible que la extracción máxima de cobre a 7 días de reposo se dé bajo esta condición, independiente de las variaciones en la concentración de cloruro en solución a la cual se trabaje.

La extracción de cobre en la lixiviación no es sustancial con respecto al obtenido desde el pretratamiento, con excepción del pretratamiento trabajado con un CEA de 20%, el cual presenta un aumento de alrededor de un 5%, lo equivalente a un tercio del cobre solubilizado durante el pretratamiento, esto puede ser atribuido a la mayor formación de especies solubles y las especies menos solubles reaccionan con los iones presentes en la solución lixiviante, los cuales forman complejos cloro-cobre en vez de cloro-hierro.

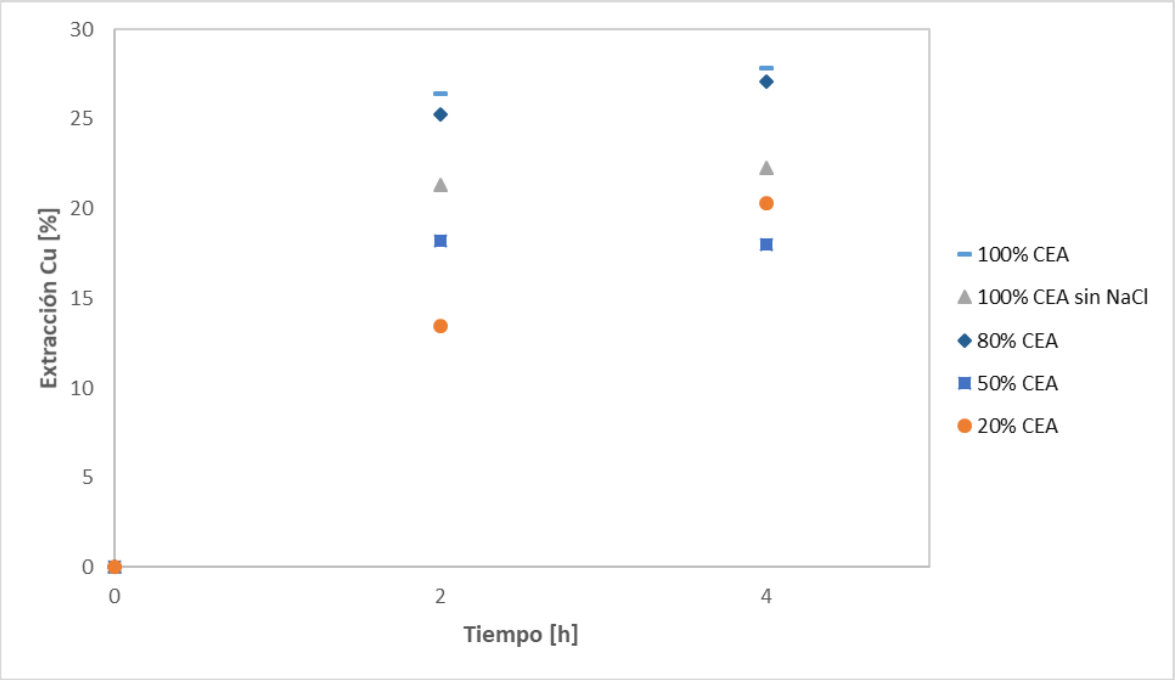


Figura 4.20 Resultados de lixiviación a 4[h] con 70[g/L] de Cl^- en solución lixiviante a pH 1 y temperatura ambiente

Los resultados al lixiviar con una concentración de 70 [g/L] de ion cloruro en solución, son presentados en la figura 4.20. Es posible observar la variación en la extracción por parte de los pretratamientos a CEA de 80 y 100%, comparable con las extracciones obtenidas

a 35 [g/L] Cl^-, es posible apreciar que para estos dos casos la mayor extracción se produce gracias al pretratamiento, dado que al trabajar a CEA más altos se disminuye la posibilidad de que se mantenga NaCl remanente en el mineral. Es posible observar este cambio en las extracciones a partir del aumento en los potenciales iniciales presentados en la tabla 4.19, además, bajo los 550[mV/ENH] la disolución de las especies solubles de cobre se dificulta, lo que estimula las bajas extracciones, específicamente para un CEA de 20%.

También, es apreciable el estancamiento en la extracción de cobre por parte del pretratamiento sin dosificación de NaCl, el cual al pasar de una concentración de cloruro de 35 [g/L] a 70 [g/L], no se observa variación, lo cual demuestra para este caso que, el aumento en la concentración de cloruro en solución no es realmente influyente, no así el pretratamiento o curado ácido propiamente tal. Mientras que, en otro caso, al pretratar con un CEA de 20%, el aumento de iones cloruro en solución estimulan la mayor formación de complejos solubles durante la lixiviación, dando como respuesta un aumento en las extracciones, llegando a una recuperación de un 7% entre las 2 y 4[h], puesto que durante el pretratamiento se forman menores especies solubles, pero al entrar en contacto con una mayor concentración de cloruro, comienza la disolución de estas especies a medida que ingresan en la partícula.

Por otro lado, el pretratamiento a un CEA de 50% disminuye su recuperación, esta disminución en la extracción de cobre conforme se aumenta la concentración de cloruro en solución podría ser a causa de la disolución de productos de reacción, ya que disminuye la solubilidad de las especies, acorde a los potenciales iniciales de solución.

Las mejores condiciones en este punto acorde al consumo de reactivos y a la extracción de cobre son: un CEA de 80% y una concentración de 70 [g/L] de cloruro en solución. El CEA de 80% es seleccionado puesto que, se obtienen productos más solubles desde el pretratamiento y se consume un 20% menos de reactivos comparado con un CEA de 100%, por otro lado, la concentración de 70[g/L] de Cl^- en solución obtiene los mejores resultados al lixiviar durante 4[h] para el mismo CEA seleccionado anteriormente.

Tabla 4.19 Resumen potenciales redox a 0 y 2 horas de los diferentes CEA y concentración de ion cloruro en solución

% Consumo de ácido	Concentración ion cloruro (g/L)	Potencial solución a las 0 horas (mV)	Potencial solución a las 2 horas (mV)
20%	0	453	550
	35	485	524
	70	498	557
50%	0	550	579
	35	560	580
	70	540	586
80%	0	590	600
	35	597	607
	70	600	608
100%	0	610	610
	35	614	620
	70	616	626
100% sin NaCl	0	560	594
	35	567	585
	70	571	568

4.1.2. Efecto del tiempo de reposo en pretratamiento

La figura 4.21 presenta las extracciones de cobre a diferentes tiempos de reposo, trabajando con las mejores condiciones determinadas en el punto 4.1.1 y con ello determinar la mejor condición de reposo mediante la metodología EMELA® modificada. También se presentan las extracciones al pretratar un mineral sin reposo y de una lixiviación sin pretratamiento.

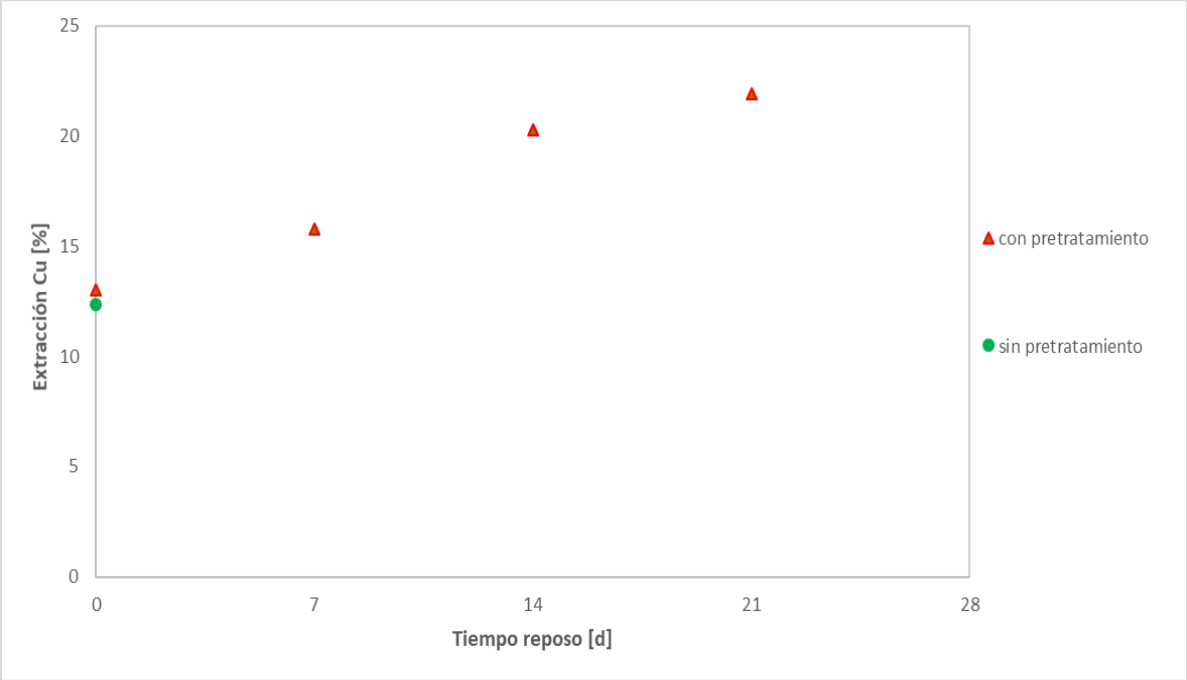


Figura 4.21 Resultados de lixiviación de 4[h] con 70[g/L] de Cl^- en la solución lixiviante y un pretratamiento con un CEA de 80% o sin pretratamiento a pH 1 y temperatura ambiente

Desde este punto en adelante se realiza un cambio en el reactivo NaCl, donde se deja de ocupar un grado analítico pulverizado, pasando a un grado industrial (sal de deshielo) triturado, con lo cual se produce una disminución en la extracción, específicamente se observa al trabajar con 7 días de reposo al comparar la figura 4.20 y 4.21. Esto es debido que el NaCl analítico posee una pureza por sobre el 99%, mientras el grado industrial llega a solamente un 98% con un 2% de limos y arcilla, donde la presencia de estos sedimentos provoca la retención de grandes cantidades de agua, derivando en su hinchazón, lo que conlleva una disminución de la permeabilidad del mineral, dificultando el movimiento de los iones y la reacción entre el NaCl y el ácido sulfúrico. Este cambio se realiza a partir de la disposición del laboratorio y los altos costos de emplear un grado analítico en faenas mineras. Se produce un descenso de un 11% en las extracciones al realizar el cambio de reactivo.

Las extracciones obtenidas al pretratar un mineral a diferentes tiempos de reposo y lixiviar por 3 [h], son presentadas en la figura 4.21, sumadas a dos lixiviaciones sin reposo, las cuales fueron realizadas con y sin pretratamiento.

A partir de los resultados es posible verificar la teoría, la cual indica que el mayor tiempo de reposo favorece condiciones más oxidativas y se favorece una mayor solubilidad de polisulfuros de cobre en el medio acuoso (Ipinza J., Ibañez J., Flaquer J. & Engdahl O., 2015), ya que al trabajar sin tiempo de reposo, ya sea con o sin pretratamiento, se obtienen extracciones de cobre de alrededor de un 13%, lo cual es producto de la formación de productos solubles durante la lixiviación.

Al observar los potenciales de la tabla 4.20, es posible argumentar que al dar un tiempo de reposo al mineral aumenta el potencial inicial, por ende, aumenta la degradación del mineral durante el pretratamiento, dado que se forman productos de reacción más solubles que al entrar en contacto con la solución estimulan condiciones óptimas de disolución, lo que en este caso conlleva un aumento en las extracciones, las cuales adquieren una tendencia logarítmica. La tendencia de los puntos cinéticos puede demostrar la posibilidad del uso de mayores tiempos de reposo, aunque no quiere decir que signifique un notable aumento en las extracciones, ya que a los 21 días se observa una posible estabilización de la extracción.

Un largo tiempo de reposo resulta en mayores extracciones de cobre, esto ocurre porque, un largo tiempo de reposo proporciona más tiempo para que el ácido y el cloruro reaccionen con el mineral a una humedad impregnación, lo que permite una mejor interacción entre el sólido y líquido. Esto transforma las especies mineralógicas, disolviéndolas y formando nuevas especies más solubles (Cerda, Taboada, Jamett, Ghorbani, & Hernández, 2018).

Sumado que se realiza una humectación periódica con agua acidulada, que en conjunto con el NaCl no reaccionado producen HCl diluido, el cual durante el tiempo de reposo ataca al mineral y sumado al roleo que se le realiza, es posible un mayor contacto entre partícula y ácido.

Tabla 4.20 Resumen de potenciales de solución a las 0 y 2 [h] de los diferentes tiempos de reposo

Tiempo de reposo [días]	Potencial solución 0[h] (mV)	Potencial solución 4[h] (mV)
0 (s/pretratamiento)	501	571
0	502	583
7	610	620
14	615	633
21	623	638

Con la información obtenida es posible determinar que la mejor condición es trabajar con un reposo de 14 días, ya que se aumentan las extracciones sin perjudicar los días de reposo, además, a los 21 días se estabiliza la formación de complejos solubles durante el pretratamiento, debido a la disminución de NaCl sin reaccionar.

4.1.3. Efecto de la aireación en el pretratamiento

A partir de las condiciones obtenidas, surge la duda de cómo mantener el recipiente contenedor del mineral durante el reposo, se realiza una prueba anexa a la metodología EMELA® modificada, la cual consta en mantener el mineral con aireación (sistema abierto) y sin aireación (recipiente tapado con paño de roleo) durante el reposo. En la figura 4.22 se presentan los resultados de los lavados ácidos y pretratamientos del mineral con un CEA de 80% y 14 días de reposo.

La disolución del mineral es realizada por medio de un lavado ácido para determinar de manera simple y sencilla los resultados específicos del pretratamiento.

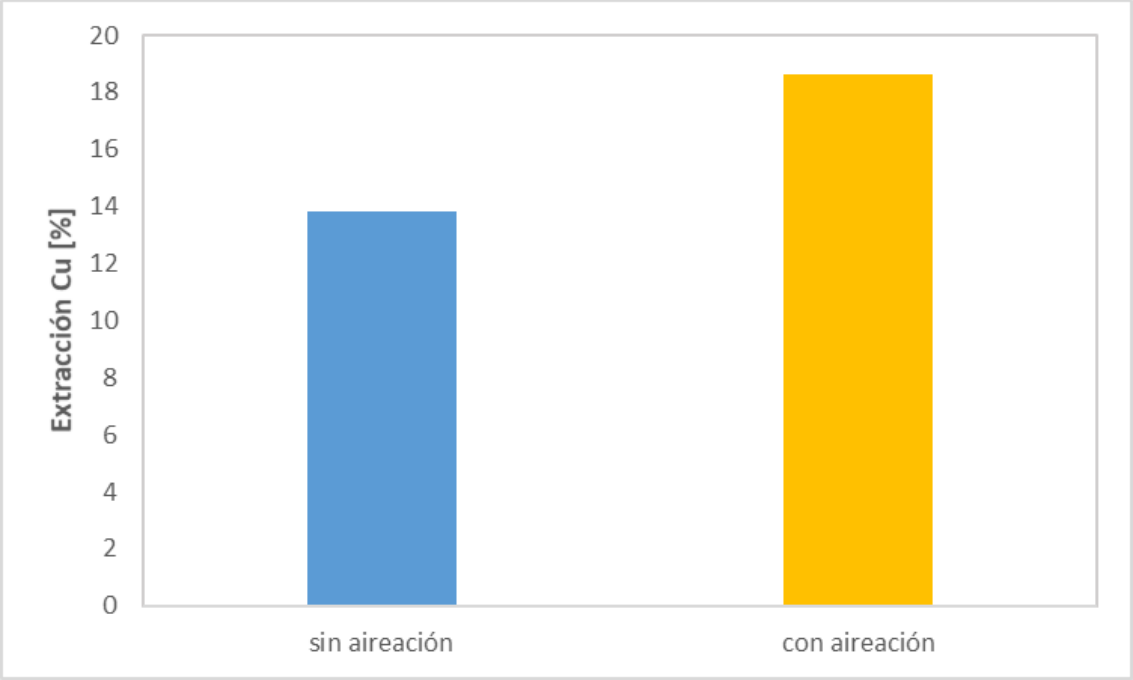


Figura 4.22 Resultados de lavado ácido de 1[h] con 20[g/L] de Cl^- en solución, un pretratamiento con un CEA de 80% o sin pretratamiento, pH 1 y temperatura ambiente

Los resultados de la figura 4.22 evidencian una mejor respuesta del mineral al ser dejado reposando con aireación, lo cual se explica a partir del oxígeno presente en el aire, que podría explicar la ausencia de CuCl precipitado o S elemental como productos de reacción, debido al aporte del oxígeno del aire que se encuentra en mayor contacto al trabajar en un sistema abierto. La calcopirita al entrar en contacto con iones cloruro y el complejo $CuCl^+$ pueden forman el precipitado CuCl, dependiendo de los parámetros de trabajo, puesto que al reaccionar el NaCl y H_2SO_4 más el agua, provocan un aumento en la temperatura favoreciendo la espontaneidad de la ecuación 4.3.

$$CuFeS_2 + 3CuCl^+ + 3Cl^- \rightarrow 4CuCl + FeCl_2 + 2S \qquad \Delta G = 7{,}0[kJ] \qquad (4.3)$$

También al descomponerse la calcopirita hasta calcosina, la calcosina a partir de la ecuación 4.4 forma el precipitado CuCl que dependiendo de la concentración del ion cloruro su cantidad puede variar y un aumento de temperatura favorece termodinámicamente.

$$Cu_2S + 2CuCl^+ + 2Cl^- \rightarrow 4CuCl + S \qquad \Delta G = 5{,}5[kJ] \qquad (4.4)$$

La formación del precipitado CuCl disminuye la cantidad de cobre soluble formado durante el pretratamiento, pero al existir la formación de este precipitado el oxígeno ayuda a la formación de complejos de cobre soluble a partir de las ecuaciones 4.5, 4.6 y 4.7, las cuales son termodinámicamente favorables (Herreros, 2018).

$$2CuCl + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \rightarrow 2CuCl^+ + H_2O \qquad \Delta G = -133{,}9[kJ] \tag{4.5}$$

$$2CuCl + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2Cl^- \rightarrow 2CuCl_2 + H_2O \qquad \Delta G = -82{,}0[kJ] \tag{4.6}$$

$$2CuCl + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 4Cl^- \rightarrow 2CuCl_3^- + H_2O \qquad \Delta G = -102{,}4[kJ] \tag{4.7}$$

Por otra parte, el oxígeno ayuda a la disminución de azufre elemental formado en la superficie del mineral, tal como se observa en la ecuación 4.8 (Herreros, 2018).

$$S + \frac{3}{2}O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \qquad \Delta G = -452{,}8[kJ] \tag{4.8}$$

4.1.4. Efecto de la adición de $NaNO_3$ en el pretratamiento

Los resultados hasta el momento son los correspondientes a la metodología EMELA® estándar, pero su modificación consta en la adición de una nueva etapa, la cual corresponde a la dosificación de $NaNO_3$ en el pretratamiento, para con ello obtener un mayor ataque del mineral y obtener una mayor solubilidad de los productos de reacción. Las mejores condiciones son: un CEA de 80% y 14 días de reposo con aireación. Mientras que en la lixiviación se mantiene en solución una concentración de 70[g/L] del ion cloruro.

En esta nueva etapa se busca determinar la mejor condición de trabajo de pretratamiento al dosificar NaCl y $NaNO_3$ en conjunto, donde ambas sales al reaccionar con el ácido sulfúrico forman HCl y HNO_3 respectivamente, con lo cual formar agua regia “in situ”.

Los reactivos usados para cada una de las relaciones son determinados a partir de las especificaciones de la tabla 3.15 y para determinar la concentración de cada ácido se usa un 70% estequiométrico de cada sal con respecto al 80% del CEA, donde la reacción predominante en el sistema es la ecuación 2.24, pero para los casos 4/1 y 5/1 también se produce la reacción 2.27 a partir del exceso de NaCl adicionado. Además, en cada uno de los casos se despreció la pérdida por el desprendimiento de gases no

reaccionados. En la tabla 4.21 se resume las adiciones de cada reactivo al pretratar 100 [g] de mineral.

Tabla 4.21 Dosificación de reactivos al pretratar con NaCl-H_2SO_4-$NaNO_3$ con un CEA de 80%

Razón (HCl / $NaNO_3$)	Masa NaCl [g] (70% estequio.)	Masa $NaNO_3$ [g] (70% estequio.)	Volumen Ácido sulfúrico (mL)
3/1	1.3	0.5	1.0
4/1	1.3	0.4	1.0
5/1	1.4	0.3	1.0

En la figura 4.23 se presentan los resultados para cada una de las razones, comparadas con el resultado de no dosificar $NaNO_3$ en el pretratamiento, se aprecia las mayores extracciones por parte de los pretratamientos con dosificación de $NaNO_3$, lo cual apunta a una mejora en la degradación del mineral al ser atacado agresivamente por parte de los ácidos formados, los cuales propician la formación de especies más solubles. La mínima razón 3/1 obtiene un 22% de recuperación, mientras que, sin la dosificación de $NaNO_3$ se obtiene un 20% de recuperación.

La extracción al trabajar con una razón de 5/1 está sobre un 25%, lo que es a causa de la potencia de atacar el mineral con dos ácidos fuertes y la dosificación de NaCl en exceso, lo que proporciona una mayor probabilidad de la ocurrencia de la reacción 2.24 y el exceso de NaCl reacciona acorde a la reacción 2.27. Tal como se mencionó en los puntos anteriores, durante el reposo los reactivos sin reaccionar reaccionan con el agua acidulada degradando el mineral en el transcurso del reposo.

La formación de HNO_3 “in situ” también proporciona un ataque a la calcopirita a partir de la formación del ion nitrato en solución en conjunto con altas concentraciones del ion cloruro y H^+ proveniente de los ácidos presentes, las ecuaciones 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12 son reacciones químicas propuestas para el sistema $CuFeS_2$-NO_3-H^+-Cl^- (Hernández, Taboada, Herreros, Graber, & Ghorbani, 2018), las cuales son muy favorables termodinámicamente, forman complejos Cu-Cl y liberan iones férricos a solución.

$$6CuFeS_2 + 10NO_3^- + 40H^+ + 12Cl^- \rightarrow 6CuCl_2 + 6Fe^{3+} + 12S + 10NO_{(g)} + 20H_2O$$

$$\Delta G = -1195{,}8[kJ] \quad (4.9)$$

$$6CuFeS_2 + 10NO_3^- + 40H^+ + 6Cl^- \rightarrow 6CuCl^+ + 6Fe^{3+} + 12S + 10NO_{(g)} + 20H_2O$$
$$\Delta G = -1351{,}5[kJ] \quad (4.10)$$

$$3CuFeS_2 + 15NO_3^- + 30H^+ + 6Cl^- \rightarrow 3CuCl_2 + 3Fe^{3+} + 6S + 15NO_{2(g)} + 15H_2O$$
$$\Delta G = -340{,}0[kJ] \quad (4.11)$$

$$3CuFeS_2 + 15NO_3^- + 30H^+ + 3Cl^- \rightarrow 3CuCl^+ + 3Fe^{3+} + 6S + 15NO_{2(g)} + 15H_2O$$
$$\Delta G = -417{,}9[kJ] \quad (4.12)$$

La presencia de covelina como producto de la lixiviación de calcopirita a partir del ataque del ion nitrato es presentada en la ecuación 4.13 y su oxidación a iones cúpricos según la ecuación 4.14.

$$2CuFeS_2 + 8NO_3^- + 16H^+ \rightarrow CuS + Cu^{2+} + 2Fe^{3+} + 3S + 8NO_{2(g)} + 8H_2O$$
$$\Delta G = -245{,}7[kJ] \quad (4.13)$$

$$CuS + 2NO_3^- + 4H^+ \rightarrow Cu^{2+} + S + 2NO_{2(g)} + 2H_2O \quad \Delta G = -28{,}5[kJ] \quad (4.14)$$

Producto del ataque del ion nitrato a la calcopirita o covelina se produce la formación de gases como el NO y NO_2, el gas NO es un gas incoloro y tóxico, el NO_2 es un gas altamente tóxico e irritante, de color marrón amarillento, el cual se encuentra presente visualmente durante el pretratamiento, es una gran desventaja la producción de gases NO_x, dado que son altamente peligrosos para la salud. Aunque, la fuerza de las diversas reacciones en la interfaz solido-liquido del mineral provocan un ataque más agresivo obteniendo mayores extracciones de cobre al lograr una mayor solubilidad de los productos de reacción.

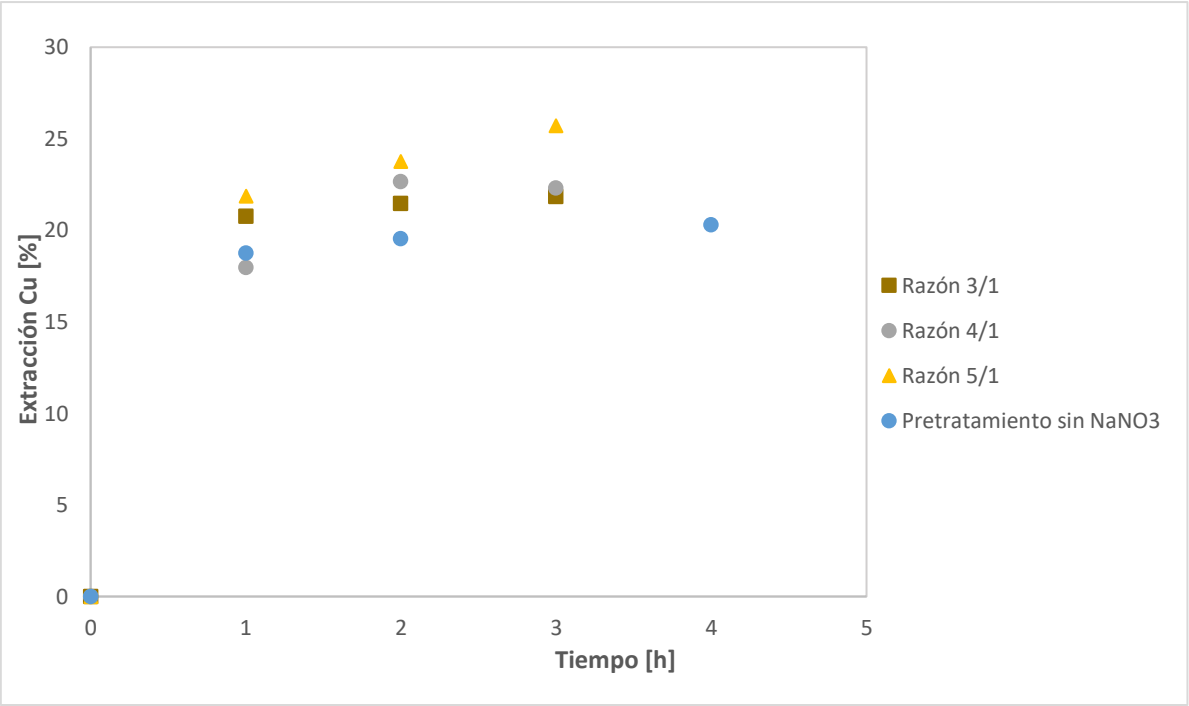


Figura 4.23 Resultados de lixiviación al pretratar con NaCl-H_2SO_4-$NaNO_3$ a diferentes razones de HCl/HNO_3 y con NaCl-H_2SO_4 a un CEA de 80%, pH 1, temperatura ambiente, reposo de 14 días y 70[g/L] de Cl^- en solución lixiviante

Un punto que analizar en la formación de NO_3^- es el ingreso del PLS al proceso de extracción por solvente (SX), debido a que los nitratos presentes en el PLS provocan la nitración de las oximas en el orgánico, esto se produce en mayor porcentaje cuando la concentración de nitrato en el PLS es mayor a 10[g/L] y el pH está por debajo de 1,5. Los nitratos también se pueden transportar al electrolito por arrastre de la solución de lixiviación en el orgánico cargado y al ingresar al electrolito provocan problemas de calidad en el cobre y degradación del reactivo (Velásquez P. , 2015). Por esta razón, se debe tener prudencia en la dosificación del $NaNO_3$ durante el pretratamiento.

La mejor condición se obtiene al pretratar a una razón de 5/1 (0.27 [g/L] Cu), la cual tiene una tendencia lineal en ascenso, verificando un aumento de las especies de cobre soluble a partir del aumento de los potenciales redox de solución al momento de ingresar el pretratamiento a la lixiviación agitada, tal como se muestra al tiempo de 0[h] en la tabla 4.22, proporcionando una condición de potencial en la cual es factible la disolución de las especies de cobre obtenidas en el pretratamiento.

Tabla 4.22 Resumen de potenciales de solución a las 0 y 3 [h] de las diferentes razones de HCl/HNO_3

Razón de ácidos (HCl/HNO_3)	Potencial solución 0[h] (mV)	Potencial solución 3[h] (mV)
3/1	592	612
4/1	595	607
5/1	604	617

4.2. Análisis morfológico de ripios

Para caracterizar los ripios es necesario un análisis mediante SEM para examinar los resultados de la mejor y peor condición de trabajo.

4.2.1. Mejor Condición

En la figura 4.24 se observa el análisis mediante SEM a la mejor condición de trabajo, con un pretratamiento a 80% CEA, 14 días de reposo y 70[g/L] en la solución lixiviante. Es posible apreciar zonas claras en la imagen de la izquierda, las cuales corresponden a sitios donde es posible encontrar cobre. El objeto 6656 es completamente claro, lo que demuestra la presencia de cobre, y la imagen de la derecha confirma la presencia de Cu, Fe y S, lo cual corresponde a los elementos característicos de la calcopirita, pero probablemente transformada por el ataque químico.

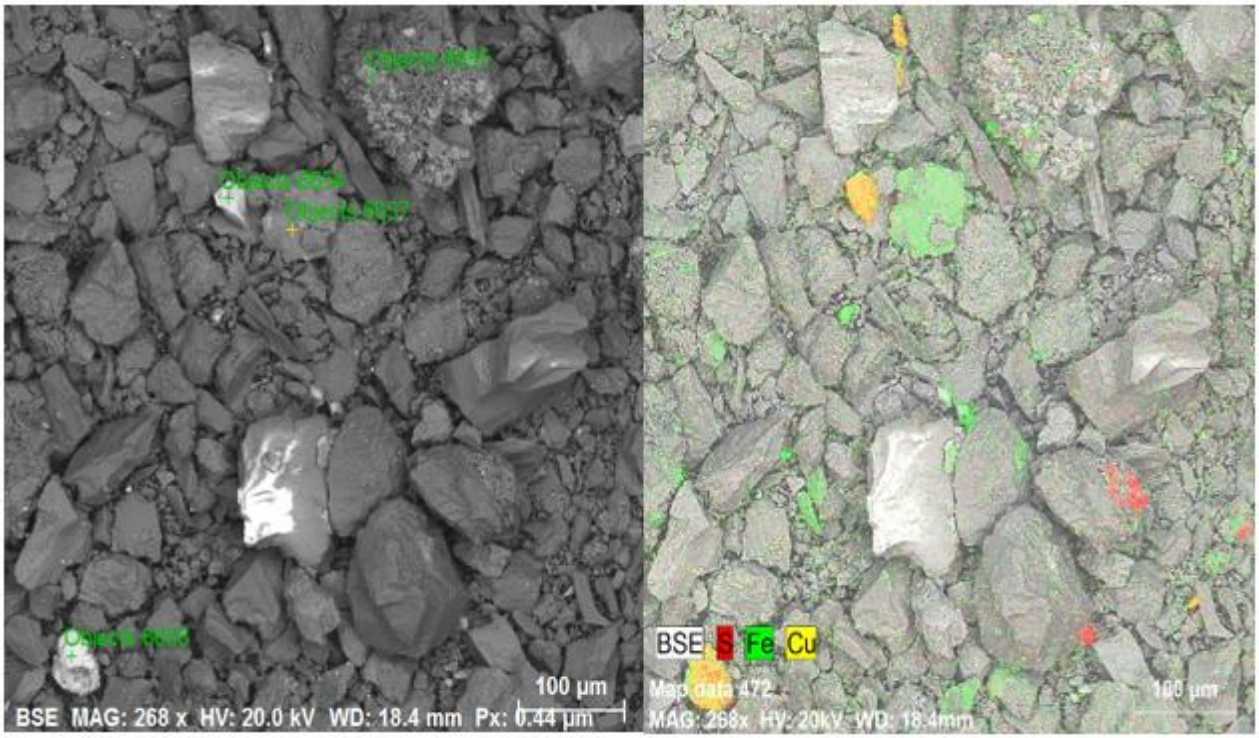


Figura 4.24 Análisis de ripios mediante SEM al mineral pretratado con 80% CEA, 14 días de reposo y 70[g/L] de Cl^- en solución lixiviante. (izquierda) imagen (derecha) mapeo.

La figura 4.25 muestra el análisis mediante SEM del objeto 6656, al realizar un acercamiento es posible apreciar una capa porosa en la zona superior de la partícula, además, se observa la presencia de partículas de azufre elemental o de restos de mineral adheridos a causa del pretratamiento, cómo también puede ser un precipitado de cloruro, debido a la presencia de cloruro como se observa en la tabla 4.23. La calcopirita presenta una degradación gracias al pretratamiento químico, se produce un empobrecimiento del azufre y hierro, lo que provoca la formación de un compuesto de tipo $Cu_{1-x}Fe_{1-y}S_{2-z}$ llamado jarosita que inhibe el ataque químico para solubilizar el cobre aún presente.

Tabla 4.23 Composición química del objeto 6656 analizado mediante SEM

Elemento	% en peso
Cu	58.4
Fe	4.7
S	19.8
Cl	1.9

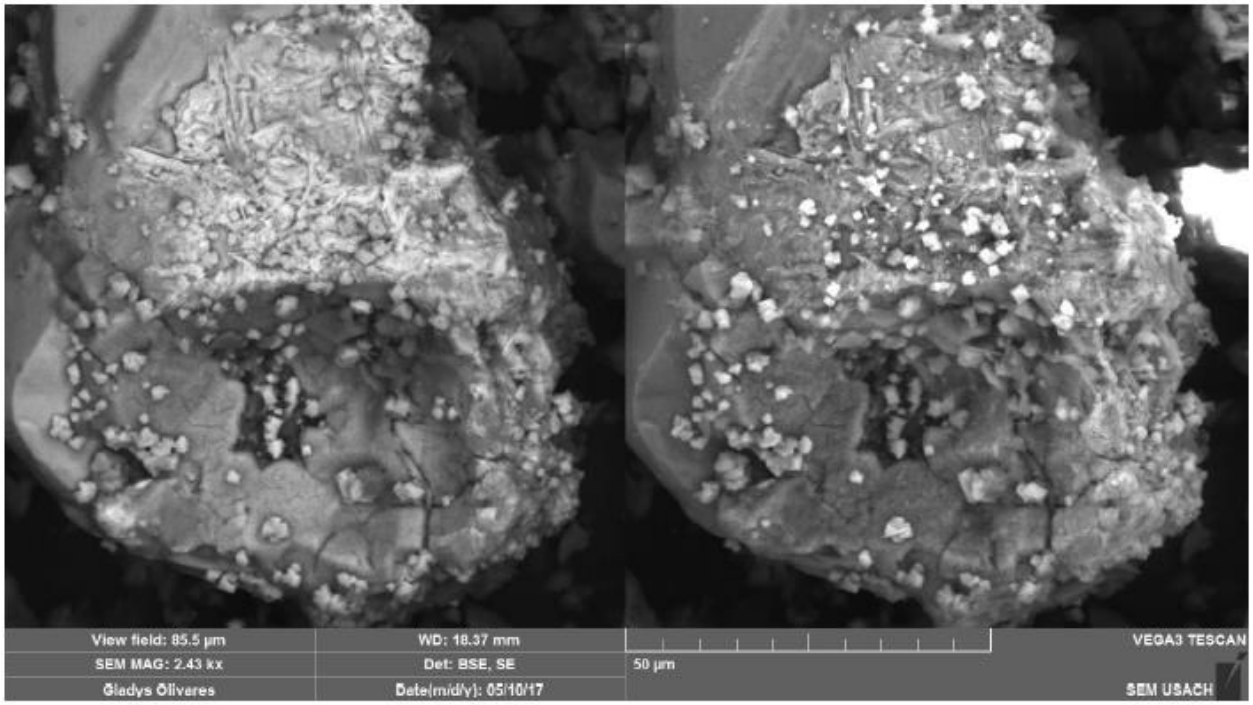


Figura 4.25 Análisis del objeto 6656 mediante SEM al mineral pretratado con 80% CEA, 14 días de reposo y 70[g/L] de Cl^- en solución lixiviante

4.2.2. Peor Condición

La figura 4.26 muestra el análisis mediante SEM de la peor condición de pretratamiento a 20% CEA y 7 días de reposo, con la información proporcionada por ambas imágenes es posible establecer la presencia de minerales compuestos por Cu – Fe – S. Los porcentajes en peso de los objetos 6661 y 6664 poseen una nula degradación, además, su conformación másica es similar al de la calcopirita. A partir de la información obtenida mediante SEM expuesta en la tabla 4.24, se puede apreciar la nula variación en los porcentajes en peso de cada uno de los elementos, lo que verifica la baja o nula formación de HCl durante el pretratamiento y reposo, a causa de la deficiencia de H_2SO_4.

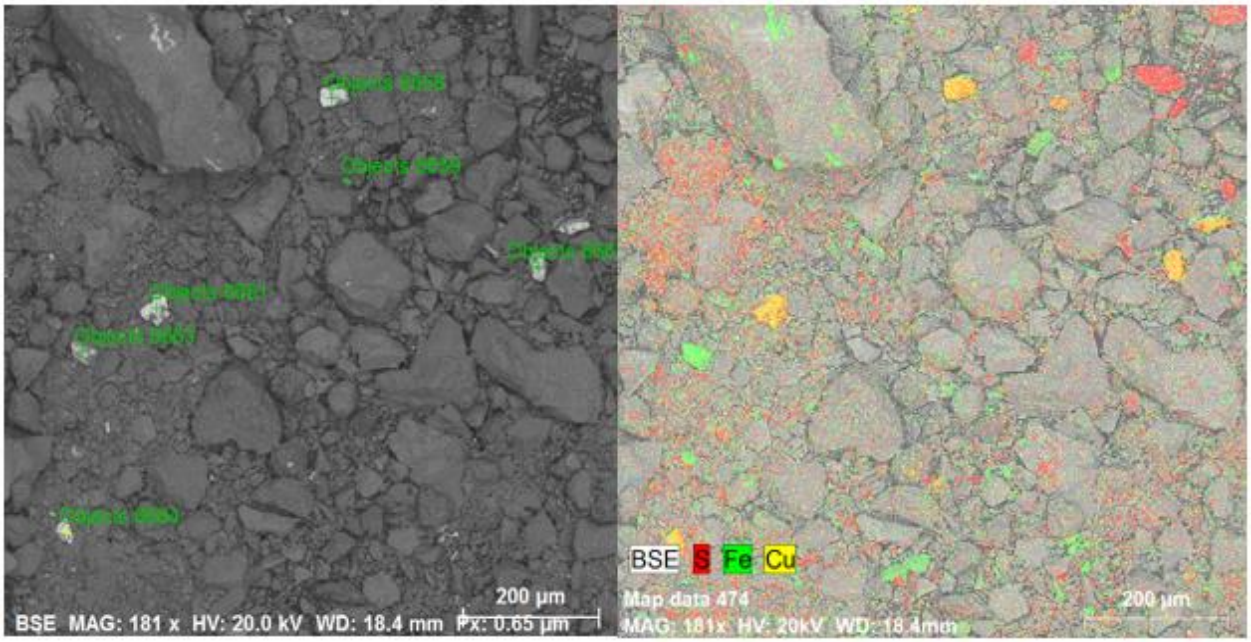


Figura 4.26 Análisis de ripios mediante SEM a mineral pretratado con un CEA de 20%, 7 días de reposo y 70[g/L] de Cl- en solución lixiviante. (izquierda) imagen (derecha) mapeo

Tabla 4.24 Composición química de los objetos 6661 y 6664 analizados mediante SEM

Objeto	Cu (wt. %)	Fe (wt. %)	S (wt. %)
6661	34.0	30.2	31.8
6664	34.1	29.3	33.1

4.3. Balance de Masa

Los balances de masa para cada lixiviación son resumidos en la tabla 4.25. Las pérdidas porcentuales de las diferentes lixiviaciones no superan el 3%, las cuales probablemente son a causa de fallos humanos al tomar muestras, filtrar los tratamientos, diluir las muestras, etc.

Un punto importante que resaltar es la gran cantidad de masa de cobre presente en el ripio, donde el cobre en el ripio corresponde entre un 70-84% del total, demostrando el bajo efecto por parte del pretratamiento y lixiviación.

indicando el bajo cobre extraído desde el mineral por medio de un pretratamiento y lixiviación. La continuación del estudio se enfoca en mejorar las extracciones en la etapa

de lixiviación, modificando diversas variables con el fin de disminuir la presencia de cobre en los ripios. La deficiencia en el ataque del mineral se presenta mayoritariamente en el pretratamiento, proceso por el cual se obtienen las mayores extracciones o especies solubles de cobre, en primera instancia se debe a la baja dosificación de H_2SO_4 al momento de la reacción con las sales oxidantes, lo que influye en el aumento del tiempo de reposo para formar productos de cobre más solubles, observado con el aumento de Cu en el PLS. Por otro lado, aunque la dosificación de $NaNO_3$ en el pretratamiento disminuye la extracción de Fe, propiciando que los iones de cobre puedan formar complejos con el ion cloruro y los iones de Fe trabajen como oxidantes, aunque, esto no resulta en un significativo aumento de la extracción de cobre. El aumento de potencial no logra afectar en gran medida al porcentaje de extracción, dado que los potenciales máximos no logran superar los 750 [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 (Soto, 2018).

Tabla 4.25 Resumen de balances de masa (Cu) para las diferentes lixiviaciones durante la metodología EMELA®

Lixiviación. Condición base 25% sólidos, 3-4 h, 370 rpm y pH 1.				Extracción final (%)		Balance de masas Lixiviación (Cu)				% pérdidas
Tiempo de reposo (días)	CEA (%)	Conc. Cl^- (g/L)	Temperatura (°C)	Cu	Fe	Cu inicial (g)	Cu PLS (g)	Cu ripio (g)	Cu pérdidas (g)	
7	20	0	Ambiente	15,4	4,70	0,136	0,021	0,112	0,003	2,2
		35	Ambiente	19,8	1,15	0,136	0,027	0,106	0,003	2,2
		70	Ambiente	20,3	7,23	0,136	0,028	0,105	0,003	2,4
	50	0	Ambiente	19,0	4,12	0,136	0,026	0,107	0,003	2,2
		35	Ambiente	25,0	2,96	0,136	0,034	0,099	0,003	2,1
		70	Ambiente	18,2	6,32	0,136	0,025	0,109	0,002	1,4
	80	0	Ambiente	17,9	4,71	0,136	0,024	0,110	0,002	1,1
		35	Ambiente	26,3	6,59	0,136	0,036	0,097	0,003	2,4
		70	Ambiente	27,1	4,55	0,136	0,037	0,096	0,003	2,3
	100	0	Ambiente	25,1	7,28	0,136	0,034	0,099	0,003	2,1
		35	Ambiente	26,5	6,86	0,136	0,036	0,096	0,004	2,9
		70	Ambiente	27,8	1,31	0,136	0,038	0,095	0,003	2,3
	100, sin NaCl en pretrat.	0	Ambiente	19,0	7,98	0,136	0,026	0,107	0,003	2,2
		35	Ambiente	22,7	8,50	0,136	0,031	0,101	0,004	3,0
		70	Ambiente	22,2	6,18	0,136	0,030	0,102	0,004	2,7
7	80	70	Ambiente	15,8	7,86	0,136	0,021	0,114	0,000	0,3
14	80	70	Ambiente	20,3	6,65	0,136	0,028	0,105	0,003	2,4
21	80	70	Ambiente	21,9	5,86	0,136	0,031	0,103	0,002	1,4
14	80, razón 3/1	70	Ambiente	21,8	3,00	0,089	0,019	0,067	0,002	2,7
	80, razón 4/1	70	Ambiente	22,3	3,46	0,089	0,020	0,067	0,002	2,3
	80, razón 5/1	70	Ambiente	25,7	4,11	0,089	0,023	0,064	0,002	2,2

4.4. Análisis de cambios en la lixiviación

La última etapa del estudio se basa en la realización de diferentes lixiviaciones con la finalidad de estresar el mineral pretratado al modificar la granulometría, pH, concentración de cloruro, temperatura y tiempo de lixiviación, para determinar las mejores condiciones de cada variable y su influencia dentro del proceso, con lo cual mejorar las recuperaciones de Cu al pretratar y lixiviar el mineral. Los parámetros de lixiviación se mantienen idénticos a los puntos anteriores y se observan en la tabla 3.17, además, los pretratamientos y lixiviaciones parten del uso de las mejores condiciones determinadas mediante la metodología EMELA® modificada.

4.4.1. Efecto del tiempo de lixiviación y granulometría del mineral

En la figura 4.23 se observa que, al pretratar a una relación de 5/1 entre los ácidos HCl/HNO_3 generados y lixiviar con una concentración de 70[g/L] del ion cloruro, se observa un continuo aumento de la recuperación de cobre durante el tiempo de lixiviación, por lo tanto, se hace necesario aumentar el tiempo de lixiviación para entender si, el aumento del tiempo de lixiviación logra incrementar la extracción de cobre desde el mineral a causa de la disolución de las especies solubles de cobre provenientes desde el pretratamiento o el tiempo máximo requerido para incrementar la recuperación de cobre es tan solo de 3 [h]. En consecuencia, se decide aumentar el tiempo hasta las 6 horas de lixiviación para obtener un mejor análisis del comportamiento del mineral pretratado frente a una disolución en medio sulfato-cloruro.

Las primeras lixiviaciones realizadas estudian la preponderancia de variar el tiempo de lixiviación y la granulometría en base a las mejores condiciones obtenidas mediante la metodología EMELA® modificada. La figura 4.27 presenta las extracciones para cada uno de los rangos granulométricos prestablecidos.

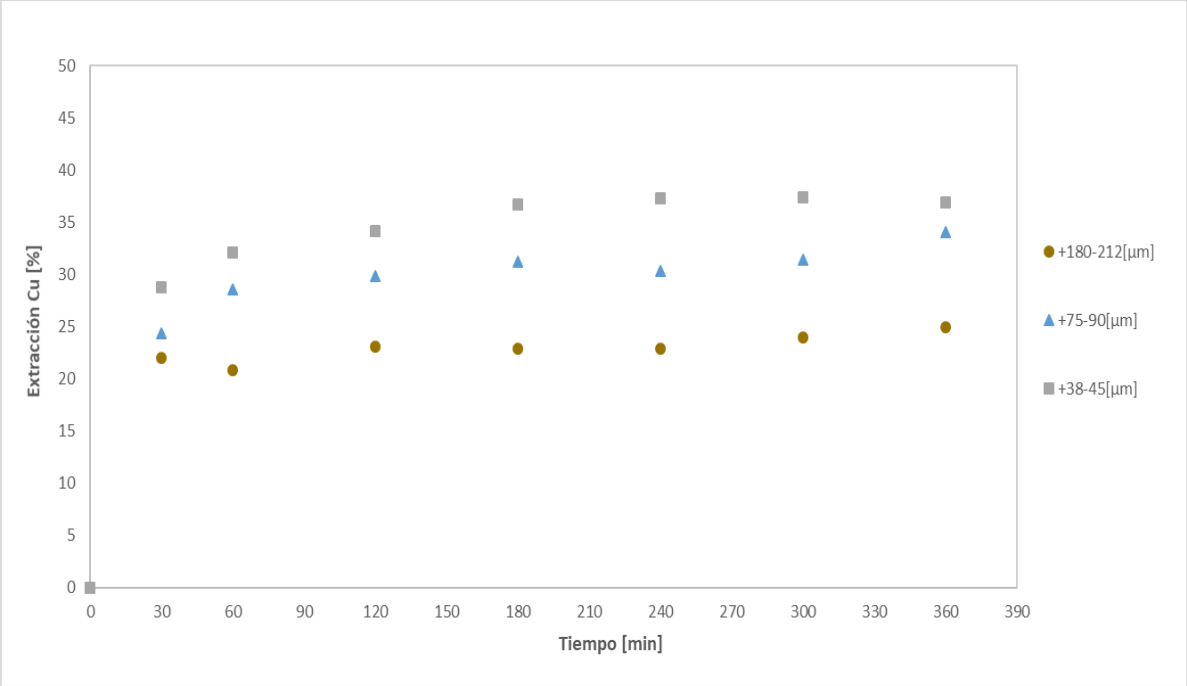


Figura 4.27 Resultados Lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo y 70[g/L] de Cl^- en solución lixiviantes a diferentes rangos granulométricos

Las extracciones mostradas en la figura 4.27 presentan una mínima variación entre las 3-6 [h], como máximo un incremento de 3 puntos porcentuales, específicamente para las granulometrías +180-212 y +75-90[µm].

Por otra parte, en las primeras 3 horas se obtiene un 8% de incremento en la extracción de cobre para el rango +38-45[µm], un 7% para el rango +75-90[µm] y 1% para el rango +180-212[µm]. Por lo tanto, se concluye la baja influencia en la extracción de cobre al lixiviar un mineral pretratado con NaCl-$NaNO_3$-H_2SO_4 por sobre las 3 horas, intuyendo que se logra una eficiente lixiviación hasta las 3 horas, posterior a este tiempo es probable la dificultad de lixiviar la calcopirita, dado que durante el pretratamiento se degrada el mineral y en los primeros minutos los productos solubles de cobre pasan a solución, mientras que el mineral no reaccionado debe ser atacado durante la lixiviación, pero el consumo de ácido por parte de la ganga silícea y la formación de yeso ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$) a partir de la reacción entre el calcio y el H_2SO_4, influyen notoriamente al obstruir el tránsito de iones desde y hacia el mineral durante la lixiviación. Además, la mayor proporción de hierro en el mineral estimula la formación de diversas especies,

provocando una paralización en las extracciones de Cu, como se observa en la tabla 4.26.

Tabla 4.26 Resumen % extracción de Fe para mejor condición EMELA® y lixiviación a diferentes rangos granulométricos

Lixiviaciones	% Extracción Fe (3 horas)
Mejor condición EMELA®	4,1%
+180-212[µm]	8,2%
+75-90[µm]	5,8%
+38-45[µm]	10,9%

Entonces, un aumento del tiempo de proceso no proporciona una mejora en el ataque de la calcopirita durante la lixiviación, por aquello se descarta un tiempo de lixiviación superior a las 3 horas. También se entiende que el pretratamiento es realmente necesario y que cuando el reposo terminado, un bajo tiempo de lixiviación es necesario para obtener una extracción favorable de cobre (Cerda et al., 2018).

Por otro lado, respecto a la figura 4.27. Al finalizar las 3 horas de lixiviación, el rango +180-212[µm] obtiene una recuperación de un 23%, muy por debajo de los otros dos rangos granulométricos, donde el rango +75-90[µm] recupera un 31% de cobre y el rango +38-45[µm] llega hasta un 37% de recuperación, lo cual resulta importante, puesto que solo se varia la granulometría del mineral, teniendo en cuenta la extracción de cobre a la mejor condición obtenida por la metodología EMELA® modificada, la cual da un 25% de extracción al trabajar a una granulometría 100% -212 [µm]. Lo que lleva a entender que, trabajar bajo un tamaño de 90 [µm] aumenta las extracciones al pretratar con H_2SO_4 - NaCl - $NaNO_3$ y lixiviar en medio cloruro-sulfato.

Además, como se puede observar en la figura 4.28, el potencial redox de solución para el rango +180-212[µm] es mayor al tiempo inicial hasta los 30 minutos, debido a la mayor cantidad de productos solubles en la superficie del mineral, como una mayor porción de productos solubilizados de hierro, probablemente en iones férricos por su alto potencial, lo que provoca un estancamiento en la recuperación de cobre y su potencial a lo largo de

la lixiviación. En cambio, para los otros dos rangos granulométricos se observa un paulatino aumento de potencial. Inicialmente, el bajo potencial se puede deber a la formación de especies cuprosas, seguido de una lixiviación activa entre los 30 y 180 minutos la que provoca la disolución de diversas especies y lleva a solución iones oxidantes para después mantener el proceso hasta los 180 minutos, lo que se traduce en un potencial casi invariable.

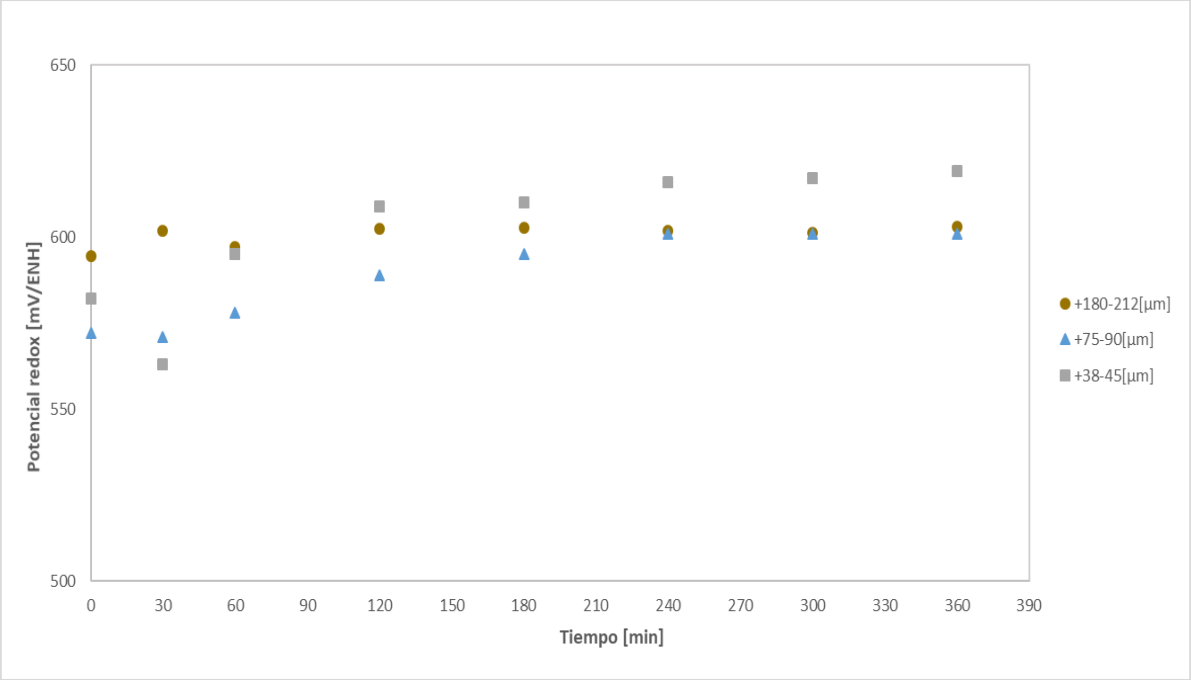


Figura 4.28 Potencial redox de solución para lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo a diferentes rangos granulométricos.

4.4.2. Análisis del efecto de la granulometría mediante el modelo del núcleo recesivo corregido

Para el mineral pretratado y lixiviado a diferentes granulometrías, los tiempos de conversión completa para los controles químico y difusional obtenidos mediante el modelo del núcleo recesivo corregido, se presentan en la tabla 4.27, donde se observa que al lixiviar -90[µm] se mejora la respuesta de la lixiviación frente a ambos controles.

Tabla 4.27 Tiempos para la etapa de control químico y difusional para un mineral pretratado con $NaNO_3$-$NaCl$-H_2SO_4 y lixiviado con 70[g/L] Cl^- en solución, respecto a la granulometría del mineral

Granulometría (µm)	τ_r(min)	τ_{Di}(min)

+180-212	16.368	2.000.000
+75-90	5.173	89.193
+38-45	5.015	71.824

Los intervalos de confianza del 95% de estos parámetros se encuentran resumidos en la tabla 4.28 y sus gráficas se pueden observar en el anexo B.1, donde las diferentes lixiviaciones se topan, por lo que no hay razón para dudar que la granulometría afecta al tau químico y difusional.

El incremento de la disolución de la calcopirita es directamente proporcional con el aumento de su área superficial (Dutrizac J., 1981), esto sucede a causa de que las reacciones involucradas en la disolución mineral son de carácter heterogéneo, en las cuales la velocidad de reacción es dependiente del área interfacial. Es por esto que, la cinética de lixiviación es afectada por el tamaño de partícula del mineral, un tamaño de partícula menor produce una disolución rápida, ya que las partículas más finas tienen mayores superficies específicas, lo que se representa en la disminución de los intervalos de confianza y los tiempos de conversión completa para cada uno de los controles.

Tabla 4.28 Intervalo de confianza de la etapa de control químico y difusional para un mineral pretratado con $NaNO_3$-NaCl-H_2SO_4 y lixiviado con 70[g/L] Cl^- en solución, respecto a la granulometría del mineral

Granulometría (µm)	τ_{Di} inferior (min)	τ_{Di} superior (min)	τ_r inferior (min)	τ_r superior (min)
+180-212	0	5.448.190	0	60.312
+75-90	67.290	111.090	2.245	8.100
+38-45	56.290	87.350	3.420	6.600

El resumen de las extracciones obtenidas por efecto del pretratamiento y lixiviación se observan en la tabla 4.29, también se determina el tiempo de lixiviación corregido, el cual representa al tiempo de trabajo efectivo por parte de la lixiviación, dado que los primeros 30 minutos las recuperaciones obtenidas son a causa de la solubilización de especies de cobre durante el pretratamiento y las 2,5[h] posteriores son por parte de la lixiviación.

Tabla 4.29 Extracción de cobre en pretratamiento – lixiviación y tiempo de lixiviación corregido para cada granulometría

Granulometría (µm)	Extracción de Cu en pretratamiento (%)	Extracción de Cu en lixiviación (%)	Tiempo Lixiviación corregido (min)
+180-212	22,0	0,8	150
+75-90	24,4	6,8	150
+38-45	28,8	8,0	150

En la tabla 4.28 se observa que a medida que el tamaño de partícula disminuye la tasa de extracción aumenta, tal como fue planteado por una investigación (Nicol et al., 2010b). Esto se debe a la disminución del diámetro de partícula, la que también involucra una mayor superficie expuesta de mineral, en consecuencia, se refuerza el control difusional en la capa de productos a partir de la menor dificultad de difundir a través de la partícula por parte de los iones, lo que permite ampliar la porción formada de capa de productos durante el pretratamiento, lo cual promueve un aumento en la cantidad de especies solubles, logrando un aumento en las extracciones durante los primeros 30 minutos. Además, durante los próximos 150 minutos de lixiviación se amplifica la extracción de cobre gracias a la mayor porción de mineral atacada durante el pretratamiento, entregando una capa de productos porosa y con una mayor profundidad de ataque.

4.4.3. Efecto de la concentración de Cloruro

La concentración de cloruro en la solución lixiviante fue examinada durante la metodología EMELA® modificada, trabajando a concentraciones de 0,35 y 70 [g/L] Cl^- y se determinó la mejor condición al lixiviar con una concentración de 70 [g/L] de Cl^-.

En este punto, en base a los resultados previos, se trabaja a 3 concentraciones de cloruro, manteniendo la mejor condición de la metodología EMELA® modificada (70 [g/L]) y agregando las concentraciones a 50 y 100 [g/L] Cl^-, con lo cual amplificar la zona de estudio de la metodología EMELA® modificada.

El disminuir la concentración de cloruro hasta 50 [g/L] se relaciona con el análisis de las extracciones de cobre a partir de los resultados obtenidos de la metodología EMELA®

modificada, dado que durante la determinación de la dosificación de NaCl expuesto en el punto 4.1.1 se obtienen resultados muy cercanos entre las concentraciones de 35 y 70 [g/L] Cl^-, por lo tanto, es probable que la disminución de la concentración de cloruro desde 70[g/L] hasta 50[g/L] mantenga buenas extracciones, además sumado a la variación de la granulometría.

Por otro lado, el aumento en la concentración de cloruro hasta los 100 [g/L] se basa en la necesidad de determinar si, una concentración alta del ion cloruro en solución estimula una mejora en la lixiviación, lo que provoca un aumento en la extracción de cobre o produce una merma en la extracción a causa de la formación de complejos insolubles.

Un punto importante al seleccionar las distintas concentraciones de cloruro se basa en la necesidad de mantener una lixiviación en los rangos de potencial y pCl, con los cuales obtener especies solubles en solución. El diagrama pCl-potencial de equilibrio mostrado en la figura 4.29 presenta los rangos de trabajo para cada una de las concentraciones de cloruro. La mayor importancia al lixiviar a 50 [g/L] Cl^- es no caer en los potenciales de precipitación de CuCl.

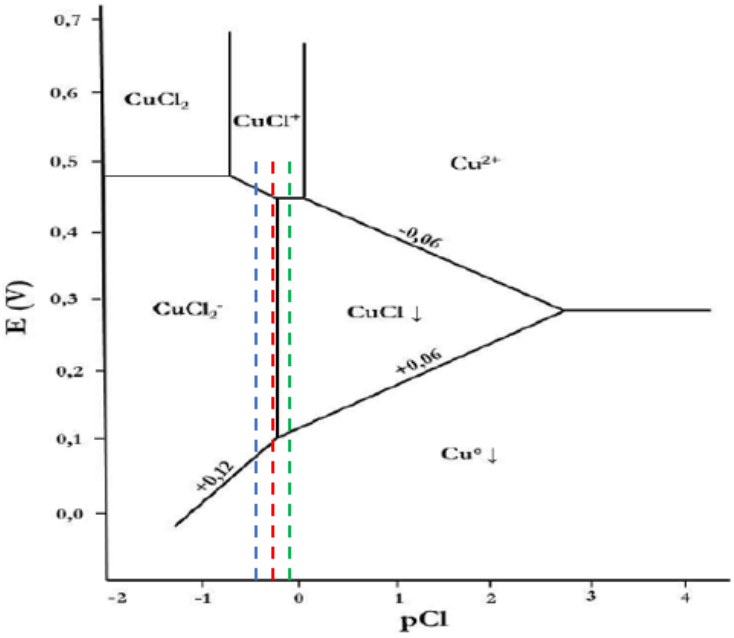


Figura 4.29 Diagrama pCl-potencial de equilibrio del sistema Cu-Cl-H_2O. Concentraciones de especies 10^{-2}M a 25°C, (azul) 100 [g/L] - (rojo) 70 [g/L] - (verde) 50 [g/L]

Los potenciales redox de solución se muestran en las figuras 4.30, 4.31 y 4.32 para los diferentes rangos granulométricos, donde se observan los potenciales por sobre los 500 [mV], lo cual indica que los iones cúpricos e iones cloruro estarían formando la especie $CuCl^+$ a partir de la figura 4.29 y se ratifica mediante el diagrama de predominancia para el ion cúprico de la figura 2.7, en donde la predominancia de la especie $CuCl^+$ se presenta al lixiviar con una concentración de cloruro por sobre los 25 [g/L], por lo que, para los diferentes rangos granulométricos no debería existir la precipitación de CuCl.

Es posible observar en los potenciales redox de las figuras 4.30, 4.31 y 4.32 que un aumento en la concentración del ion cloruro en solución mejora la actividad de los protones y se mejora debido a la mayor concentración de ácido (Velásquez-Yévenes, Torres, & Toro, 2018), lo que provoca trabajar a mayores potenciales dependiendo de la concentración del ion cloruro, pero esto no quiere decir que proporcionalmente aumenten las extracciones. Además, se trabaja en la ventana de potencial de disolución de la calcopirita (550 – 620 [mV]).

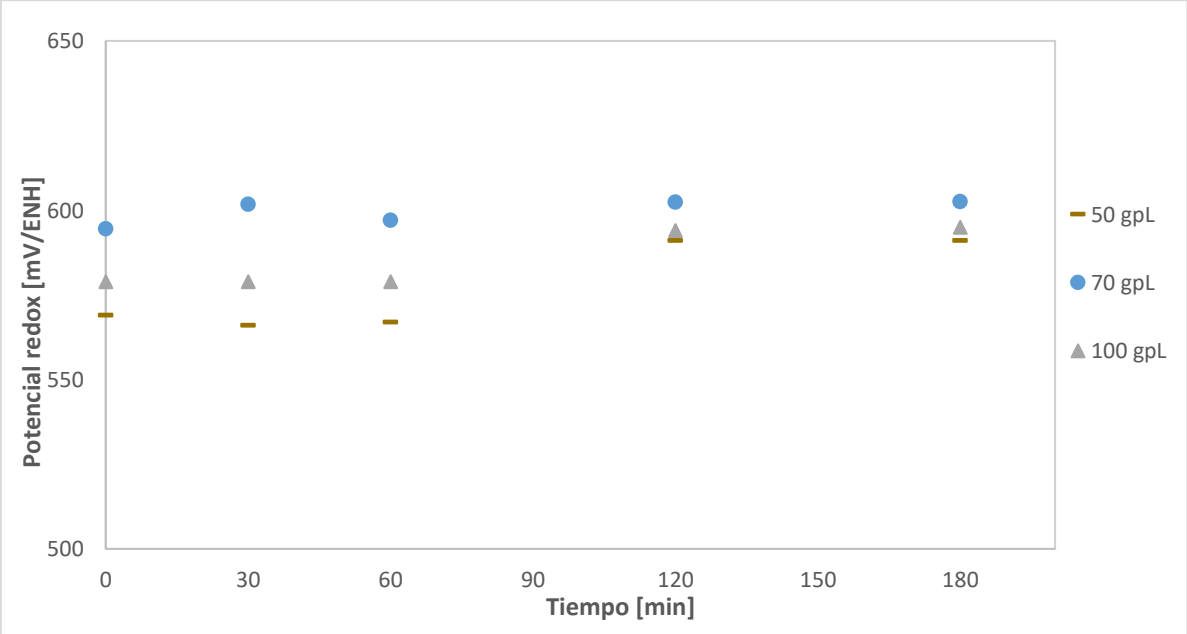


Figura 4.30 Potencial redox de solución para lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo y una granulometría +180-212[µm], a diferentes concentraciones de cloruro

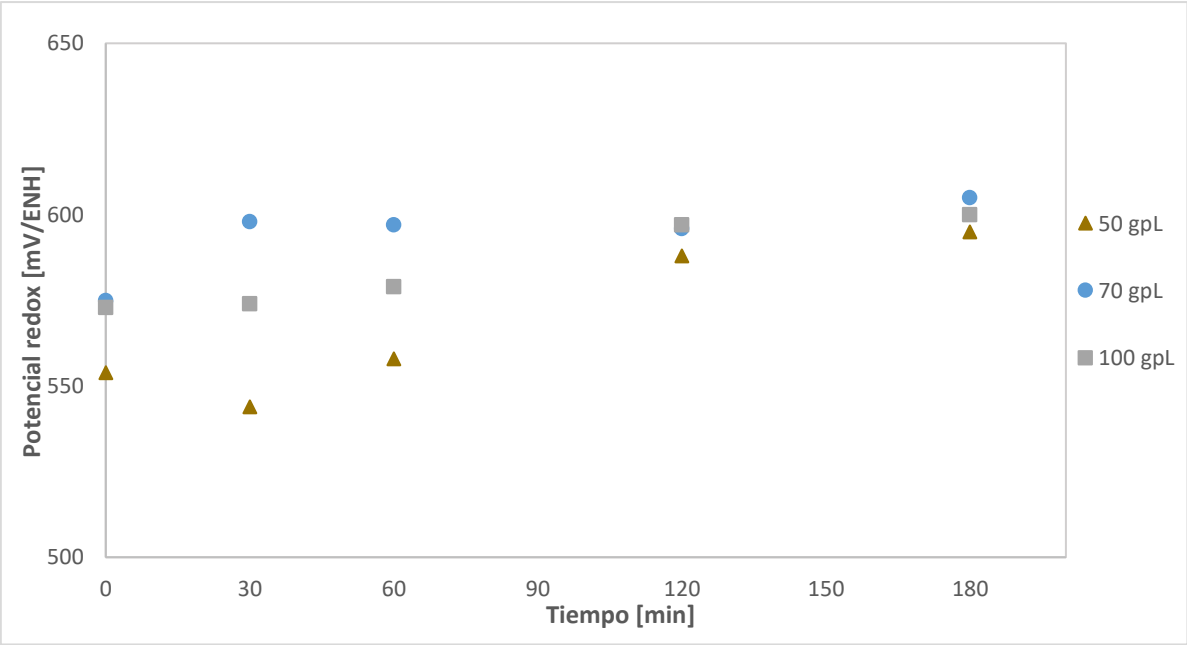


Figura 4.31 Potencial redox de solución para lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo y una granulometría +75-90 [µm], a diferentes concentraciones de cloruro

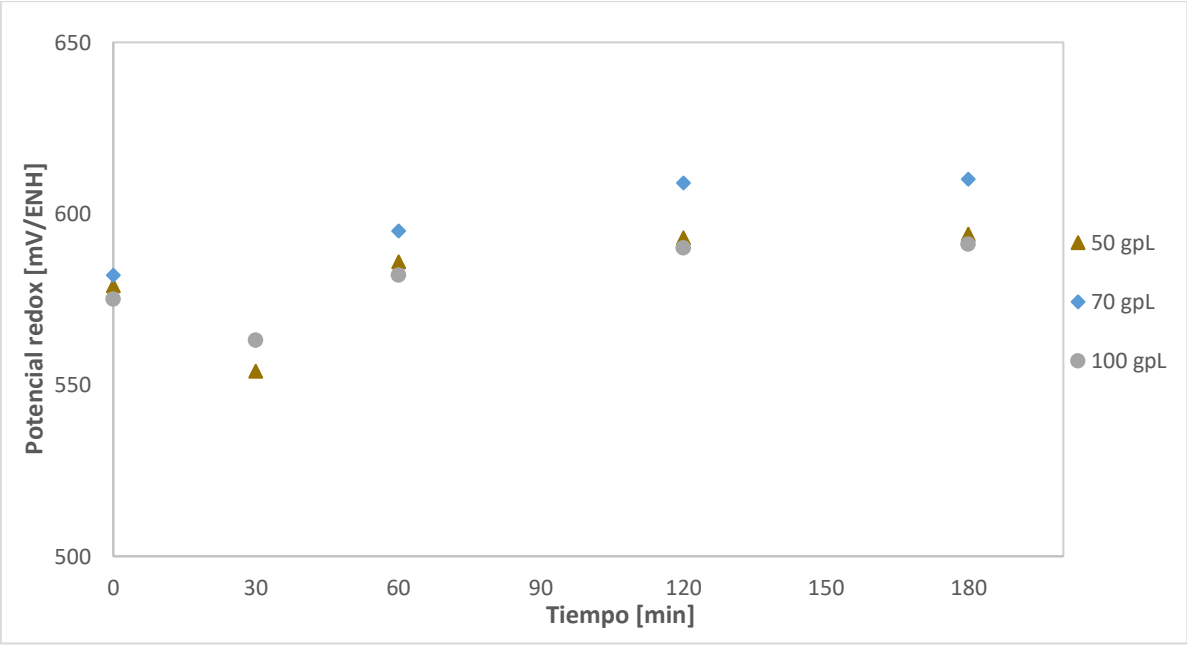


Figura 4.32 Potencial redox de solución para lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo y una granulometría +38-45[µm], a diferentes concentraciones de cloruro

Las extracciones obtenidas al modificar la concentración de cloruro a diferentes rangos granulométricos se presentan en las figuras 4.33, 4.34 y 4.35. El pretratamiento y lixiviación a una granulometría por debajo de los 90 [µm] estimula la mayor solubilidad de especies de cobre y con ello un aumento en la extracción de cobre, igual condición

determinada en el punto 4.4.1. Además, las extracciones superan evidentemente a la obtenida a la mejor condición de la metodología EMELA® modificada (25,7%).

Al lixiviar a diferentes concentraciones de cloruro, la mejor condición de concentración se logra al trabajar a 50 [g/L], independiente del rango granulométrico a cuál se trabaja. Al lixiviar bajo esta condición se obtiene un 26,5% a un rango de +180-212[µm], un 37,2% a un rango de +75-90[µm] y un 39,8% a un rango de +38-45[µm], lo que confirma los resultados obtenidos por (Velásquez-Yévenes et al., 2018) que la presencia de iones cloruro es necesaria para mejorar la cinética de lixiviación, pero que las altas concentraciones de cloruro no son esenciales al realizar un pretratamiento del mineral.

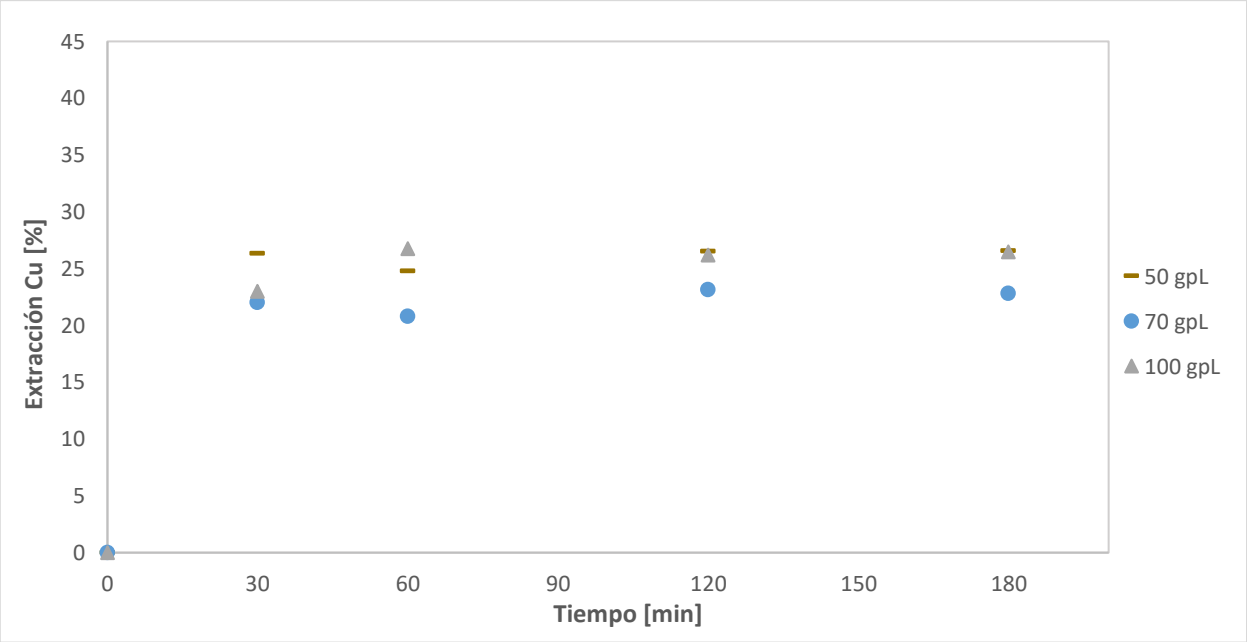


Figura 4.33 Resultados lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo a una granulometría entre +180-212[µm] y a diferentes concentraciones de cloruro en solución lixiviante

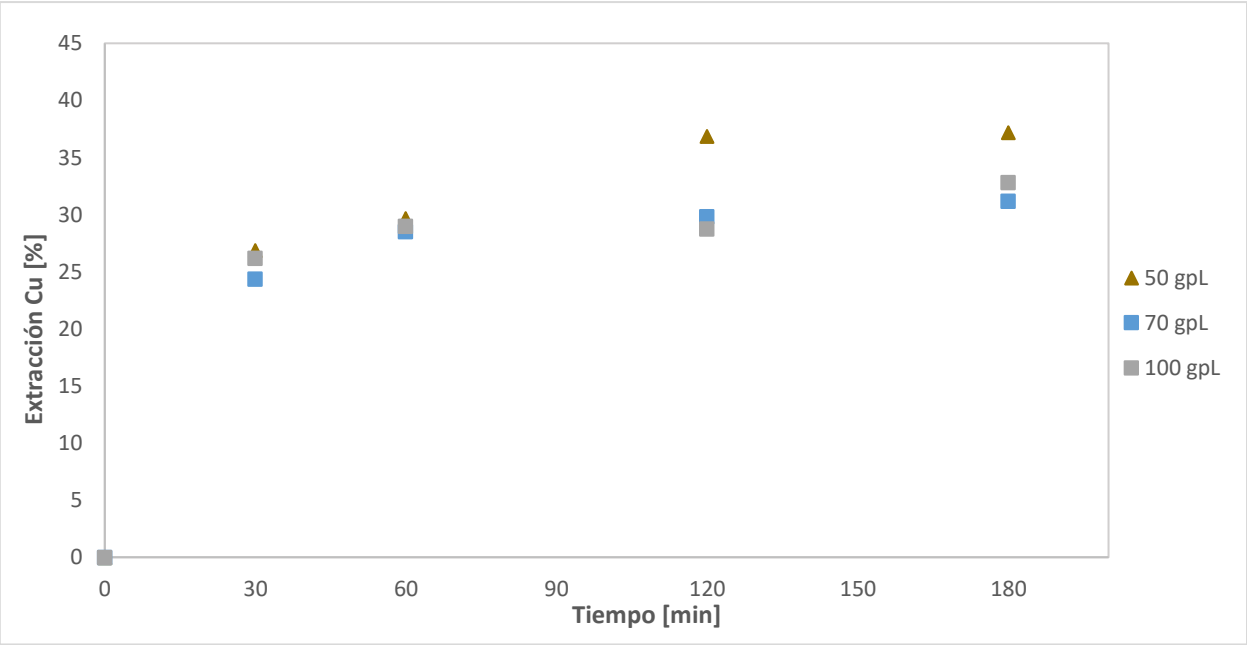


Figura 4.34 Resultados lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo a una granulometría entre +75-90[µm] y a diferentes concentraciones de cloruro en solución lixiviante

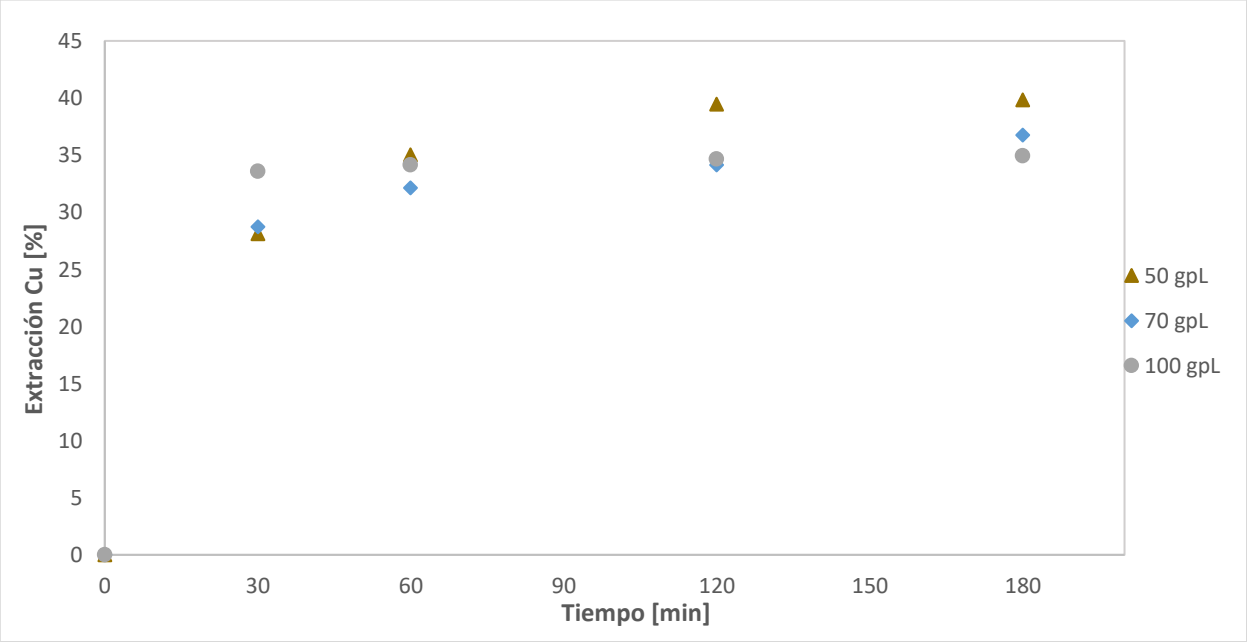


Figura 4.35 Resultados lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo a una granulometría entre +38-45[µm] y a diferentes concentraciones de cloruro en solución lixiviante

4.4.4. Análisis del efecto de la concentración de cloruro mediante el modelo del núcleo recesivo corregido

Las lixiviaciones con variación de la concentración de ion cloruro en solución y un pretratamiento con dosificación de ácido sulfúrico, NaCl y $NaNO_3$, posee los tiempos de conversión completa para los controles químico y difusional presentados en la tabla 4.30, mediante el modelo del núcleo sin reaccionar corregido, estos datos proporcionan la información necesaria para entender el comportamiento del mineral en la lixiviación.

Tabla 4.30 Tiempos para la etapa de control químico y difusional para un mineral pretratado con $NaNO_3$-NaCl-H_2SO_4 y lixiviado a diferentes concentraciones de cloruro en la solución lixiviante

Granulometría (µm)	Concentración de cloruro (g/L)	τ_r(min)	τ_{Di}(min)
+180-212	50	171.424	80.000.000
	70	16.368	2.000.000
	100	7.476	205.799
+75-90	50	3.518	33.694
	70	5.173	89.193
	100	30.335	2.000.000
+38-45	50	1.679	10.214
	70	5.015	71.824
	100	6.601	105.816

Conforme a la tabla 4.30 es posible entender que un aumento en el diámetro de partícula provoca un menor ingreso de iones en la partícula durante el pretratamiento, lo que provoca una menor degradación del mineral, dado que la distancia entre la superficie y el centro de la partícula es mayor, por lo que durante la lixiviación a un rango de +180-212[µm] el aumento en la concentración de cloruro podría estimular la mejora en la cinética de disolución incrementando el aumento de complejos Cu-Cl, pero tal como se mencionó con anterioridad, al disminuir la granulometría -90 [µm] se confirma la baja necesidad de adicionar altas concentraciones de ion cloruro a solución, sumado a que en

el pretratamiento se produjo un ataque más efectivo, provocando una mayor área de degradación expuesta.

En las recuperaciones obtenidas en la figura 4.30 se tiene un aumento en la recuperación de cobre entre los 30 y 60 minutos, lo que se debe a la disolución de productos solubles de cobre. Posterior se produce un estancamiento posiblemente por el cambio de cuplas oxidantes y la formación de complejos Fe-Cl

Los intervalos de confianza del 95% para las diferentes lixiviaciones son resumidos en la tabla 4.31 y se pueden observar en los anexos B2, B3 y B4. A partir del análisis es posible determinar que, no hay razón para dudar que la concentración del ion cloruro afecte los controles difusional y químico en la lixiviación, dado que los rangos de tau para las diferentes concentraciones se topan entre sí, además, es posible determinar que -90 [µm] la mejor condición es trabajar a 50[g/L] Cl^- en solución al obtener menores intervalos de confianza para la misma granulometría.

Tabla 4.31 Intervalo de confianza para la etapa de control químico y difusional para un mineral pretratado con $NaNO_3$-NaCl-H_2SO_4 y lixiviado a diferentes concentraciones de cloruro en la solución lixiviante

Granulometría (µm)	Concentración de cloruro (g/L)	τ_{Di} inferior (min)	τ_{Di} superior (min)	τ_r inferior (min)	τ_r superior (min)
+180-212	50	5.381.603	10.618.390	110.494	232.350
	70	0	5.448.190	0	60.310
	100	0	451.230	0	15.600
+75-90	50	18.464	48.924	2.060	4.968
	70	67.290	111.090	2.245	8.100
	100	0	5.481.933	0	73.127
+38-45	50	0	39.955	0	4.243
	70	56.290	87.350	3.420	6.600
	100	0	4.187.816	0	40.778

El aumento en las concentraciones del ion cloruro en solución produce una mayor estabilidad de la cupla Cu^{+2}/Cu^+ (E°= 160 mV/ENH) que predomina por sobre la cupla

Fe^{+3}/Fe^{+2} (E°=770 mV/ENH), debido a que el potencial redox de solución se encuentra por debajo del potencial redox estándar de esta última y por sobre la primera, lo que provoca posteriormente la disolución de las especies de cobre (Torrejon, 2017), lo que proporciona las condiciones específicamente para la mayor granulometría.

La disminución de la granulometría produce en el pretratamiento un aumento en la degradación del mineral. En consecuencia, la baja del potencial redox de solución los primeros 30 minutos podría ser a causa de la formación de complejos cuprosos o el trabajo como oxidante de las reacciones del ion Cu^{2+}, posteriormente en el tiempo entre los 30 y 60 minutos el potencial de solución comienza a aumentar hasta llegar a equipararse al potencial de solución lixiviante, por el aumento de iones férricos en solución ayudando en la lixiviación. Las extracciones aumentan a medida que aumenta la liberación del mineral y a un rango de +38-45[µm], aumentan a medida que transcurre el tiempo, pero a una concentración de 100[g/L] Cl^- se mantiene la extracción casi invariable, lo cual puede ser debido al cambio de cuplas oxidantes y el comienzo de formación de especies de hierro solubles.

El resumen de las extracciones obtenidas por efecto del pretratamiento y lixiviación se observan en la tabla 4.32 y el tiempo de lixiviación corregido, el cual representa al tiempo de trabajo efectivo por parte de la lixiviación, dado que los primeros 30 minutos las recuperaciones obtenidas son proceso de la disolución de las especies solubles provenientes del pretratamiento. Se observa la importancia del pretratamiento dentro del proceso completo, permitiendo degradar el mineral para lixiviar de manera más fácil el mineral.

Tabla 4.32 Extracción de cobre en pretratamiento-lixiviación y tiempo de lixiviación corregido para los diferentes rangos granulométricos a las diferentes concentraciones de cloruro

Granulometría (µm)	Concentración de cloruro (g/L)	Extracción de Cu en pretratamiento (%)	Extracción de Cu en lixiviación (%)	Tiempo LX Corregido (min)
	50	26,3	0,3	150
+180-212	70	22,0	0,8	150
	100	23,0	3,5	150

	50	26,9	10,2	150
+75-90	70	24,4	6,8	150
	100	26,2	6,6	150
	50	28,1	11,7	150
+38-45	70	28,7	8,0	150
	100	33,6	1,3	150

La mejor condición es trabajar -90 [µm] y a una concentración de cloruro de 50 [g/L], soportado en los menores intervalos de confianza para esta concentración de cloruro y mejor recuperación de Cu, además de confirmar la necesidad de lixiviar a bajas concentraciones de cloruro si el mineral es pretratado.

4.4.5. Efecto de la variación de pH

Las lixiviaciones se realizaron a pHs de 1,0, 1,5 y 2,0. Los pH son seleccionados a partir de los antecedentes bibliográficos recopilados, lo cuales indican la posibilidad de lixiviar la calcopirita en medio cloruro en un rango de pH entre 1,0 y 2,0 (Cordoba et al., 2008); (Nicol et al., 2010b), puesto que al trabajar a pH más básicos (sobre 2) se sugiere la formación de óxidos de hierro, hidróxidos y cloruros en la superficie de la calcopirita, mientras que a pH más ácidos (bajo 1) se detectan capas ricas en azufre (Quispe, 2014).

Los potenciales redox de solución para cada lixiviación se presentan en las figuras 4.36, 4.37 y 4.38, la totalidad de los potenciales se encuentran por sobre los 500 [mV/ENH] y a pH 1 siempre el potencial se encuentra por sobre los 550 [mV/ENH], encontrándose en la ventana de potencial de disolución de calcopirita.

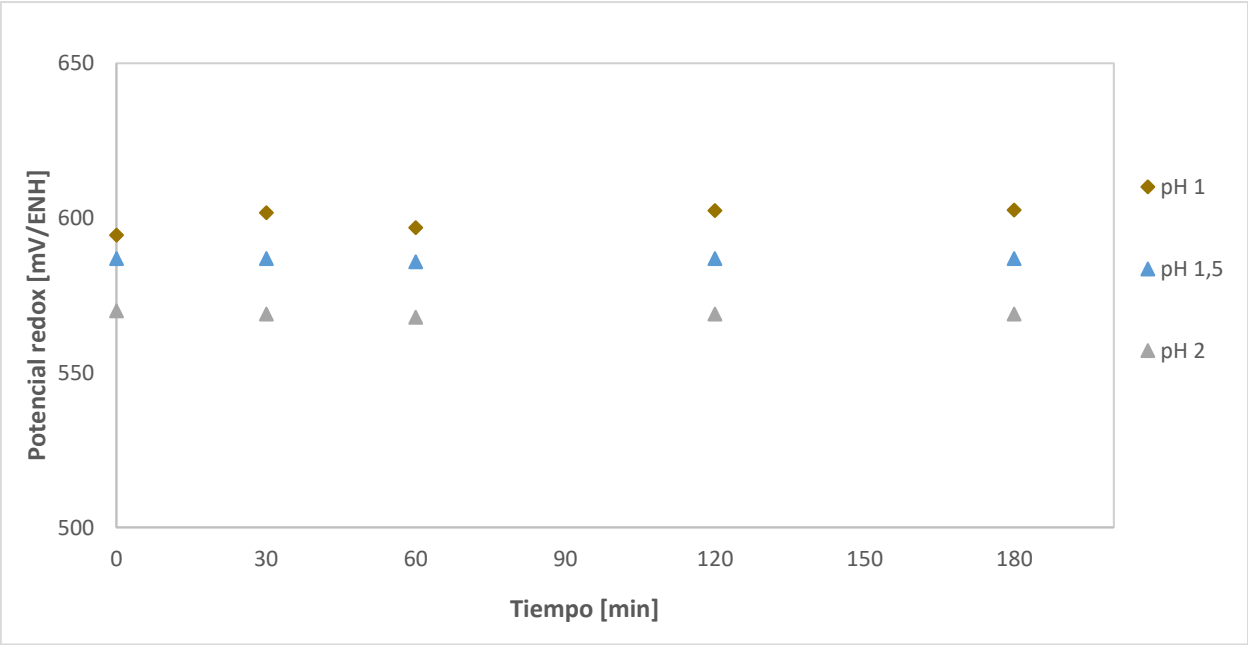


Figura 4.36 Potencial redox de solución para lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo y una granulometría +180-212[µm], a diferentes pH

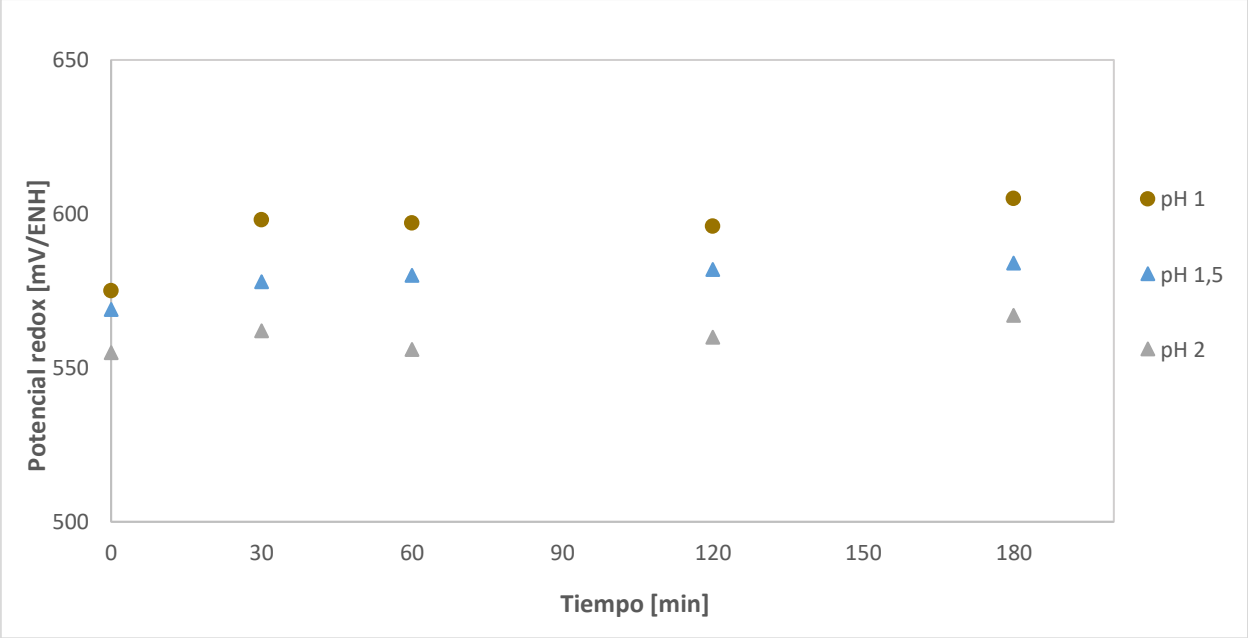


Figura 4.37 Potencial redox de solución para lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo y una granulometría +75-90[µm], a diferentes pH

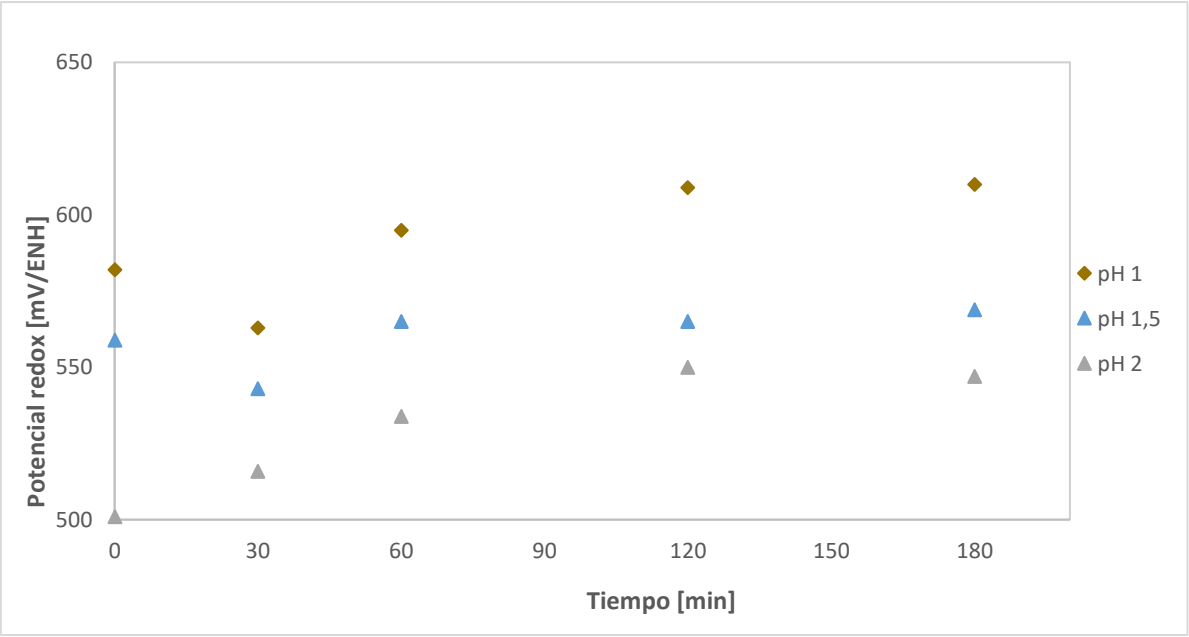


Figura 4.38 Potencial redox de solución para lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo y una granulometría +38-45[µm], a diferentes pH

La importancia de trabajar con un potencial de solución por sobre los 500 [mV] es lograr la formación de la especie $CuCl^+$ en solución e impedir la precipitación CuCl, el cual disminuye la extracción de cobre. La figura 4.39 presenta el diagrama de pourbaix del sistema Cu-Cl-H_2O a 25°C, donde el espacio achurado proyecta la zona de trabajo para cada una de las lixiviaciones, lo que contempla la estabilidad y formación en solución de la especie $CuCl^+$. También, a partir del diagrama de predominancia de la figura 2.7, es posible verificar el dominio de formación del complejo $CuCl^+$, dado que se lixivia con una concentración de 70[g/L] del ion cloruro y el diagrama presenta un punto de transición a los 25[g/L] Cl^-, dejando atrás el dominio del Cu^{2+}

El mecanismo de disolución de la calcopirita más probable es el no oxidativo, debido al trabajo mayoritariamente bajo los 600 [mV] y la presencia de agentes oxidantes de la especie intermedia H_2S. En algunos casos, específicamente a un rango granulométrico de +38-45[µm], el potencial disminuye de los 550 [mV], lo que provoca la nula degradación de la CuS presente, reduciendo la formación de cobre soluble y por ende la recuperación de Cu.

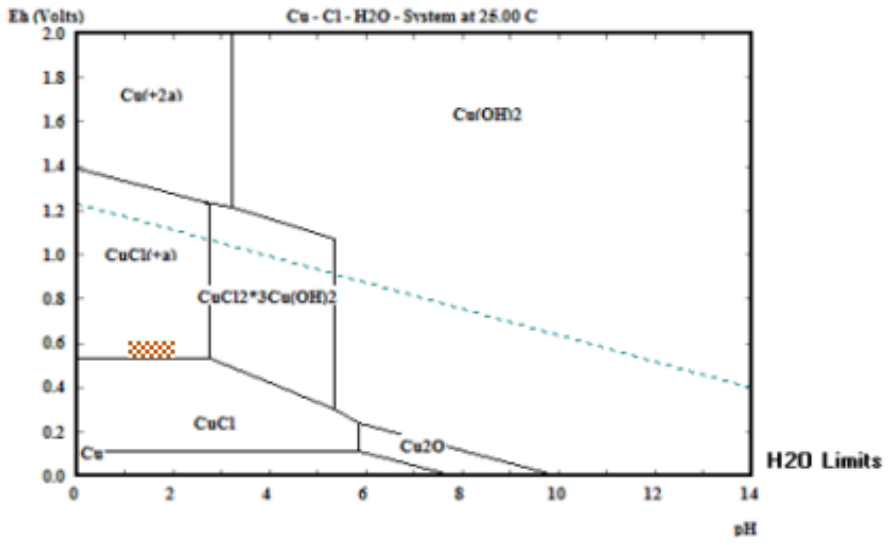


Figura 4.39 Diagrama Eh-pH sistema Cu-Cl-H_2O condición estándar ;(achurado) zona de lixiviación

Las recuperaciones obtenidas por medio de las diferentes lixiviaciones son mostradas en las figuras 4.40, 4.41 y 4.42. Las recuperaciones a pH 1 y 1.5 aumentan a medida que disminuye el tamaño de partícula, a pH 1 se incrementa desde un 23% hasta un 37% y a pH 1.5 se produce un aumento desde un 29% hasta un 35%. Mientras que, a pH 2 (+/-0,2) se disminuye la recuperación de Cu a medida que desciende el tamaño de partícula, pasando desde un 35% hasta un 28%.

El pH juega un rol fundamental al promover diferentes reacciones en solución para las distintas granulometrías, dado que al trabajar a pH 2 (+/-0,2) se produce un descenso del potencial al disminuir la granulometría, llegando a trabajar bajo los 550 [mV], la probable causa es la formación de hidróxidos de hierro o coloidales en la solución lo que conlleva un descenso de la concentración del ion Fe^{3+}, provocando una disminución en el potencial de solución. La formación de estos compuestos es soportada por una investigación que determina que a pH entre 1,5 – 2,0, la pasivación de la calcopirita se produce a causa de la formación de jarosita a partir de la hidrolisis del hierro (Cordoba et al., 2008) y por correspondencia afecta a la lixiviación (Dutrizac J., 1981).

La causa de la disminución de la extracción de Cu a pH 2 es mencionado anteriormente. También se produce por la variación de la granulometría del mineral, debido a que al disminuir el tamaño de partícula, la obtención de productos de reacción más solubles es mayor, por ende, la presencia del ion Fe^{3+} incrementa y al lixiviar a un pH 2 la probabilidad

de formación de hidróxidos de Fe se mantiene presente, lo que provoca la pasivación de la calcopirita, o puede deberse a la estabilización del ion ferroso y consigo la de la cupla Fe^{2+}/Fe^{3+} que conlleva un aumento en los complejos de Fe-Cl.

Mientras que a pH 1, tal como se mencionó en el punto 4.4.1, la formación de especies solubles en el pretratamiento provoca las variaciones en las extracciones y potenciales redox de solución.

La lixiviación a pH 1.5 posee un potencial en descenso a medida que disminuye, aunque no tan notorio como a pH 2, y tal como se mencionó anteriormente, a un pH entre 1,5-2,0 se produce la pasivación de la calcopirita principalmente por la formación de jarosita o hidróxidos de hierro y su precipitación.

También es importante mencionar que a pH 1 y 1.5 en todas las lixiviaciones realizadas el potencial se mantiene dentro de la ventana de potencial de disolución de la calcopirita (550-620 [mV]), lo que estimula un aumento en las extracciones a medida que se reduce el tamaño de partícula, fomentado por el pretratamiento.

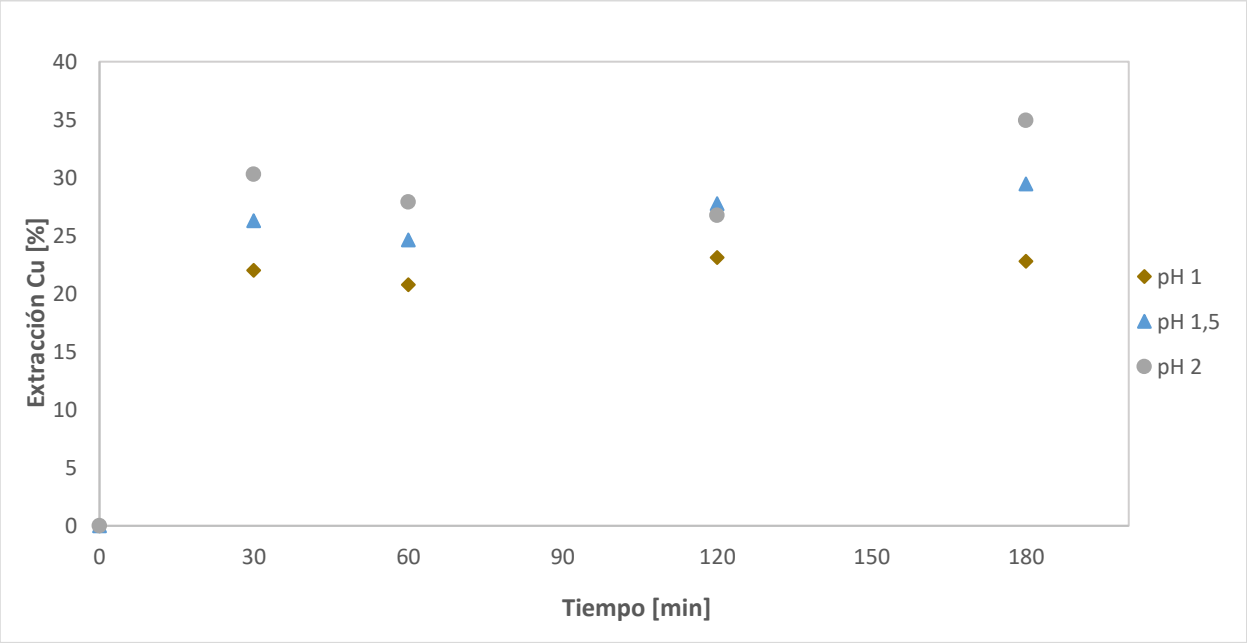


Figura 4.40 Resultados lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo a una granulometría entre +180-212[µm] a diferentes pH

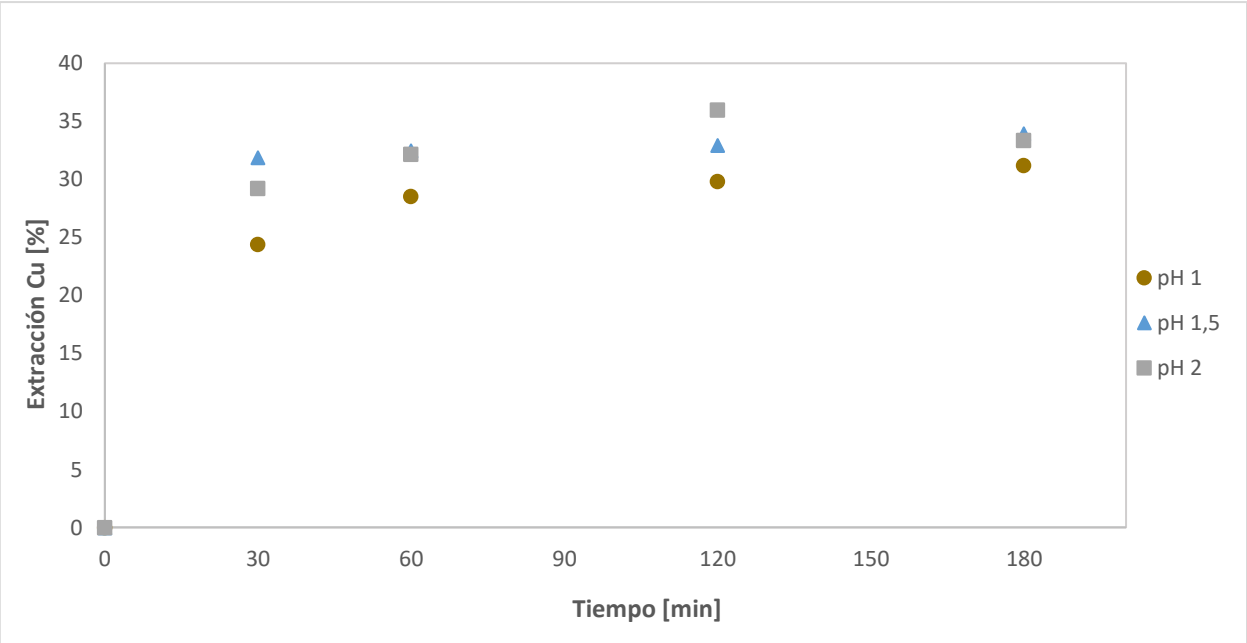


Figura 4.41 Resultados lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo a una granulometría entre +75-90[µm] a diferentes pH

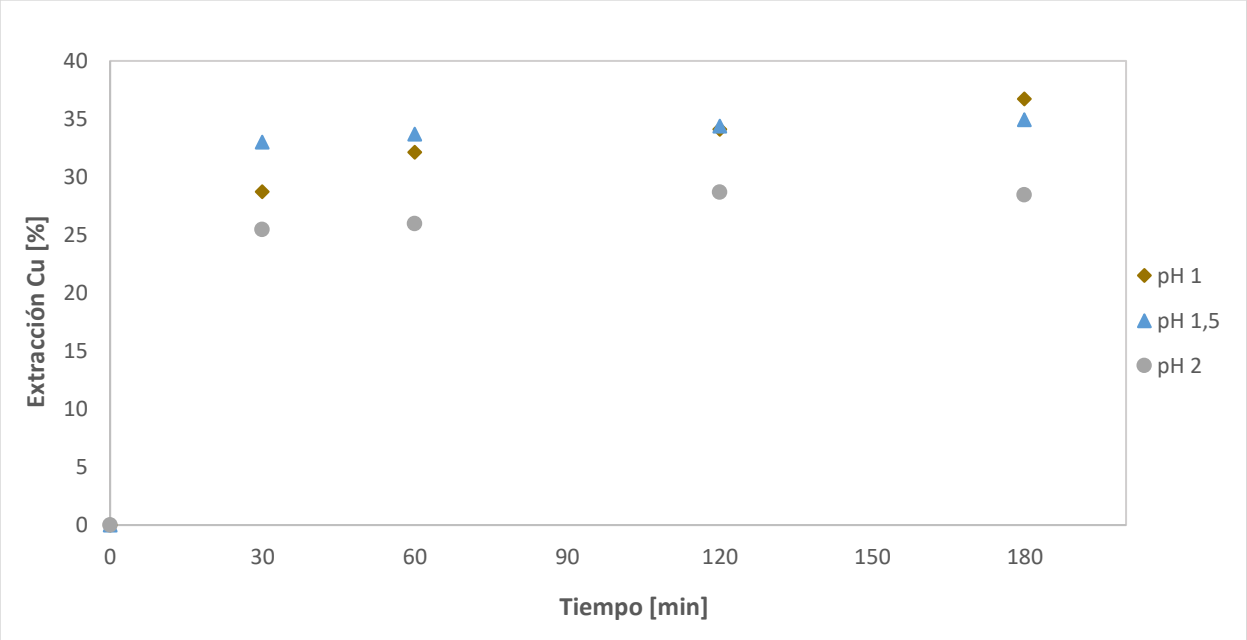


Figura 4.42 Resultados lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo a una granulometría entre +38-45[µm] a diferentes pH

4.4.6 Análisis del efecto del pH mediante el modelo del núcleo recesivo corregido

Para el mineral pretratado y lixiviado a diferentes pH, los tiempos de conversión completa para los controles químico y difusional obtenidos mediante el modelo se presentan en la tabla 4.33.

Tabla 4.33 Tiempos para la etapa de control químico y difusional para un mineral pretratado con $NaNO_3$-NaCl-H_2SO_4 y lixiviado con 70[g/L] Cl^- en solución lixiviante, a diferentes pH y granulometrías

Granulometría (µm)	pH	τ_r(min)	τ_{Di}(min)
+180-212	1	16.368	2.000.000
	1,5	14.806	478.855
	2	8.771	204.022
+75-90	1,0	5.173	89.193
	1,5	16.419	1.000.000
	2,0	5.449	83.158
+38-45	1,0	5.015	71.824
	1.5	6.946	134.165
	2,0	11.447	360.097

Los intervalos de confianza del 95% para cada granulometría se encuentran resumidos en la tabla 4.34 y los gráficos se encuentran en los anexos B5, B6 y B7. Por medio de los datos obtenidos es posible concluir que no hay razón para dudar que las condiciones de pH en solución afecten a la etapa de control químico y difusional para cada uno de los diferentes rangos granulométricos, esto debido a que, en cada uno de los casos, los 3 intervalos se solapan. También se obtiene una mayor estabilidad y menor resistencia a los controles en el sistema al trabajar a pH 1 por debajo de 90[µm], dado que se obtienen menores intervalos de confianza respecto a los otros dos pH, confirmando los resultados anteriores donde la mejor condición sigue siendo una granulometría de -90[µm] y se mantiene como mejor opción mantener el pH en 1.

Tabla 4.34 Intervalo de confianza para la etapa de control químico y difusional para un mineral pretratado con $NaNO_3$-NaCl-H_2SO_4 y lixiviado a diferentes pH en solución lixiviante

Granulometría (µm)	pH	τ_{Di} inferior (min)	τ_{Di} superior (min)	τ_r inferior (min)	τ_r superior (min)
+180-212	1,0	0	5.448.190	0	60.310
	1,5	140.856	816.854	0	20.306
	2,0	139.108	268.936	0	12.027
+75-90	1,0	67.292	111.094	2245	8.101
	1,5	369.506	1.630.494	6129	26.709
	2,0	0	203.203	0	10.949
+38-45	1,0	56.290	87.350	3426	6.604
	1,5	0	2.207.035	0	33.792
	2,0	108.069	612.125	5120	17.774

El resumen de las extracciones obtenidas por efecto del pretratamiento y lixiviación se presentan en la tabla 4.35, también se determina el tiempo de lixiviación corregido, el cual representa al tiempo de trabajo efectivo por parte de la lixiviación, dado que los primeros 30 minutos son producto de la disolución de los productos solubles que vienen desde el pretratamiento.

Tabla 4.35 Extracción de cobre en pretratamiento-lixiviación y tiempo de lixiviación corregido a diferentes granulometrías y pH

Granulometría (µm)	pH	Extracción de Cu en pretratamiento (%)	Extracción de Cu en lixiviación (%)	Tiempo LX corregido (min)
+180-212	1,0	22,0	0,8	150
	1,5	26,3	3,2	150
	2,0	30,3	4,7	150
+75-90	1,0	24,4	6,8	150
	1,5	31,8	2,2	150

	2,0	29,2	4,1	150
	1,0	28,7	8,0	150
+38-45	1,5	33,0	1,9	150
	2,0	25,5	3,0	150

A partir de la tabla 4.31 se puede observar que las mejores condiciones bajo los 90[µm] para obtener altas recuperaciones en el proceso completo (pretratamiento + lixiviación) son a pH 1 y 1.5, pero si se requiere una mayor estabilidad en el pretratamiento o lixiviación es requerido trabajar a pH 1, dado que los intervalos de confianza son menores que a pH 1.5 y no se presentan problemas de precipitación de especies de hierro.

4.4.7. Efecto de la variación de temperatura

La selección de temperaturas está apoyado en dos aspectos, el primero es el uso de dos temperaturas que comúnmente se presentan en las zonas de emplazamientos mineros, estas son 16 y 35 °C, pero también se requiere aumentar el rango de estudio, por lo cual se selecciona una temperatura de 65°C, siendo solo un aumento de 30 grados centígrados a lo que actualmente se da ambientalmente en días de verano, por lo que es realmente aplicable.

Los resultados de cada granulometría para las diferentes temperaturas se exponen en las figuras 4.43, 4.44 y 4.45, donde se aprecia un aumento significativo en las extracciones al pasar desde los 35°C hasta los 65°C, independiente de la granulometría en estudio, con lo que se llega a alcanzar un incremento en la recuperación en torno a los 30 o 40 puntos porcentuales.

La mayor recuperación se obtiene al lixiviar a 65°C, pasando desde un 69% de recuperación al trabajar a un rango granulométrico de +180-212[µm], hasta llegar a un 83% al trabajar con un tamaño -90[µm].

Se observa en las extracciones entre las temperaturas 16°C y 35°C una diferenciación al reducir el tamaño de partícula, lo que evidencia un aumento en la solubilidad de las especies formadas.

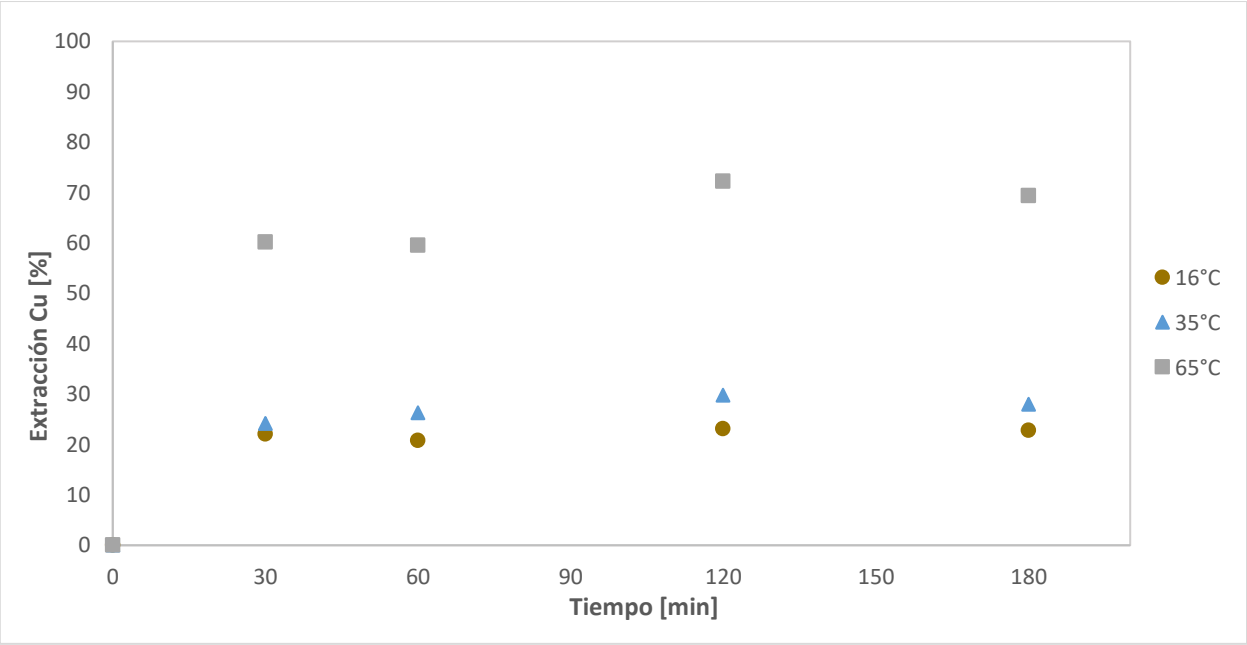


Figura 4.43 Resultados lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo a una granulometría entre +180-212[µm] a diferentes temperaturas

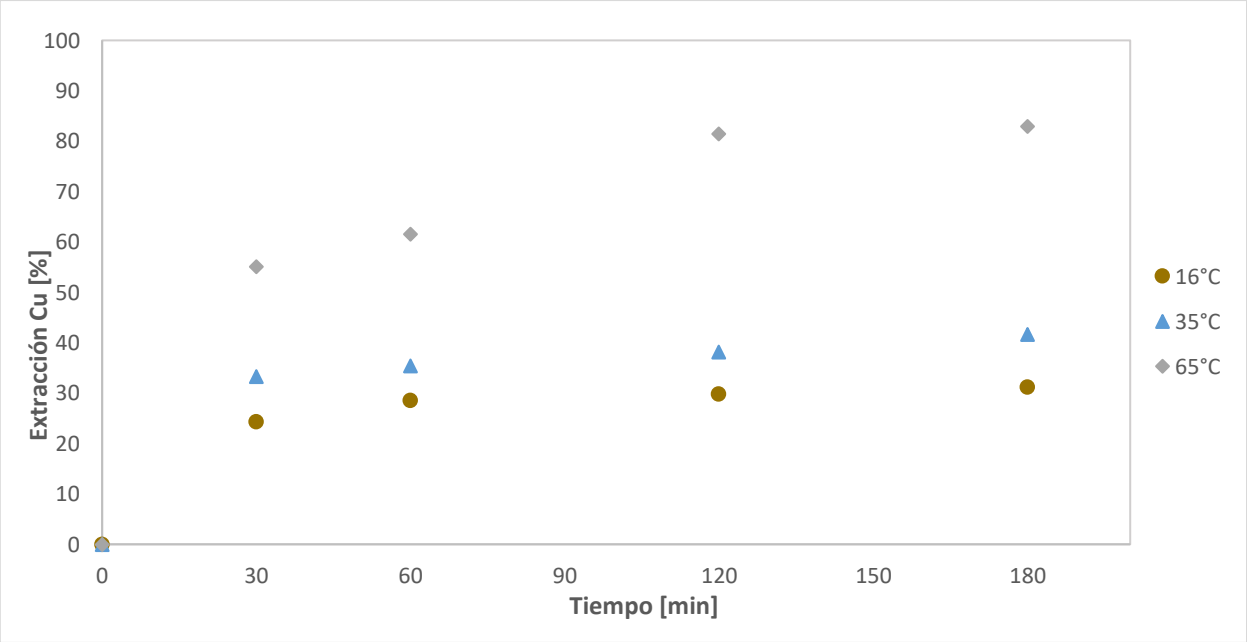


Figura 4.44 Resultados lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo a una granulometría entre +75-90[µm] a diferentes temperaturas

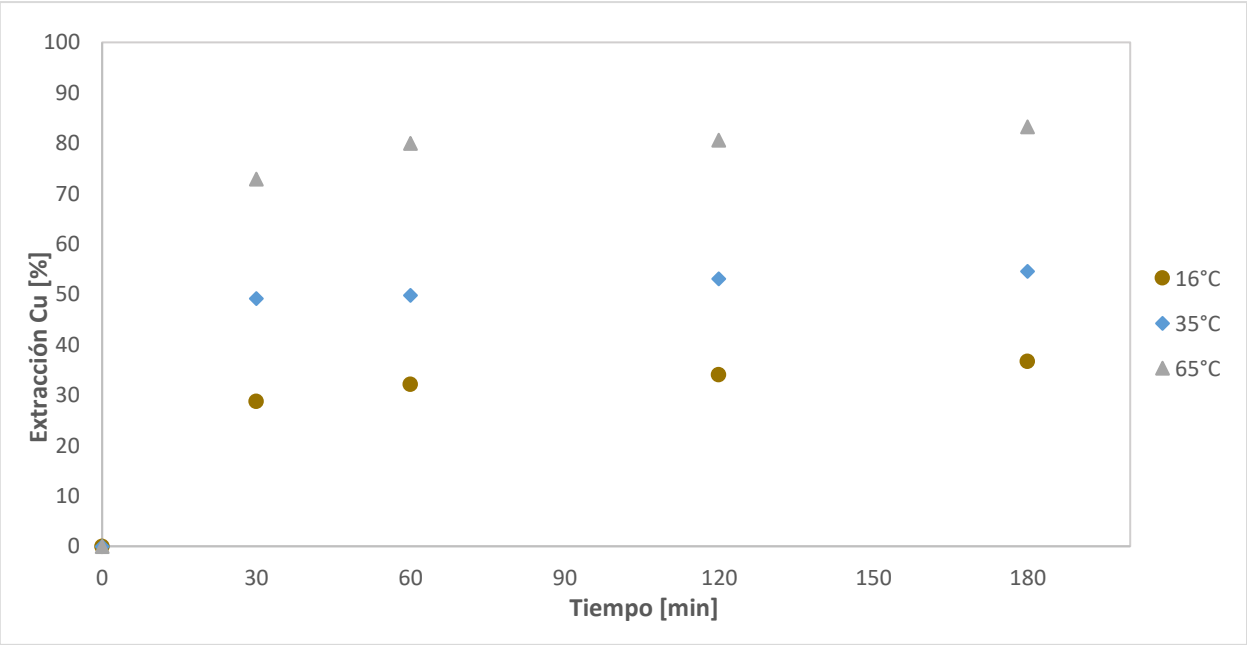


Figura 4.45 Resultados lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo a una granulometría entre +38-45[µm] a diferentes temperaturas

Las extracciones van correlacionadas con sus potenciales redox de solución, estos son presentados en las figuras 4.46, 4.47 y 4.48. Las extracciones de cobre a una temperatura de 35°C tienen un bajo grado de variación, lo que se ve soportado por sus potenciales de solución, los cuales incrementan notoriamente en los primeros 30 minutos a causa del aumento de la solubilidad de las especies provenientes desde el pretratamiento, para solubilizar una mínima parte de cobre durante la lixiviación. Se observa que para las temperaturas a 16°C y 35°C no provoca un cambio brusco del sistema para estimular la formación de nuevos productos solubles. Además, en cada una de las lixiviaciones a las temperaturas antes mencionada se trabaja en la zona de disolución activa de la calcopirita (550-620 [mV]).

En contraste, al incrementar la temperatura hasta 65°C, la disolución requiere bajas energías de activación para romper los enlaces moleculares, por lo tanto, se producen especies mineralógicas disueltas que están en contacto con los agentes de lixiviación como el H_2SO_4 y el Cl^- (Cerda et al., 2018). A causa de esto, durante los primeros 60 minutos las altas temperaturas provocan un aumento de la cinética de disolución, por lo que no solo se produce una alta extracción por la alta solubilidad de los productos del

pretratamiento, sino de la suma de ambos procesos, además, la formación de diversas especies mantiene el potencial entre los 610 y 626 [mV/ENH].

Además, el trabajar a temperaturas sobre los 50°C se disminuye la ocurrencia de azufre elemental a partir de la formación de sulfato de sodio al adicionar NaCl a la solución (Ipinza et al., 2015) a partir de la reacción 2.23, por aquello se produce un alza en los potenciales que van de la mano de la formación de productos más solubles y un incremento en las extracciones. También se aumenta la solubilidad de especies de hierro lo que provoca un aumento significativo en las extracciones, tal como se observa en la tabla 4.36.

Tabla 4.36 Resumen % extracción de Fe a 3[h] para cada lixiviación a los diferentes rangos granulométricos y temperaturas

Lixiviaciones	% Extracción Fe 16°C	% Extracción Fe 35°C	% Extracción Fe 65°C
+180-212[µm]	8,2%	7,5%	28,2%
+75-90[µm]	5,8%	8,1%	38,4%
+38-45[µm]	10,9%	14,1%	40,5%

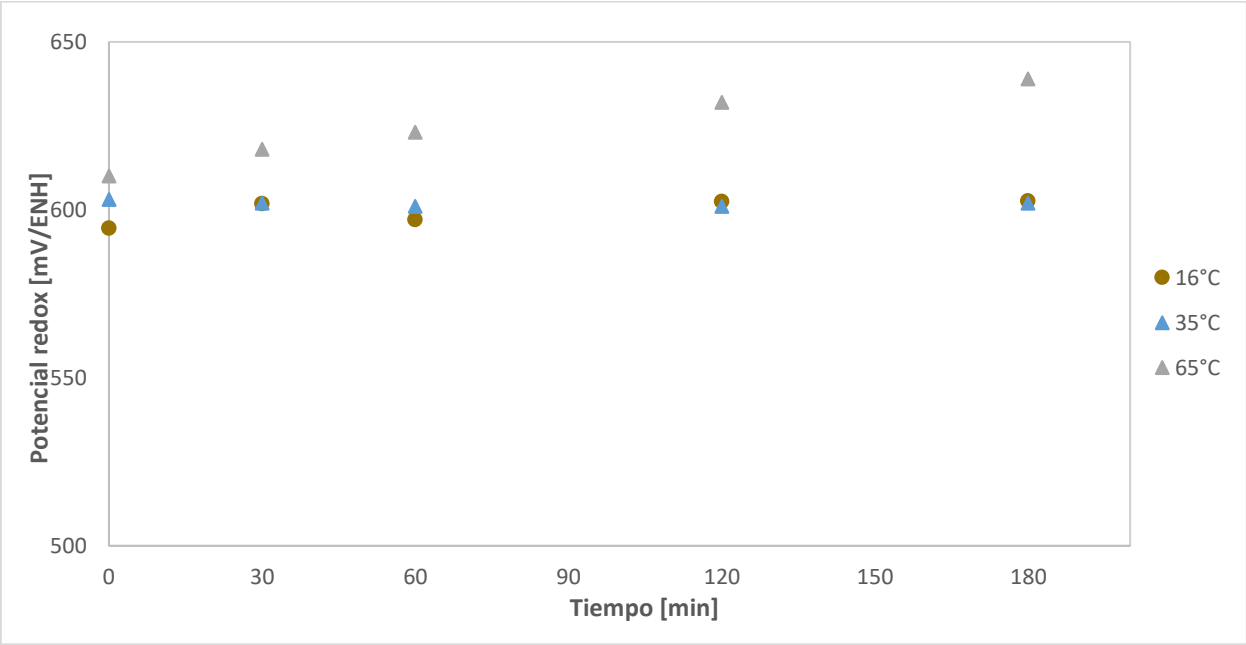


Figura 4.46 Potencial redox de solución para lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo y una granulometría +180-212[µm], a diferentes temperaturas

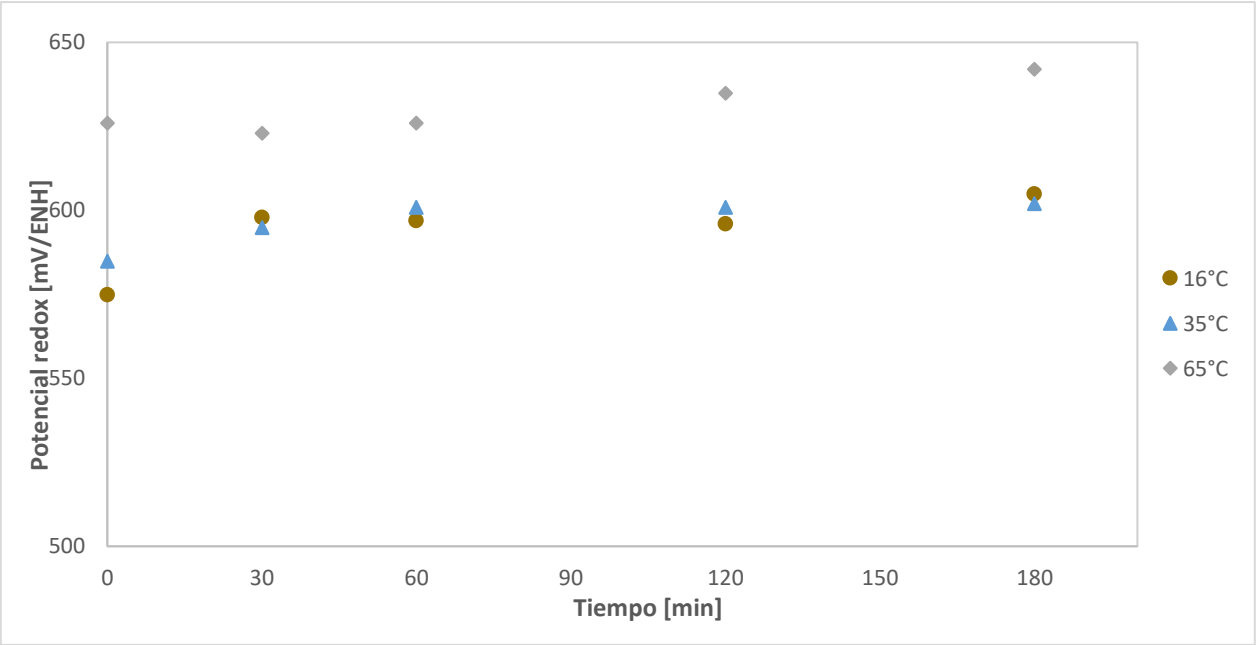


Figura 4.47 Potencial redox de solución para lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo y una granulometría +75-90[µm], a diferentes temperaturas

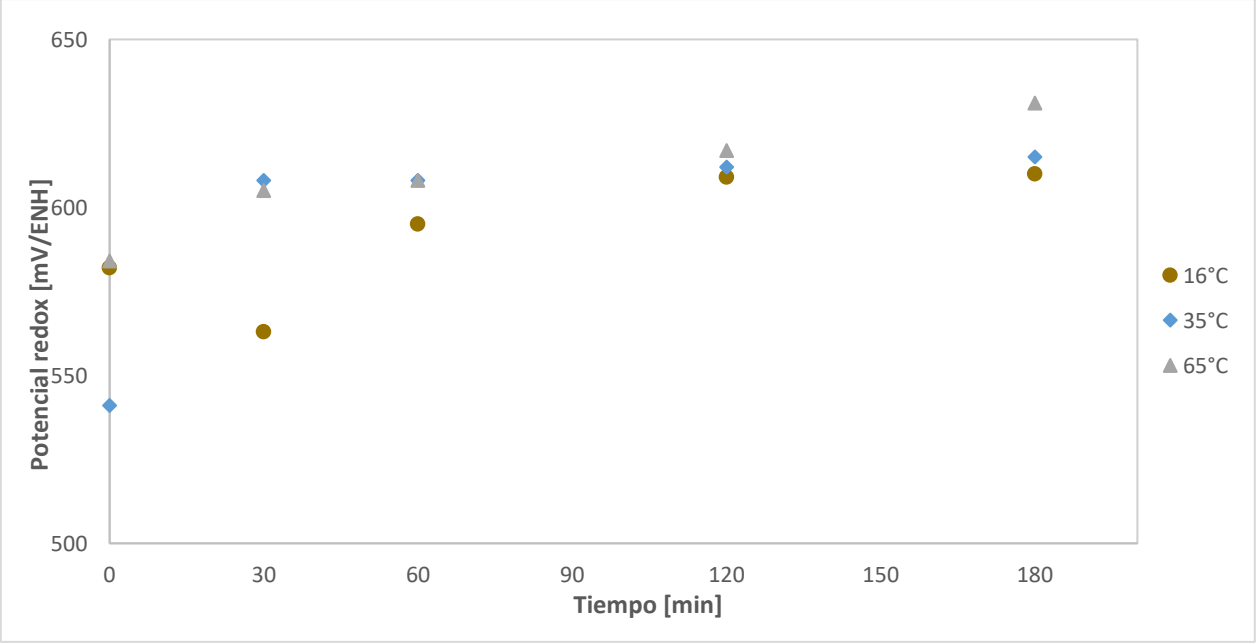


Figura 4.48 Potencial redox de solución para lixiviación de mineral pretratado con un CEA de 80%, 14 días de reposo y una granulometría +38-45[µm], a diferentes temperaturas

4.4.8. Análisis del efecto de la temperatura mediante el modelo del núcleo recesivo corregido

Para el mineral pretratado y lixiviado a diferentes temperaturas, los tiempos de conversión completa para los controles químico y difusional obtenidos mediante el modelo del núcleo recesivo corregido, se presentan en la tabla 4.37.

Tabla 4.37 Tiempos para la etapa de control químico y difusional para un mineral pretratado con $NaNO_3$-NaCl-H_2SO_4 y lixiviado con 70[g/L] Cl^- en solución lixiviante, a diferentes temperaturas y granulometrías

Granulometría (µm)	Temperatura (°C)	τ_r(min)	τ_{Di}(min)
+180-212	16	16.368	2.000.000
	35	6.622	121.997
	65	3.074	26.095
+75-90	16	5.173	89.193
	35	5.267	67.750
	65	1.213	4.358
+38-45	16	5.015	71.824
	35	7.783	156.419
	65	3.312	37.781

Los intervalos de confianza del 95% para las diferentes lixiviaciones se exponen en la tabla 4.38 y en los anexos B8, B9 y B10 se observan los gráficos para cada uno de los casos. A partir del análisis es posible determinar que, no hay razón para dudar que la temperatura afecte los controles difusional y químico en la lixiviación. Además, el trabajar a 65°C ayuda a obtener resultados con menores variaciones, aunque al disminuir la granulometría aumenta la probabilidad de la precipitación de cobre, lo cual se observa al aumentar los intervalos de confianza.

Tabla 4.38 Intervalo de confianza para la etapa de control químico y difusional para un mineral pretratado con $NaNO_3$-NaCl-H_2SO_4 y lixiviado a diferentes temperaturas

Granulometría (µm)	Temperatura (°C)	τ_{Di} inferior (min)	τ_{Di} superior (min)	τ_r inferior (min)	τ_r superior (min)
+180-212	16	0	5.448.190	0	60.310
	35	0	273.986	830	12.414
	65	0	54.665	420	5.728
+75-90	16	67.292	111.094	2.245	8.101
	35	36.029	99.471	4.820	5.714
	65	2.487	6.229	731	1.695
+38-45	16	56.290	87.350	3.426	6.604
	35	107.590	205.248	6.140	9.426
	65	22.469	53.093	1.154	5.470

El resumen de las extracciones obtenidas por efecto del pretratamiento y lixiviación se observan en la tabla 4.39, también se determina el tiempo de lixiviación corregido, el cual representa al tiempo de trabajo efectivo por parte de la lixiviación, dado que los primeros 30 minutos las recuperaciones obtenidas son a causa de las especies solubilizadas en el pretratamiento.

La importancia del pretratamiento se observa en el aumento de las extracciones al disminuir la granulometría y aumentar la temperatura, debido a un ataque más agresivo frente a un mineral degradado y con ayuda del calor entregado al sistema, pero se observa una disminución de las extracciones al lixiviar a 65°C y a un rango granulométrico de +38-45[µm], dado que el pretratamiento entrega especies con una mayor solubilidad, las cuales al entrar en contacto con la solución a temperatura ayuda a la disolución de las especies.

En base a la tabla 4.39, las mejores extracciones en la lixiviación se dan al trabajar a temperaturas de 65°C con granulometrías entre +75-90[µm] (27.8%) y las mejores extracciones en el pretratamiento se dan a la misma temperatura a granulometrías entre +38-45[µm] (73.0).

Tabla 4.39 Extracción de cobre en pretratamiento-lixiviación y tiempo de lixiviación corregido para cada granulometría a las diferentes temperaturas

Granulometría (µm)	Temperatura (°C)	Extracción de Cu en pretratamiento (%)	Extracción de Cu en lixiviación (%)	Tiempo LX corregido (min)
+180-212	16	22,0	0,8	150
	35	24,1	3,8	150
	65	60,2	9,1	150
+75-90	16	24,4	6,8	150
	35	33,3	8,3	150
	65	55,2	27,8	150
+38-45	16	28,7	8,0	150
	35	49,2	5,4	150
	65	73,0	10,3	150

Las lixiviaciones bajo los 90 [µm] a 65°C obtienen extracciones totales (pretratamiento + lixiviación) de un 83%, al ser comparadas con otras investigaciones se obtienen excelentes resultados, puesto que en el pretratamiento se dosifica menores proporciones de reactivos y se trabaja en la lixiviación con menores temperaturas y tiempos de proceso, lo cual proporciona información relevante para el procesamiento de sulfuros de baja ley constituidos por calcopirita. La comparación con otras dos investigaciones es mostrada en la tabla 4.40.

Tabla 4.40 Comparación procesamiento de calcopirita en medio sulfato-cloruro

Investigación	Método	Material ingresado	Tamaño Partícula	Pretratamiento o Aglomeración	Lixiviación	Extracción
Camilo Arcos, 2019	Pretrat. NaCl-$NaNO_3$-H_2SO_4 / Lixiviación sulfato-cloruro	Mineral	-90[µm]	14[kgNaCl/tonmin] 3[kg$NaNO_3$/tonmin] 80% eteq. H_2SO_4 14 días reposo	65°C 3 horas 70[g/L] Cl^- 1 atm	83%
Fabiola Torrejon 2017	Pretrat. NaCl-H_2SO_4 / Lixiviación sulfato	Concentrado	-297[µm]	15[kgNaCl/tonmin] 100% eteq. H_2SO_4 15 días reposo	70°C 7 horas 1 atm 0[g/L] Cl^-	50%
Cuprochlor-T 2018	Aglomeración $CaCl_2$-H_2SO_4 Lixiviación y 3 lavados refino	Mineral	-	$CaCl_2$ H_2SO_4 Agua de mar	Altas temperaturas 90 días 1 atm	>70%

4.5. Análisis estadístico de las variables influyentes en lixiviación

La determinación de una condición o un rango favorable para cada una de las variables estudiadas no determina si la variable es influyente en un proceso de lixiviación a partir de un mineral pretratado, por lo cual, por medio de un análisis estadístico, es posible definir las variables o rangos granulométricos en los cuales es necesario acentuar la investigación para obtener una mejora en las extracciones a partir de una aproximación estadística del proceso con respecto a las variables influyentes.

Hay que mencionar que, la variable tiempo de lixiviación no es ingresada en el análisis, debido a su nula influencia posterior a las 3 horas, la cual fue establecida durante la

modificación de las demás variables. Las variables ingresadas son: temperatura, pH, granulometría (3) y concentración de cloruro.

El análisis estadístico se realiza mediante el programa IBM SPSS Statistics, en el cual se ingresa la información respectiva de cada variable para las 27 lixiviaciones. La granulometría se separa en tres rangos, dado que trabaja entre rangos de estudio, los valores de cada variable son los establecidos en el punto 3.4.5 y además se ingresa la extracción de cada lixiviación como variable respuesta.

Los datos ingresados de cada una de las lixiviaciones son normalizados a partir de la ecuación 4.51, con lo cual, mejorar la respuesta al análisis. La tabla con los datos normalizados se encuentra en el anexo C1, todas las observaciones normalizadas son ingresadas con el fin de lograr un diseño de primer orden, por el cual determinar la influencia de cada variable. Además, la variable granulometría se ingresa como variable ordinal, mientras que, las otras 3 variables ingresan como variables escalares.

$$\frac{x_a - x'_a}{\sigma_a} = y_a \qquad (4.51)$$

x_a = observación

x'_a= Promedio de las observaciones

σ_a= desviación estándar de las observaciones

y_a= observación normalizada

Se introducen los datos normalizados de cada una de las variables al programa IBM SPSS Statistics, donde el programa elimina la granulometría 1 (+38-45[µm]) al no ser influyente con respecto a la variable respuesta, tal como se observa en la tabla 4.41.

Tabla 4.41 Variables ingresadas al diseño del diseño de primer orden mediante el programa IBM SPSS Statistics 25

Variables entradas/eliminadas			
Modelo	Variables Entradas	Variables Eliminadas	Método
1	pH, gran3, cloruro, temp. gran2	gran1	Introducir
a: Variable dependiente: extracción			

El resumen de la información del modelo se presenta en la tabla 4.42, esta tabla presenta el análisis de varianza (ANOVA) para el diseño de primer orden, considerando un α = 0,05, donde se obtiene un coeficiente de determinación de 0.44, siendo baja la confianza del modelo. Con estos datos la aproximación solo explica el 44% de la variabilidad del proceso. Por lo tanto, no responde a una aproximación estadística de confianza por la cual regirse para determinar las extracciones a partir de las variables de entrada.

Tabla 4.42 Coeficientes representativos de diseño de primer orden, IBM SPSS Statistics 25

Resumen del Modelo[b]				
Modelo	R	R^2	R^2 ajustado	Error estándar de la estimación
1	0.666	0.444	0.311	5.00
a: Predictores: (Constante), pH, gran3, cloruro, temp, gran2				
b. Variable dependiente: extracción				

Se decide aumentar el diseño experimental para ser ajustado a un diseño de segundo orden, con el cual explicar con mayor exactitud los cambios en las extracciones al modificar las variables de ingreso. Se realiza un diseño de segundo orden para caracterizar mejor la superficie de respuesta y modelar la curvatura, se determinan los términos cuadráticos puros (pH^2, $temp^2$, $cloruro^2$) y relaciones entre las variables. La tabla con las variables normalizadas de segundo orden se observa en el anexo C2.

En la tabla 4.43 se presentan las variables de entrada del diseño de segundo orden, es posible observar la ausencia de la variable pH, cloruro y la relación de ambas, la ausencia de estas podría confirmar la baja influencia del pH y el cloruro al trabajar bajo los rangos de estudio, mientras que, su factor de segundo orden es influyente dentro de la aproximación estadística.

Tabla 4.43 Variables ingresadas al diseño de segundo orden, IBM SPSS Statistics 25

Variables entradas/eliminadas			
Modelo	Variables Entradas	Variables Eliminadas	Método
2	pHtemp, gran3, clortemp, clorclor, temp. gran2, temptemp, pHpH	pH, cloruro, clorpH	Introducir
a: Variable dependiente: extracción			

El resultado de la información ingresada se muestra en la tabla 4.44, esta tabla representa al análisis de varianza para el diseño de segundo orden, considerando un α = 0,05, donde es posible observar que el coeficiente de determinación obtenido es de 0.54.

Tabla 4.44 Coeficientes representativos de diseño de segundo orden, IBM SPSS Statistics 25

Resumen del Modelo[b]					
Modelo	R	R^2	R^2 ajustado	Error estándar de la estimación	Durbin-Watson
2	0.732	0.54	0.330	4.90	2.40
a: Predictores: (Constante), clorpH, gran3, pHtemp, temp, gran2, clorclor, temptemp, pHpH					
b. Variable dependiente: extracción					

El diseño de segundo orden explica tan solo el 54% de la variabilidad, lo que sigue siendo un bajo porcentaje de confianza. El problema de realizar un diseño de tercer orden se presenta al encontrarse una similitud entre las variables ingresadas y las observaciones, lo que provoca un análisis erróneo de los datos ingresados. Por aquello, se analiza el diseño de segundo orden y se elabora un juicio para mejorar los posteriores estudios,

dado que se requieren mayor cantidad de datos ingresados o centrar el estudio en la respuesta de la lixiviación frente a la modificación menor cantidad de variables a igual cantidad de datos.

Los coeficientes para cada una de las variables se observan en la tabla 4.45, se puede observar como las dos granulometrías tienen grandes efectos sobre la extracción de cobre sobre la lixiviación. También se observa un alto efecto para la variable temperatura y sus interacciones (TempTemp, ClorTemp, pHTemp).

Es posible apreciar que, de las variables principales, solamente la granulometría en un rango entre +75-90[µm] es significativamente influyente sobre la extracción, pues el valor de la significancia es menor a 0.05. Por otro lado, al examinar las variables a partir del coeficiente B, es posible observar que el mayor impacto en la extracción se obtiene al variar la temperatura y granulometría. Por lo tanto, la mínima influencia de respuesta de la lixiviación frente al cambio en las variables estudiadas provoca que no sea posible obtener una aproximación estadística, que demuestra los cambios en la recuperación al modificar las variables ingresadas. Se requiere enfocar los próximos estudios en la variable temperatura y granulometría.

Tabla 4.45 Análisis de varianza para la extracción del diseño de segundo orden, IBM SPSS Statistics 25

Coeficiente					
Modelo		**Coeficientes no estandarizados**		**t**	**Significancia**
		B	**Desv.Error**		
2	Constante	1.67	2.08	0.80	0.43
	Granulometría2	5.00	2.35	2.13	0.04
	Granulometría3	4.37	2.35	1.86	0.08
	Temperatura	2.55	2.80	0.91	0.37
	pHpH	0.82	1.56	0.53	0.60
	TempTemp	1.59	1.22	1.31	0.21
	ClorClor	0.53	0.72	0.74	0.47
	ClorTemp	2.97	1.93	1.54	0.14
	pHTemp	3.45	5.17	0.67	0.51

4.5.1. Verificación de Supuestos

Las observaciones dadas a partir del análisis de varianza de la tabla 4.45 deben ser estadísticamente válidas, por lo cual se debe probar que los errores siguen una distribución normal, independiente y de varianza constante.

4.5.2. Independencia

El valor estadístico de Durbin-Watson detecta la presencia de autocorrelación (relación entre los valores separados el uno del otro por un intervalo de tiempo) en los residuos de un análisis de regresión. El valor debe encontrarse entre 1,5 – 2,5 para existir independencia de los datos, un valor mayor a 2 representa la existencia de autocorrelación negativa y al ser menor a 2 representa una autocorrelación positiva. La tabla 4.44 muestra un valor de 2.40 al trabajar en un diseño de segundo orden, el cual cumple con el supuesto de independencia entre los errores de las lixiviaciones.

4.5.3. Normalidad

En el anexo C3 se muestran los resultados de la prueba de normalidad, el gráfico ayuda a corroborar que los datos provienen de una población distribuida normalmente. Otro método es el método de Shapiro-Wilk, el cual ayuda en la verificación de normalidad. Si la significancia es mayor a 0.05 se rechaza la hipótesis nula de que los datos no son normales, por lo que se asumiría el cumplimiento del supuesto de normalidad, además, este método es ocupado para muestras menores a 30 observaciones.

En el caso estudiado el supuesto de normalidad no se cumple, puesto que la información del anexo C3 muestra que no todos los casos estudiados obtienen un valor por sobre 0.05, aunque no se cumpla la normalidad no es un problema severo, pues el análisis de varianza es robusto a la falta de normalidad.

4.5.4. Homocedasticidad

En estadística se dice que un diseño predictivo presenta homocedasticidad cuando la varianza del error de las variables ingresadas es constante a lo largo de las observaciones. La prueba de Levene es una prueba estadística, la cual permite contrastar la homocedasticidad independiente del número de grupos presentes, si el valor de la significancia es mayor a 0.05, concluimos que se cumple el supuesto de homocedasticidad, mientras que, no se cumple si el valor es menor a 0.05.

En el anexo C4 se observan los valores de significancia para cada uno de los casos en la prueba de Levene, donde es posible observar que la totalidad de los valores se encuentran por encima de 0.05, lo cual verifica el supuesto de homocedasticidad para el análisis de datos.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La dosificación de $NaNO_3$ en el pretratamiento proporciona un ataque más agresivo al mineral, ocasionado por la reacción del ion nitrato con la calcopirita, propiciando la solubilización del mineral de cobre y con ello una mejora en la extracción, se acepta la hipótesis.

La modificación de la temperatura, pH, concentración de Cl^-, granulometría y tiempo de lixiviación entregan información relevante para el procesamiento de sulfuros de baja ley, pero no es posible lograr valorizar sus efectos mediante una aproximación estadística del proceso, por lo cual se rechaza la hipótesis.

El alto consumo de ácido por parte de la ganga y la posible formación de yeso durante el pretratamiento produce una disminución en las recuperaciones al trabajar a bajos consumos de ácido.

La aireación del mineral pretratado durante el reposo complica la precipitación del complejo $CuCl_{(s)}$ a partir de la reacción con el oxígeno que forma complejos solubles de cobre.

La mejor condición establecida mediante la metodología EMELA® modificada es un pretratamiento con dosificación de ácido con un CEA de 80%, NaCl y $NaNO_3$ adicionado conforme a una relación 5:1 entre el HCl y HNO_3 generados, 14 días de reposo y una lixiviación con 70[g/L] de Cl^-, obteniendo extracciones de 25,7% Cu (0, 27[g/L]) y 4% Fe (1.5[g/L]).

La modificación de 5 variables importantes en la lixiviación para estimular la extracción de cobre, logra obtener como mejor condición de lixiviación de un mineral pretratado el trabajar a pH 1, 70 [g/L] Cl^-, 65°C, 3 [h] de proceso y una granulometría de -90 [µm], para lograr una recuperación de cobre de un 83% (0.48[g/L]) y hierro de un 40% (2.4[g/L]), muy por debajo de los 2 [g/L] de Cu mínimo que ingresar a SX.

La alta tasa de extracción por parte del pretratamiento en cada una de las lixiviaciones se debe a la mayor solubilidad de especies de cobre, a causa de un buen pretratamiento y reposo, otorgando mayor importancia al óptimo reposo en el pretratamiento químico.

El consumo de reactivo también juega a favor del pretratamiento, el cual posee un consumo específico de 14[kg NaCl/ton mineral] y 3[kg $NaNO_3$/ton mineral], muy por debajo de los 350[kg NaCl/ton mineral] adicionado en la lixiviación y los 100[kg NaCl/ton mineral] en el lavado ácido.

Como recomendación para seguir con futuros estudios, se propone:

- Enfocar los estudios en el pretratamiento más que en la lixiviación, dado su menor consumo de reactivos y mayores extracciones.

- Profundizar el estudio en un pretratamiento con posterior lavado ácido por sobre una lixiviación, acorde a los resultados.

- Recopilar más información respecto a la toma de muestras durante la disolución de especies para propiciar un mejor uso del modelo del núcleo corregido.

- Ahondar el estudio en el uso de agua de mar como solución de lavado para los pretratamientos, a partir de su similitud en concentración de cloruro (20[g/L]).

REFERENCIAS

Arias, J. (2003). Heap leaching copper ore using sodium nitrate Patente nº US 6,569,391 B1. Antofagasta, Chile.

Biegler , T. (1985). The electrochemistry of surface oxidation of chalcopyrite. En J. Electrochem. Soc. 132 (pág. 1363).

Bobadilla-Fazzini, R. B. (2016). CopperClor, II Encuentro en uso de agua de mar y soluciones cloruradas en la metalurgia del cobre. Biolixiviación en presencia de ion cloruro. Santiago, Chile.

Cerda, C., Taboada, M., Jamett, N., Ghorbani, Y., & Hernández, P. (2018). Effect of pretreatment on leaching primary copper sulfide in acid-chloride media. Antofagasta, Chile: Minerals 8,1.

COCHILCO. (2018). Comisión chilena del cobre, Consumo de agua en la minería del cobre al 2017. Santiago, Chile.

Cordoba , E., Muñoz, J., Blázquez, M., González, F., & Ballester, A. (2008). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. Hydrometallurgy, pg. 81-87.

Cordoba, E., Muñoz, J., Blázquez, M., González, F., & Ballester, A. (2008). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. Hydrometallurgy, pg. 88.96.

Curia, M. (2010). Estudio Fisicoquímico y catalítico del sistema Mn-O-V. Tesis Doctoral Universidad Nacional de la Plata, Facultad de Ciencias Exactas.

Dutrizac, J. (1981). The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media. Metallurgical Transaction.

Dutrizac, J. (1990). Elemental sulphur formation during the ferric chloride leaching of chalcopyrite. En Hydrometallurgy. 23 (págs. 153-176).

Dutrizac, J. E., & MacDonald, R. (1974). Ferric ion as a leaching medium. Dept. of Energy, Mines, and Resources, Ottawa.

Gonzalez, A. (2010). Influencia de la acción química del oxigeno en la lixiviación química y biologica de calcopirita a 70°C. Santiago de Chile.

Hackl R., D. D. (1995). Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media. Hydrometllurgy, 39(1) pp. 25-48.

Hernández, P., Taboada, M., Herreros, O., Graber, T., & Ghorbani, Y. (2018). Leaching of Chalcopyrite in acidified nitrate using seawater-based media. Minerals.

Herreros, O. (2018). BSG Institute . Obtenido de www.bsginstitute.com

Hiroyoshi, N., Kuroiwa, S., Miki, H., Tsunekawa, M., & Hirajima, T. (2004). Synergistic effect of cupric and ferrous ions on active-passive behaviour in anodic dissolution of chalcopyrite in sulfuric acid solutions . En Hydrometallurgy (págs. 103-116). 74.

Hiroyoshi, N., Miki, H., Tsunekawa, M., & Hirajima, T. (2000). A model for ferrous promoted chalcopyrite leaching . En Hydrometallurgy (págs. 31-38). 57.

Hiroyoshi, N., Miki, H., Tsunekawa, M., Hirajima, T., & Maeda, H. (2001). Enhancement of chalcpyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions. En Hydrometallurgy (págs. 185-197). 60.

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

Instituto Europeo del Cobre. (2018). Obtenido de https://copperalliance.es

Ipinza, J. (2013). Experiencias de uso de agua de mar en hidrometalurgia., (pág. 7). MEDMIN. Santiago,Chile.

Ipinza, J. (2014). Termodinámica de la lixiviación de cobre con agua de mar. (págs. 199-221). Volumen 1.

Ipinza, J., & Flaquer, J. (2014). Lixiviación de minerales de calcopirita y enargita en medio cloruro de sodio-ácido sulfúrico. Lima, Perú.

Ipinza, J., Ibañez, J., Flaquer, J., & Engdahl, O. (2015). Identificación de compuestos formados durante el pretratamiento de la calcopirita con ácido sulfúrico-cloruro de sodio. Arequipa, Perú: Convención PERUMIN.

Ipinza, J., Ibañez, J., Flaquer, J., Engdalh, O., & Sonnleitner, K. (2016). Ensayo EMELA® para evaluar el efecto del pre-tratamiento de minerales refractarios a la lixiviación ácida. Santiago, Chile. CopperClor.

Jianming Lu, D. D. (2013). Copper leaching from chalcopyrite concentrate in Cu(II)/Fe(III) chloride system . Minerals Engineering 45, pp 185-190.

Jones, D., & Peters, E. (1976). Leaching of chalcopyrite with ferric sulfate and ferric chloride. Extractive Metallurgy of Copper., 2.

Lázaro, I. (2001). Electrochemistry of the leaching of chalcopyrite. s.l: s.n.

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

Levenspiel, O. (2004). Ingeniería de las reacciones químicas (Vol. 3° ed.). Universidad del Estado de Oregon.

Linge, H. (1976). A study of chalcopyrite dissolution in acidic ferric nitrate by potentiometric titration. En Hydrometallurgy. 2 (págs. 51-64).

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 pretratamiento químico en base NaCl-H2SO4 y reposo en el proceso de lixiviación de un mineral calcopirítico de baja ley. Valparaiso: UTFSM.

Muller, E., Basson, P., & Nicol, M. (2009). Chloride heap leaching Patente nº US20090173188 A1.

Muñoz, P., Miller, J. D., & Wadsworth, M. E. (1979). Reaction mechanism for the acid ferric sulfate leaching of chalcopyrite. Metallurgical Transactions B, 10(2), 149-158.

Nicol, M., Miki, H., & Velásquez-Yévenes, L. (2010a). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions Part I: The effect of solution potential. Hydrometallurgy 103, 108-113.

Nicol, M., Miki, H., & Velásquez-Yévenes, L. (2010b). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: Part 2: Effect of various parameters on the rate. Hydrometallurgy 103, 80-85.

Nicol, M., Miki, H., & Velásquez-Yévenes, L. (2010c). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: Part 3: Mechanisms. Hydrometallurgy 103, 86-95.

Outokumpu. (2005). HydroCopper - a new technology producing copper directly. Hydrometallurgy, 61-65.

Peters, J. D. (1976). Electrochemical experiments with chalcopyrite electrodes in aqueous solutions up to 200 OC. High temperature high pressure electrochemistry in aqueous solutions, pp 443-458.

Quispe, N. (2014). Estudio electroquímico preliminar del mecanismo cinético de la Lixiviación de la calcopirita en medio ácido sulfúrico-cloruro de sodio. Tesis (Ing. Civil Metalúrgica). UTFSM, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Valparaiso, Chile.

Reyes, B. (2011). Proceso CHAPI-LIX. Alternativa para la lixiviación de sulfuros secundarios de cobre con sal en medio ácido., (pág. 21). Perú.

Ruiz, M., Montes, K., & Padilla, R. (2011). Chalcopyrite leaching in sulfate-chloride media at ambient pressure. Hydrometallurgy 109, pp. 37-42.

Sonnleitner, F. (2017). Acondicionamiento salino de sulfuros, óxidos y mixtos, para optimizar extracción de cobre. Tesis (Ing.Civil Metalúrgica). UTFSM , Departamento de Ingeniería Metalurgía y Materiales, Santiago, Chile.

Soto, R. (2018). Lixiviación de sulfuros de cobre de baja ley pretratados con NaCl - H_2SO_4 junto con $NaNO_3$ o $Fe(NO_3)_3$, en medio sulfato cloruro. Tesis (Ing.Civil.Metalúrgica). UTFSM, Departamento de Ingeniería Metalurgía y Materiales, Valparaiso,Chile.

Stott, M., Watling, H., Franzmann, P., & Sutton, D. (2000). The role of iron-hydroxy precipitates in the passivation of chalcopyrite during bioleaching. En Minerals Engineering (págs. 1117-1127). 13(10).

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

Torrejon, F. (2017). Pretratamiento con NaCl-H_2SO_4 y lixiviación de un concentrado de cobre en medio cloruro sulfato. Tesis(Ing.Civil Metalúrgica). UTFSM, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Valparaiso, Chile.

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

Velásquez, L. (2016). CopperClor, II Encuentro en uso de agua de mar y soluciones cloruradas en la metalurgia del cobre. Lixiviación clorurada de Minerales de cobre. ¿Qué es lo que realmente sucede?. Santiago, Chile.

Velásquez, P. (2015). Determinación de la degradación de la fase orgánica de plantas de extracción por solventes de cobre a través de cromatografía por capa fina mediante el software "TLC Analyser". Valparaiso: Pontificia Universidad Católica de Valparaiso.

Velásquez-Yévenes, L., Torres, D., & Toro, N. (2018). Leaching of chalcopyrite ore agglomerated with high chloride concentration and high curing periods. Santiago, Chile: Hydrometallurgy 181, 215-220.

Wang, S. (2005). Copperleaching from chalcopyrite concentrates. JOM, 57(7), pp. 48-51.

Zumelzu, S. (2017). Utilización de sales oxidantes como pretratamiento de un mineral aurífero para su posterior lixiviación. Tesis (Ing.Civil Metalúrgica). UTFSM, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Valparaiso, Chile.

ANEXOS

Anexo A. Protocolos propiedades físico – químicas

Anexo A1. Determinación cobre y hierro soluble

1. Pesar entre 1,0000 y 1,0030 g de muestra en balanza analítica, previa homogenización de la muestra. (duplicado)
2. Traspasar la porción de muestra pesada a un matraz Erlenmeyer, diferenciando la original con el duplicado.
3. Al matraz Erlenmeyer que contiene la muestra adicionar con una pipeta 50 mL de ácido sulfúrico al 20%.
4. Agitar por 80 minutos en agitador magnético a 150 rpm. Aproximadamente
5. Al finalizar el tiempo, filtrar con papel filtro rápido, whatman N°1 o su equivalente y depositar en un matraz de aforo de 100 ml.
6. Completar el aforo con agua desionizada y homogeneizar.
7. Llevar los matraces aforados a sala de Absorción atómica.
8. Cálculo de contenido de cobre, se realiza utilizando la Ecuación

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

Donde:

X = Especie a determinar: Cu u otros.
L = Lectura de la especie (mg/L)
V = Volumen de aforo de la muestra (L)
M = Masa de muestra analizada (g)
D = Dilución (si la hubiera)

Anexo A2. Determinación cobre y hierro total (4 ácidos)

1. Pesar al 0,1 mg. 1 gramo de muestra en vaso de teflón con tapa del mismo material
2. Adicionar 10 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3) y agitar.
3. Adicionar con probeta de plástico 5 mL de ácido fluorhídrico concentrado (HF) y dejar en reposo por 15 minutos, tapado.
4. Calentar, tapado hasta desprendimiento de gases nitrosos por 30 minutos.
5. Enfriar
6. Adicionar 5 mL de ácido perclórico ($HClO_4$), calentar hasta estado sirupo (gelatinoso) y comienzo de sequedad. NO LLEVAR A SEQUEDAD.
7. Enfriar.

8. Adicionar 20 mL ácido clorhídrico concentrado (HCl) y 10 mL de agua desionizada. Llevar a ebullición, tapado.
9. Transferir la solución a un matraz aforado de 100 mL, lavando levemente con agua desionizada.
10. Agregar 5 mL de ácido clorhídrico concentrado (HCl) al vaso de teflón, la cantidad de agua desionizada y llevar a la ebullición. Transferir al matraz aforado de 100mL.
11. Lavar cuidadosamente el vaso con agua desionizada (transferir cuantitativamente)
12. Enfriar y llevar a aforo con agua desionizada.

Anexo A3. Densidad aparente

1. Masar una probeta de 250 o 500 ml.
2. Colocar mineral hasta ¾ del volumen de la probeta procurando que en el extremo superior quede un ángulo de 45°.
3. Golpear la probeta con fuerza en la mesa de trabajo, esto para reordenar las partículas de mineral dentro de la probeta.
4. Medir el volumen que ocupa el mineral (volumen total).
5. Masar la probeta junto con el mineral.
6. La densidad aparente se obtiene de acuerdo a la ecuación.

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

Anexo A4. Densidad absoluta

1. Pesar picnómetro limpio y seco.
2. Llenar el picnómetro con mineral hasta un tercio de su volumen y pesar.
3. Agregar agua al picnómetro junto con el mineral hasta completar su volumen, procurando que no queden gotas adheridas al mineral. Pesar.
4. Lavar y secar el picnómetro.
5. Agregar agua al picnómetro hasta completar su volumen y pesar.
6. La densidad absoluta se obtiene de acuerdo a la ecuación.

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

Con: A = Masa del picnómetro limpio y seco
B = Masa del picnómetro con agua
C = Masa del picnómetro con el mineral

D = Masa del picnómetro con mineral y agua

Anexo A5. Humedad natural

1. Pesar 100 g de mineral (realizar duplicado).
2. Secar el mineral en una estufa, durante 2 horas a 105°C.
3. Sacar y colocar en desecador durante 1 hora para dejar enfriar, luego pesar.
4. La humedad natural se obtiene de acuerdo con la ecuación.

$$H = \frac{M_N - M_S}{M_S} \cdot 100$$

Con: M_N = Masa mineral natural
M_S = Masa mineral seco

Anexo A6. Humedad impregnación

1. Pesar 10 g de mineral y sumergirla en agua por más de cinco horas (1:3)
2. Luego realizar filtrado de la muestra mineral y pesar la masa sólida.
3. Secar a 40°C por 24 horas y pesar la muestra mineral.
4. La humedad de impregnación se obtiene de acuerdo con la ecuación.

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

Con: M_{imp} = Masa mineral impregnado
M_N = Masa mineral natural

Anexo A7. Consumo estándar de ácido

1. Pesar con precisión mínima de 1 [mg] aproximadamente 5 [g] de muestra y transferir a un matraz Erlenmeyer de 250[mL].
2. Adicionar 25[mL] de solución de H_2SO_4 0,1N, calentar y ebullir por 1 minuto, luego agitar por 30 minutos en agitador magnético, sin temperatura.
3. Filtrar utilizando papel filtro de porosidad media, recibir el filtrado en un vaso de precipitado de 250[mL] y lavar con pequeñas porciones de agua destilada (no más de 10[mL]).
4. Titulación de la solución remanente: Agregar algunas gotas de solución de fenolftaleína al 1% y valorar el exceso de ácido sulfúrico con solución estandarizada de NaOH 0,1N.

Calcular el consumo de ácido, de acuerdo con la fórmula:

$$\frac{kg\ \mathrm{H2SO4\ consumidos}}{ton\ mineral} = \frac{(V1 * C1 - V2 * C2) * 49{,}04}{masa\ mineral[g]}$$

Donde:

V1 = Alícuota de solución de H_2SO_4 en [mL]

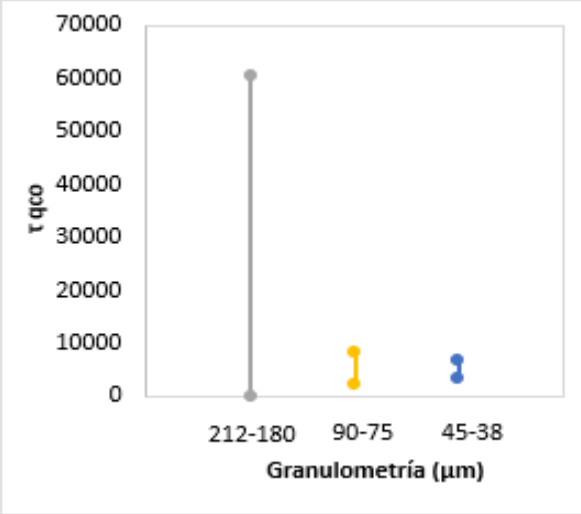
C1 = Normalidad de la solución de H_2SO_4

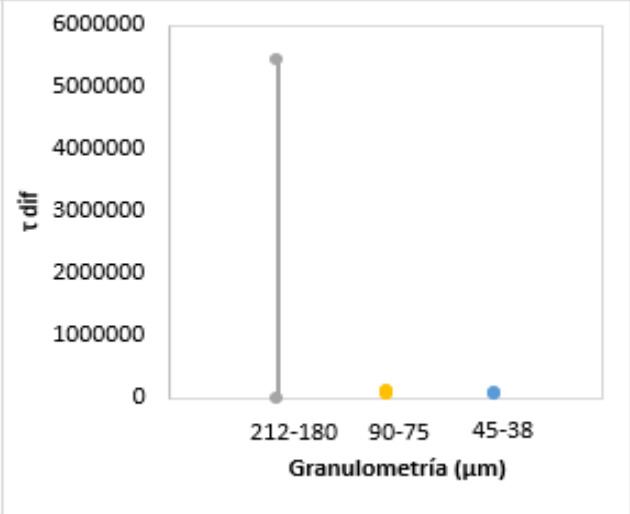
V2 = Gasto de solución estandarizada de NaOH en [mL]

C2 = Normalidad de la solución estandarizada de NaOH

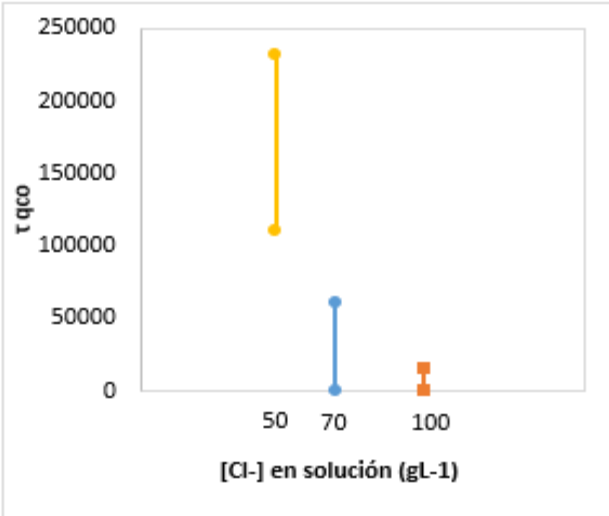
Anexo B. Análisis modelo del núcleo recesivo corregido

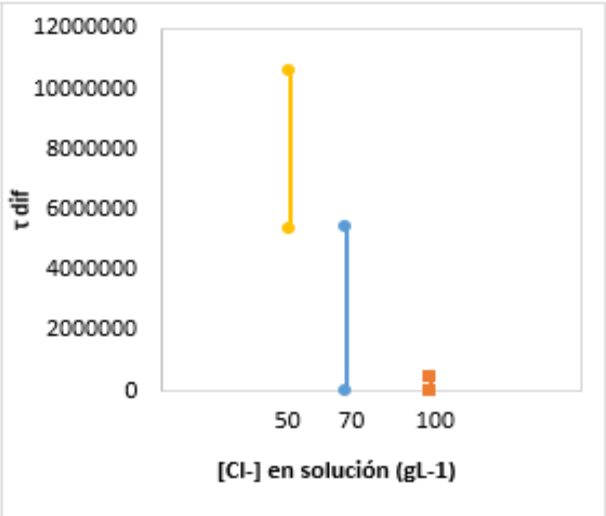
Anexo B1 Intervalo de confianza a diferentes granulometrías



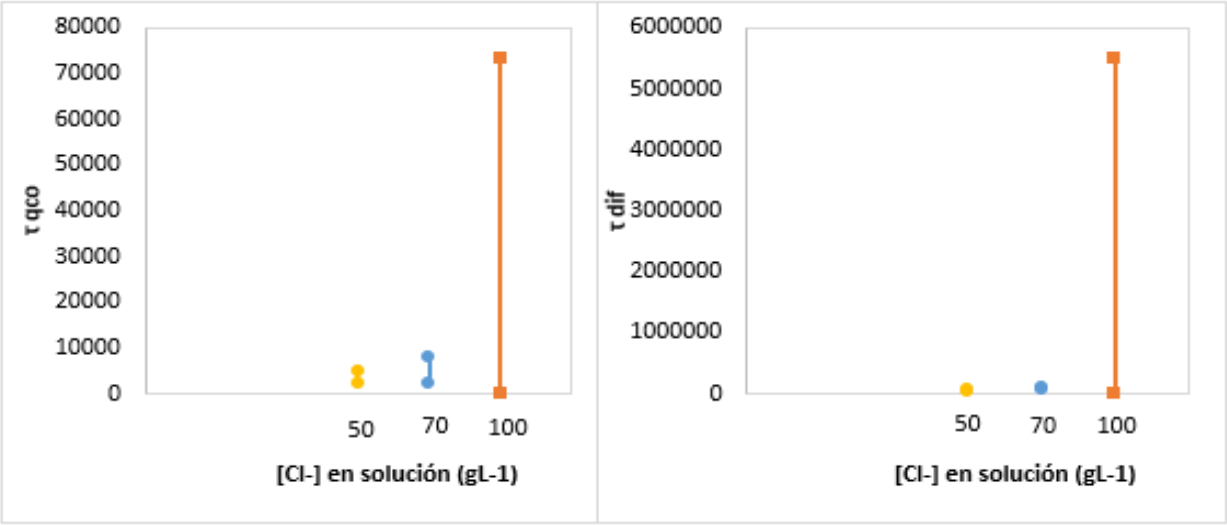


Anexo B2 Intervalo de confianza a diferentes concentraciones de cloruro (+180-212[µm])

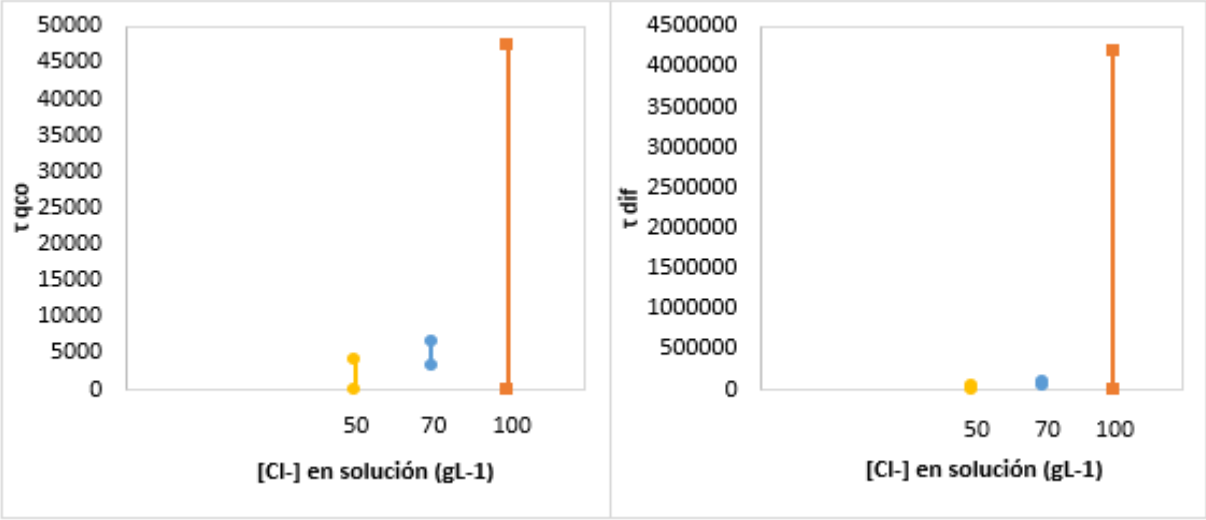




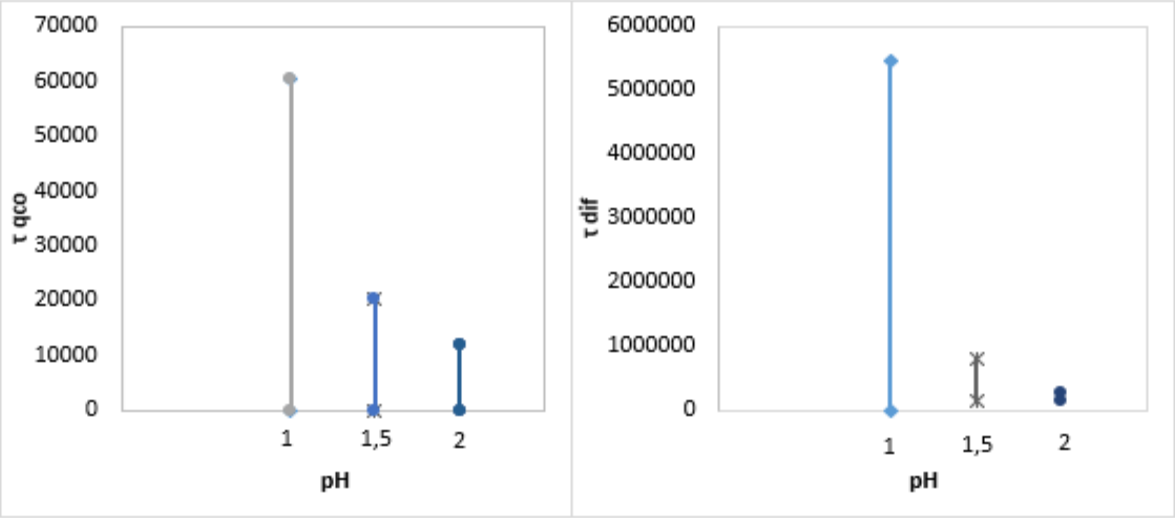
Anexo B3 Intervalo de confianza a diferentes concentraciones de cloruro (+75-90[µm])



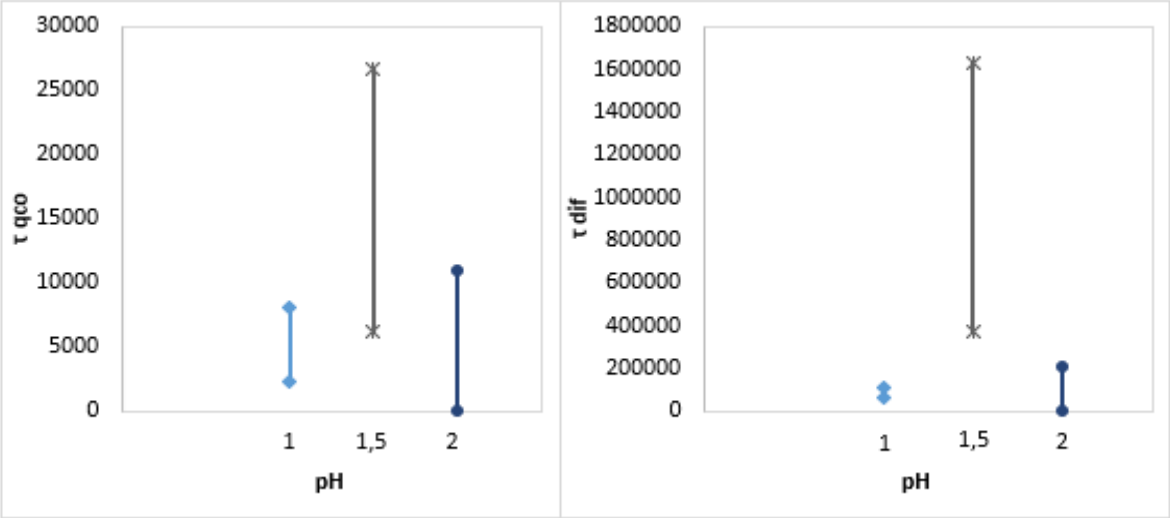
Anexo B4 Intervalo de confianza a diferentes concentraciones de cloruro (+38-45[µm])



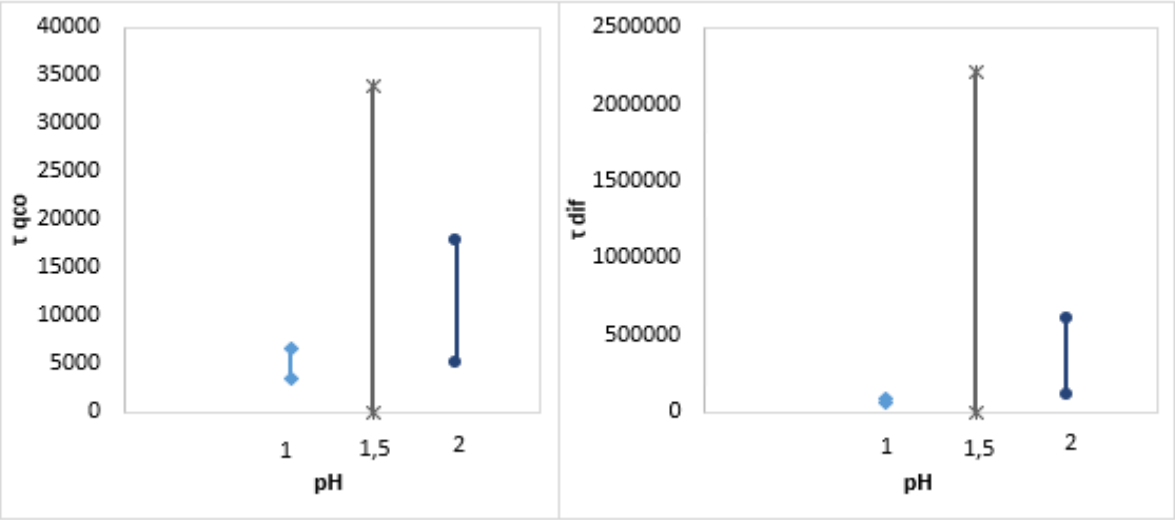
Anexo B5 Intervalo de confianza a diferentes pH (+180-212[µm])



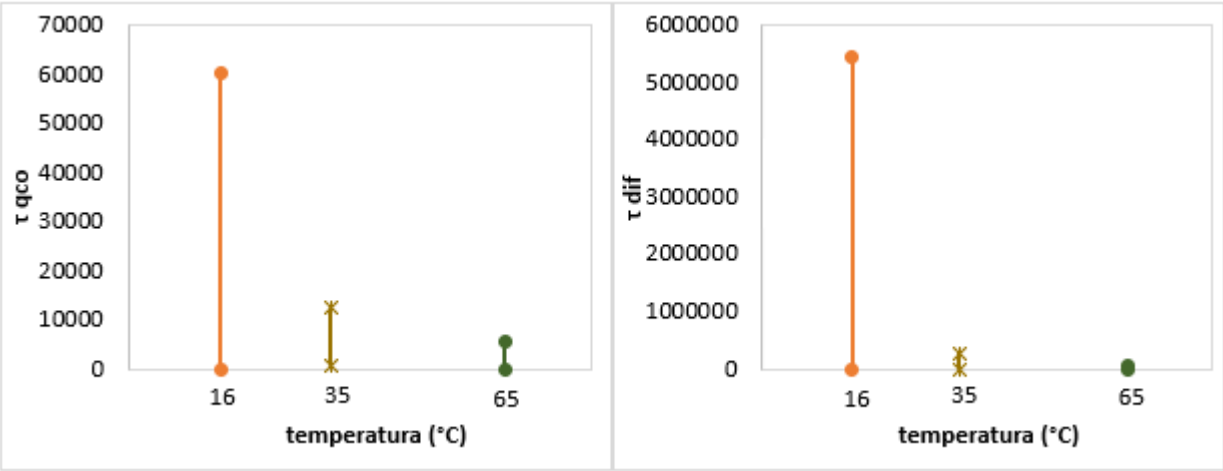
Anexo B6 Intervalo de confianza a diferentes pH (+75-90[µm])



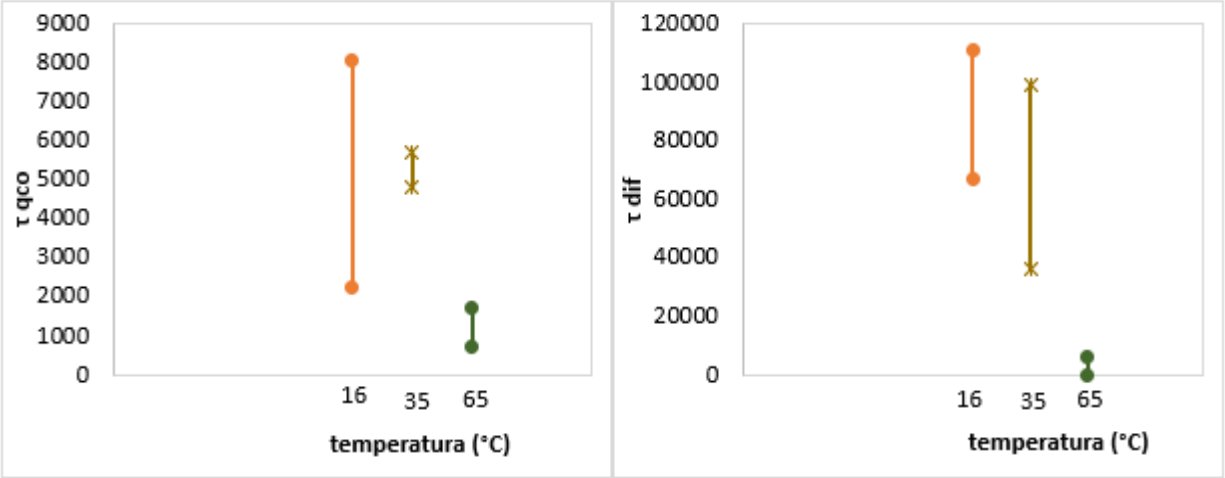
Anexo B7 Intervalo de confianza a diferentes pH (+38-45[µm])



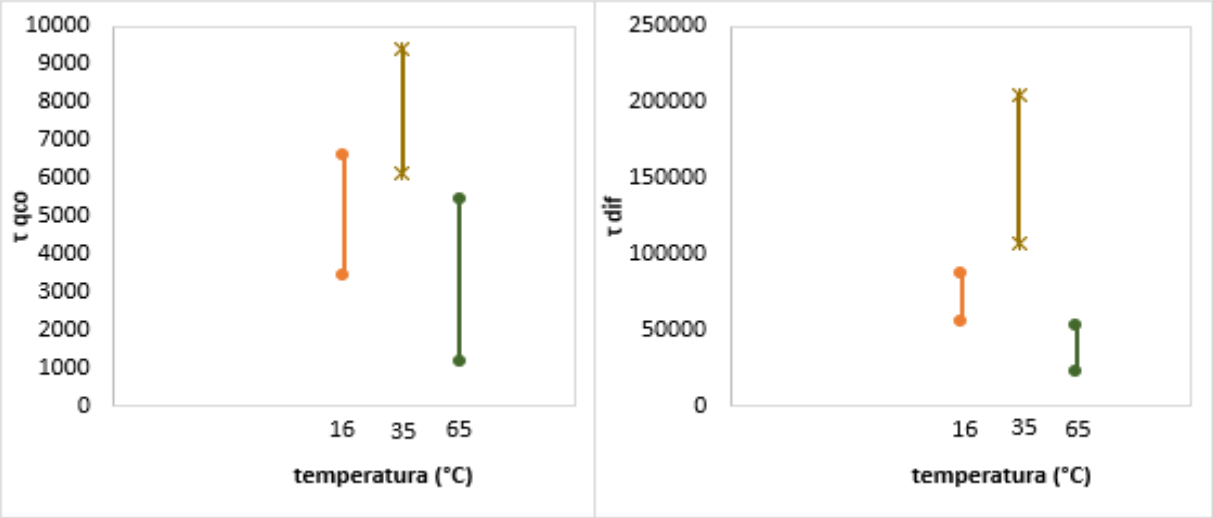
Anexo B8 Intervalo de confianza a diferentes temperaturas (+180-212[µm])



Anexo B9 Intervalo de confianza a diferentes temperaturas (+75-90[µm])



Anexo B10 Intervalo de confianza a diferentes temperaturas (+38-45[µm])



Anexo C. Análisis aproximación estadística mediante IBM SPSS Statistics

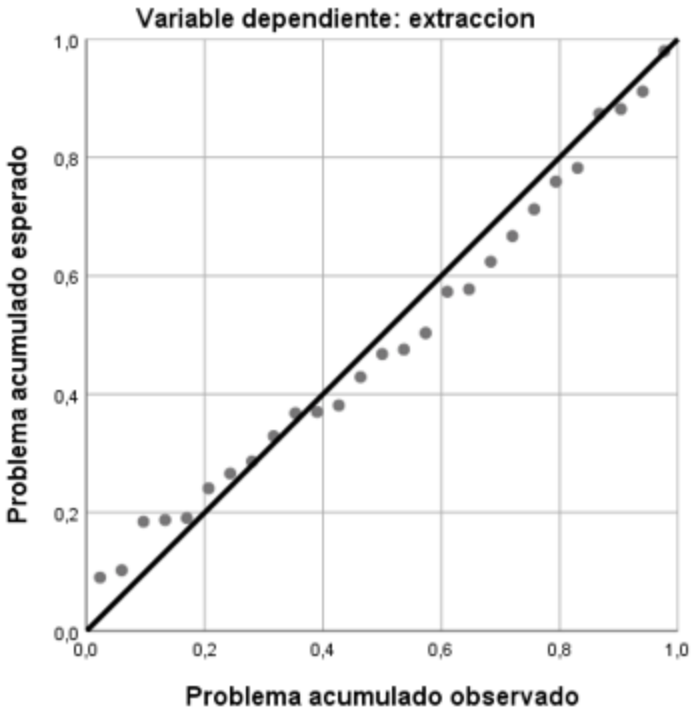
Anexo C1 Datos normalizados para diseño de primer orden

Lixiviación	granulometría1	granulometría2	granulometría3	cloruro	temperatura	pH	extracción
1	1	0	0	-2	-1	0	0
2	1	0	0	0	-1	0	1
3	1	0	0	0	-1	0	0
4	1	0	0	2	-1	0	3
5	1	0	0	0	1	0	5
6	1	0	0	0	1	0	3
7	1	0	0	0	2	0	9
8	1	0	0	0	-1	1	3
9	1	0	0	0	-1	2	5
10	0	1	0	-2	-1	0	11
11	0	1	0	0	-1	0	8
12	0	1	0	0	-1	0	6
13	0	1	0	2	-1	0	1
14	0	1	0	0	1	0	13
15	0	1	0	0	1	0	3
16	0	1	0	0	2	0	28
17	0	1	0	0	-1	1	0
18	0	1	0	0	-1	2	4
19	0	0	1	-2	-1	0	18
20	0	0	1	0	-1	0	4
21	0	0	1	0	-1	0	12
22	0	0	1	2	-1	0	7
23	0	0	1	0	1	0	4
24	0	0	1	0	1	0	7
25	0	0	1	0	2	0	10
26	0	0	1	0	-1	1	5
27	0	0	1	0	-1	2	3

Anexo C2 Datos normalizados para diseño de segundo orden

granulometría2	granulometría3	cloruro	temperatura	pH	extracción	pHpH	TempTemp	ClorClor	ClorTemp	ClorpH	pHTemp
0	0	-2	-1	0	0	0	0	3	1	1	0
0	0	0	-1	0	1	0	0	0	0	0	0
0	0	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	2	-1	0	3	0	0	6	-1	-1	0
0	0	0	1	0	5	0	0	0	0	0	0
0	0	0	1	0	3	0	0	0	0	0	0
0	0	0	2	0	9	0	6	0	0	0	-1
0	0	0	-1	1	3	1	0	0	0	0	-1
0	0	0	-1	2	5	6	0	0	0	0	-1
1	0	-2	-1	0	11	0	0	3	1	1	0
1	0	0	-1	0	8	0	0	0	0	0	0
1	0	0	-1	0	6	0	0	0	0	0	0
1	0	2	-1	0	1	0	0	6	-1	-1	0
1	0	0	1	0	13	0	0	0	0	0	0
1	0	0	1	0	3	0	0	0	0	0	0
1	0	0	2	0	28	0	6	0	0	0	-1
1	0	0	-1	1	0	1	0	0	0	0	-1
1	0	0	-1	2	4	6	0	0	0	0	-1
0	1	-2	-1	0	18	0	0	3	1	1	0
0	1	0	-1	0	4	0	0	0	0	0	0
0	1	0	-1	0	12	0	0	0	0	0	0
0	1	2	-1	0	7	0	0	6	-1	-1	0
0	1	0	1	0	4	0	0	0	0	0	0
0	1	0	1	0	7	0	0	0	0	0	0
0	1	0	2	0	10	0	6	0	0	0	-1
0	1	0	-1	1	5	1	0	0	0	0	-1
0	1	0	-1	2	3	6	0	0	0	0	-1

Anexo C3 Verificación de Normalidad



Pruebas de normalidad				
		Shapiro-Wilk		
Valores normalizados		Estadístico	gl	Sig.
extraccion gran2	0	0,881	18	0,027
	1	0,843	9	0,063
extraccion gran3	0	0,749	18	0,000
	1	0,877	9	0,146
extraccion cloruro	-2	0,979	3	0,723
	0	0,764	21	0,000
	2	0,989	3	0,795
extraccion temp	-1	0,868	18	0,017
	1	0,795	6	0,053
	2	0,798	3	0,110
extraccion pH	0	0,859	21	0,006
	1	0,981	3	0,733
	2	0,963	3	0,633
extraccion pHpH	0	0,859	21	0,006
	1	0,981	3	0,733
	6	0,963	3	0,633
extraccion TempTemp	0	0,795	6	0,053
	0	0,868	18	0,017
	6	0,798	3	0,110
extraccion ClorClor	0	0,764	21	0,000
	3	0,979	3	0,723
	6	0,989	3	0,795
extraccion ClorTemp	-1	0,989	3	0,795
	0	0,798	3	0,110
	0	0,795	6	0,053
	0	0,904	12	0,180
	1	0,979	3	0,723
extraccion ClorpH	-1	0,989	3	0,795
	0	0,963	3	0,633
	0	0,981	3	0,733
	0	0,817	15	0,006
	1	0,979	3	0,723
extraccion pH Temp	-1	0,963	3	0,633
	-1	0,798	3	0,110
	-1	0,981	3	0,733
	0	0,795	6	0,053
	0	0,906	12	0,187

Anexo C4 Verificación de Homocedasticidad

Prueba de homogeneidad de varianzas				
Variables	Estadístico de Levene	gl1	gl2	Sig.
extracción gran2	3,020	1	25	0,095
extracción gran3	0,147	1	25	0,705
extracción cloruro	0,827	2	24	0,449
extracción temp	3,444	2	24	0,058
extracción pH	2,091	2	24	0,146
extracción pHpH	2,091	2	24	0,146
extracción TempTemp	3,444	2	24	0,058
extracción ClorClor	0,827	2	24	0,449
extracción CLorTemp	3,971	4	22	0,014
extracción ClorpH	1,345	4	22	0,285
extracción pHTemp	3,577	4	22	0,022