



UNIVERSIDAD DE TALCA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA CIVIL DE MINAS

**“EXTRACCIÓN DE COBRE Y OBTENCIÓN DE UN
PRECIPITADO DE ARSÉNICO DESDE UN
CONCENTRADO DE COBRE ENARGÍTICO EN
SOLUCIONES ÁCIDO-CLORURADAS”**

**MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE
MINAS**

FRANCISCO JAVIER BUSTOS CASANOVA

PROFESOR GUÍA

DRA. LILIAN VELÁSQUEZ YÉVENES

MIEMBROS DE LA COMISIÓN

KENJI NAITO CHIANG

MSc(c). FRANCISCO JAVIER RIVAS SALDAÑA

CURICÓ, CHILE

2019

CONSTANCIA

La Dirección del Sistema de Bibliotecas a través de su encargado Biblioteca Campus Curicó certifica que el autor del siguiente trabajo de titulación ha firmado su autorización para la reproducción en forma total o parcial e ilimitada del mismo.



Two circular official stamps and handwritten signatures in blue ink. The left stamp is from the 'DIRECCIÓN SISTEMA DE BIBLIOTECAS' of the 'UNIVERSIDAD DE TALCA'. The right stamp is from the 'SISTEMA DE BIBLIOTECAS CAMPUS CURICO' of the 'UNIVERSIDAD DE TALCA'.

Curicó, 2022

Resumen

Para continuar liderando la producción mundial de cobre, Chile debe enfrentar diversos desafíos entre ellos se encuentra la escasez del recurso hídrico, las fluctuaciones del precio del cobre, la disminución de las leyes y la aparición de menas complejas con altas cantidades de impurezas como arsénico. Los minerales sulfurados de cobre con contenido de arsénico generalmente son procesados por vías de flotación seguidos por pirometalurgia. Para seguir produciendo se debe encontrar alternativas de procesamiento, es así como los procesos hidrometalúrgicos parecen ser atractivos.

Esta investigación presenta un estudio donde un concentrado de cobre con altos contenidos de arsénico fue lixiviado en diferentes concentraciones de ácido y iones cloruro por un periodo de dos semanas. Las lixiviaciones fueron realizadas en reactores agitados mecánicos y reactores termo calefaccionado a 35 y 50°C. El objetivo de estas lixiviaciones fue encontrar las condiciones óptimas de extracción de cobre y arsénico para luego precipitar la mayor cantidad de arsénico. Las mejores extracciones de cobre se lograron en el agitador termo calefaccionado a 50°C, usando 50 g/L de Cl^- , 0.5 M de H^+ , logrando un 72,98% y 0.621 g/L de arsénico, otro resultado favorable fue cuando se usó 100 g/L de Cl^- , 0.5 M de H^+ , logrando extraer 69,06%, esta última condición fue la que logró una mejor recuperación de arsénico de 0.711 g/L.

En la precipitación de arsénico se trabajó a pH cercano a 2 y temperatura cercana a los 84°C, agregando óxido de hierro y oxígeno, se logró obtener una recuperación equivalente al 57.8%, dando cuenta que aún queda arsénico por precipitar en la solución.

Abstract

In order to continue leading the world production of copper, Chile must face several challenges, among them is the scarcity of the water resource, the fluctuations in the price of copper, the decrease in copper grades and the appearance of complex ores with high amounts of impurities such as arsenic. Copper sulphide arsenic-containing ores are generally processed by flotation followed by pyrometallurgy. In order to continue producing, processing alternatives must be found, that is how hydrometallurgical processes appear to be attractive.

This research presents a study of copper concentrate with high arsenic contents was leached in different concentrations of acid and chloride ions for a period of two weeks. The leaching was carried out in mechanical stirred reactors and thermo heated reactors at 35 and 50 ° C. The objective of the leaching test-works was to find the optimal conditions of copper and arsenic extraction followed by the precipitation of arsenic. The best copper extractions were achieved in the thermo heated stirrer at 50 ° C, using 50 g/L of Cl⁻, 0.5 M of H⁺, achieving around 73% and 0.62 g/L of arsenic, another favorable result was when 100 g/L of Cl⁻, 0.5 M of H⁺, was used, managing to extract 70%, this last condition was the one that achieved a better arsenic recovery of 0.711 g / L.

The arsenic precipitation was carried out a pH around 2 at 84° C, adding iron oxide and oxygen. According this condition near of 58% of arsenic was precipitated; the rest was still in the solution.

Keywords: Enargite concentrate, hydrometallurgical processes, chloride ions, agitated reactors, arsenic precipitation.

Agradecimientos

Agradecer especialmente a mis padres, pilar fundamental en mi vida, quienes me brindan su apoyo día a día y quienes siempre se esforzaron para que no me faltara nada, ellos son mi motivación para culminar esta etapa de mi vida.

A la Dra. Lilian Velásquez, por la oportunidad de trabajar con ella y por su gran entrega de conocimientos tanto prácticos como teóricos, fundamentales para iniciar y finalizar esta memoria.

A Cristina Cereceda, por su buena disposición y paciencia en estos meses de trabajo, en el laboratorio de la facultad de Ingeniería civil de Minas, de la Universidad de Talca.

Agradecer al Instituto de Química de la Universidad de Talca, especialmente al Dr. Jorge Tapia, a don Diógenes Hernández, por su buena disposición al momento de solicitar instrumentos y ayuda en el laboratorio.

A Diana Correa, por su inmensa ayuda y conocimientos transmitidos en el laboratorio de hidrometalurgia.

A mi novia y amigos, por la paciencia y sus palabras de aliento cada vez que se presentaban problemas, su motivación incondicional, agradecer especialmente a Cristian Ortega, Jorge Santos y Pablo Pereira.

A la facultad de Ingeniería de la Universidad de Talca, especialmente a la escuela de Ingeniería Civil de Minas.

Índice

1	Introducción	11
1.1	Objetivo general.....	13
1.2	Objetivos específicos	13
1.3	Alcances	13
2	Revisión bibliográfica	15
2.1	Actualidad en la minería	15
2.2	Arsénico	18
2.2.1	Efectos del arsénico en la salud	19
2.2.2	Efectos ambientales del arsénico.....	20
2.3	Minerales sulfurados de cobre	21
2.3.1	Minerales sulfurados y sulfosales más comunes en la naturaleza	22
2.3.2	Enargita	22
2.3.3	Cristalografía	23
2.3.4	Química de la enargita	23
2.3.5	Génesis y localización.....	24
2.4	Hidrometalurgia	24
2.4.1	Sistemas de lixiviación.....	25
2.4.2	Lixiviación por agitación	27
2.4.3	Extracción por solventes, SX	29
2.5	Modelos Cinéticos	30
2.6	Lixiviación de enargita	37
2.7	Estabilidad de minerales de enargita.....	38
2.8	Lixiviación en medios clorurados	41
2.8.1	Antecedentes de Lixiviación en medio clorurado	43
2.8.2	Lixiviación de enargita en medio cloruro	44
2.9	Lixiviación de concentrados de cobre con alto contenido de arsénico	46

2.10	Presencia y estabilización del arsénico	47
3	Procedimiento experimental.....	51
3.1	Descripción de materiales y reactivos	51
3.1.1	Cloruro de sodio	51
3.1.2	Ácido sulfúrico	51
3.1.3	Hidróxido de sodio.	51
3.1.4	Aldoxima LIX 860-NIC.	51
3.1.5	Cetoxima LIX 84-IC.....	51
3.1.6	Óxido de hierro (III)	52
3.2	Equipos utilizados.....	52
3.2.1	Agitadores mecánicos	52
3.2.2	Medidor de pH	53
3.2.3	Medidor de potencial.....	53
3.2.4	Bomba de vacío	54
3.2.5	Agitadores magnéticos.....	54
3.2.6	Agitador termo calefaccionado	55
3.3	Concentrado de cobre con alto contenido de arsénico.....	56
3.3.1	Análisis químico del concentrado	56
3.3.2	Analisis mineralógico del concentrado	57
3.4	Trabajo experimental	58
3.4.1	Preparacion de soluciones lixiviantes en pruebas preliminares	58
3.4.2	Preparación de soluciones lixiviantes para Agitador termo calefaccionado	58
3.4.3	Pruebas preliminares de lixiviación.....	59
3.4.4	Pruebas en Agitador termo calefaccionado.....	61
3.4.5	Toma de muestras.....	63
3.4.6	Procedimiento para la extracción por solvente	65
3.4.7	Precipitación de arsénico	66
4	Resultados y discusiones.....	67
4.1	Resultados pruebas de lixiviación.....	67

4.1.1	Lixiviación en agitadores mecánicos con variación en la concentración de cloruro a 35°C con 2 semanas de lixiviación.....	67
4.1.2	Efecto del potencial de lixiviación en la extracción de cobre en pruebas preliminares	70
4.1.3	Efecto del pH en la extracción de cobre en pruebas preliminares	71
4.2	Resultados en agitador termo calefaccionado con variación en la concentración de cloruro a 35°C, con 2 semanas de lixiviación	72
4.2.1	Efecto del potencial de lixiviación en la extracción de cobre a 35°C, con 2 semanas de lixiviación.....	74
4.2.2	Efecto del pH en la extracción de cobre a 35°C, con 2 semanas de lixiviación.....	75
4.3	Resultados en agitador termo calefaccionado, con variación en la concentración de cloruro a 50°C, con 2 semanas de lixiviación	76
4.4	Efecto del potencial de lixiviación en la extracción de cobre a 50°C, con 2 semanas de lixiviación	78
4.4.1	Efecto del pH en la extracción de cobre a 50°C, con 2 semanas de lixiviación.....	79
4.5	Comparación en la extracción de cobre en agitadores mecánicos v/s agitador termo calefaccionado	79
4.6	Comparación del potencial de oxidación en pruebas de lixiviación en agitadores mecánicos vs agitador termo calefaccionado	80
4.7	Comparación del efecto del cloruro en pruebas de lixiviación a 35°C, en agitadores mecánicos, 2 semanas de lixiviación.....	81
4.8	Comparación del efecto de la temperatura.....	82
4.9	Resultados en la precipitación de arsénico	84
5	Conclusiones	86
6	Recomendaciones.....	88
7	Referencias	89

Índice de figuras

Figura 2.1: Principales consumidores de cobre refinado (COCHILCO, 2019).....	15
Figura 2.2: Principales productores de refinado (COCHILCO, 2019).....	16
Figura 2.3: Riñón con padecimiento de cáncer, por una exposición al arsénico.....	20
Figura 2.4: Persona, con los primeros síntomas de una exposición al arsénico.....	20
Figura 2.5: Esquema típico de un yacimiento porfídico de cobre (Velásquez, 2019).....	21
Figura 2.6: Estructura cristalina de la enargita (Ortiz, 2016).....	23
Figura 2.7: Diagrama de recirculación en la extracción de cobre.....	30
Figura 2.8: Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar (Conesa, 2002).....	31
Figura 2.9: Control de la etapa de difusión en la capa de cenizas para SCM. (Conesa, 2002).....	32
Figura 2.10: Representación de una partícula reactivo cuando la reacción química es la etapa controlante (Conesa,2002).....	34
Figura 2.11: Diagrama de Eh – pH para el sistema de cobre / agua con 1 M.....	39
Figura 2.12: Diagrama Eh-pH para el sistema arsénico/agua con 1M de especies disueltas a 25°C y presión 1bar (Kantar, 2002).....	40
Figura 2.13: Diagrama de Eh – pH para el sistema de azufre / agua con 1 M.....	41
Figura 3.1: Agitadores mecánicos en funcionamiento.....	52
Figura 3.2: Medidor de pH.....	53
Figura 3.3: Medidor de potencial de oxidación.....	54
Figura 3.4: Bomba de vacío.....	54
Figura 3.5: Agitador magnético en funcionamiento.....	55
Figura 3.6: Agitador termo calefaccionado en funcionamiento.....	55
Figura 3.7: Concentrado de cobre enargítico.....	56
Figura 3.8: Esquema demostrativo de una lixiviación en agitadores mecánicos Fuente: Elaboración propia.....	61
Figura 3.9: Proceso de filtrado de muestras.....	64
Figura 3.10: Vasos de muestras 20 mL.....	64
Figura 4.1: Extracción de cobre en agitadores mecánicos, usando 50 y 100 g/L de Cl, con 0.2 M de H ⁺ , a 35°C, 2 semanas de lixiviación.....	67
Figura 4.2: Extracción de cobre en agitadores mecánicos, usando 50 y 100 g/L de Cl, con 0.5 M de H ⁺ , a 35°C, 2 semanas de lixiviación.....	68
Figura 4.3: Extracción de cobre en agitadores mecánicos, usando 50 y 100 g/L de Cl, con 0,2 y 0.5 M de H ⁺ , a 35°C, 2 semanas de lixiviación.....	69

Figura 4.4: Extracción de cobre en agitadores mecánicos, usando 50 y 100 g/L de Ct, con 0.2 M de H ⁺ , a 35°C, 2 semanas de lixiviación vs potencial Eh	70
Figura 4.5: Extracción de cobre en agitadores mecánicos, usando 50 y 100 g/L de Ct, con 0.5 M de H ⁺ , a 35°C, 2 semanas de lixiviación vs potencial Eh.	71
Figura 4.7: PLS, 2 semanas de lixiviación, izquierda; 50 g/L Ct con 0.2 M H ⁺ , derecha; 100 g/L Ct 0.5 M H ⁺	72
Figura 4.6: PLS, 2 semanas de lixiviación, izquierda; 50 g/L Ct con 0.5 M H ⁺ , derecha; 100 g/L Ct 0.5 M H ⁺	72
Figura 4.8: Extracción de cobre en Agitador termo calefaccionado, a 35°C, dos semanas de lixiviación.....	74
Figura 4.9: Potencial de oxidación en pruebas en agitador termo calefaccionado a 35°C, 2 semanas de lixiviación.....	75
Figura 4.10: pH en pruebas en agitador termo calefaccionado a 35°C, 2 semanas de lixiviación. .	76
Figura 4.11: Extracción de cobre en Agitador termo calefaccionado, a 50°C, dos semanas de lixiviación.....	77
Figura 4.12: Potencial de oxidación en pruebas en agitador termo calefaccionado a 50°C, 2 semanas de lixiviación.....	78
Figura 4.13: pH en pruebas en agitador termo calefaccionado a 50°C, 2 semanas de lixiviación. .	79
Figura 4.14: Extracción de cobre en agitadores mecánicos v/s agitador termo calefaccionado, usando 50 g/L de Ct, con 0.5 M de H ⁺ , a 35°C, 2 semanas de lixiviación.....	80
Figura 4.15: Potencial de oxidación en agitadores mecánicos vs agitador termo calefaccionado, usando 50 g/L de Ct, con 0.5 M de H ⁺ , a 35°C, 2 semanas de lixiviación.....	81
Figura 4.16: Extracción de cobre en agitadores mecánicos, usando 0, 50 y 100 g/L de Ct, con 0,2 M de H ⁺ , a 35°C, 2 semanas de lixiviación.....	82
Figura 4.17: Efecto de la temperatura sobre la cinética de disolución de Cu a 50 g/L de Ct, con 0.5 M de H ⁺	83
Figura 4.18: Gráfico de Arrhenius para la disolución de cobre desde concentrado de enargita, entre 16 y 50°C, a 50 g/L de Ct, con 0.5 M de H ⁺	84
Figura 4.19: Arsénico presente en solución antes y después de precipitar.....	85

Índice de tablas

Tabla 2.1: Producción y participación de Chile en la industria del cobre 2018 _____	18
Tabla 2.2: Composición química de los minerales sulfurados y sulfosales de cobre más comunes (Barthelmy, 2015). _____	22
Tabla 2.3: Resumen de diferentes técnicas de lixiviación de minerales (Domic, 2001) _____	26
Tabla 2.4: Ventajas y desventajas de la lixiviación por agitación en comparación con otras técnicas (Universidad de Atacama, 2015) _____	28
Tabla 2.5: Minerales típicos con presencia de arsénico (Valenzuela, 2000). _____	47
Tabla 2.6: Procesos para remoción de arsénico (Twidwell et al., 1999). _____	49
Tabla 3.1: Composición química del concentrado de cobre (%) _____	56
Tabla 3.2: Composición mineralógica de especies que contienen cobre. _____	57
Tabla 3.3: Niveles propuestos para pruebas en agitadores mecánicos _____	59
Tabla 3.4: Niveles propuestos para el primer grupo de pruebas en el agitador termo calefaccionado _____	61
Tabla 3.5: Niveles propuestos para el segundo grupo de pruebas en el agitador termo calefaccionado _____	62
Tabla 3.6: Niveles propuestos para pruebas finales de lixiviación _____	63
Tabla 4.1: Constantes cinéticas en función de la temperatura para el concentrado _____	83

1 Introducción

En la minería actualmente la mayor parte de los concentrados de cobre son procesados mediante la vía pirometalúrgica, dado que, están compuestos por minerales sulfurados, los que son refractarios. En los procesos involucrados de tostación, fusión y conversión, se generan gases que una parte de ellos son tratados, pero, otros emitidos al ambiente. Como consecuencia, se genera un daño no menor al medio ambiente, principalmente por la presencia de elementos tóxicos volátiles y dañinos para la salud y el organismo de las personas, por ejemplo, el arsénico, un elemento altamente peligroso y cancerígeno para el ser humano (Baxter et al ., 2010).

Chile posee una de las mayores reservas de cobre en el mundo formado por distintos minerales oxidados y sulfurados. Entre estos últimos se encuentran la calcopirita, covelina, bornita, enargita, entre otros. La enargita (Cu_3AsS_4), con aproximadamente 48,4% de Cu, 19% de As y 32,6% de S, se encuentra asociada principalmente a depósitos de tipo epitermal de alta sulfurización, y también ligada a depósitos más profundos del tipo pórfido (Sillitoe, 2010).

Debido a que la enargita es fundida, los polvos de fundición tienen contenidos de arsénico a la forma de trióxido de arsénico (As_2O_3) y pentóxido de arsénico (As_2O_5), que son considerados por la legislación chilena como sustancias tóxicas agudas (Torres, 2006). El principal comprador de concentrados de cobre es China, y actualmente no permite concentrados con contenido mayores a 0,3 % de arsénico en su composición. Si un concentrado de cobre posee un nivel de arsénico demasiado alto, los concentrados son penalizados, bajando su valor. Actualmente, no existe una tecnología a nivel industrial que permita tratar concentrados de cobre donde la enargita sea la mena principal sin que esto provoque un impacto medio ambiental, exceptuando lo que sucede en Ministro Hales, en la cual se tratan a altas temperaturas concentrados de cobre que contiene impurezas (arsénico y antimonio), el proceso lleva el material de 25 hasta 680 °C en promedio, para

producir una eliminación de estos materiales hacia los gases, los cuales son capturados y procesados en una planta, de esta forma, poder producir un residuo que después se confina de acuerdo a la normativa ambiental chilena. El principal beneficio es que es una tecnología sustentable y muy amigable con el medio ambiente (Consejominero, 2018)

Inevitablemente, por la vía tradicional de la fusión y conversión se tratan concentrados que tienen arsénico, el que es capturado de manera medianamente eficiente, primero se desarsenifica con una tostación parcial luego, esos concentrados son fundidos y son lixiviados (Baxter et al., 2010). Por estas implicaciones, hoy en día se buscan tecnologías nuevas con el fin de tratar minerales con alto contenido de arsénico por otra vía, como la hidrometalurgia. Como la hidrometalurgia es muy selectiva en los compuestos que se forman como subproducto, se tiene un control muy adecuado en el tipo de compuesto que se va a formar, se podría fijar el arsénico de una manera en el cual no impacte el medio ambiente.

Este estudio tiene como objetivo principal desarrollar una investigación teórica y experimental de la disolución de cobre desde un concentrado con contenido de arsénico y posterior precipitación de arsénico. El estudio incluye un estudio termodinámico y cinético, bajo diferentes condiciones de temperatura, concentración de lixiviantes entre otras, para un concentrado complejo proveniente del norte de Chile.

1.1 Objetivo general

- ❖ Desarrollar un estudio teórico-experimental de la lixiviación de un concentrado enérgico de cobre, para la recuperación de cobre y arsénico bajo distintas condiciones de temperatura y de concentración de iones férricos y cloruros.

1.2 Objetivos específicos

- Analizar termodinámicamente el sistema Cu-H₂O-As-S.
- Construir matriz de experimentación con diferentes parámetros de condiciones.
- Llevar a cabo lixiviaciones de un concentrado enérgico en agitadores mecánicos y agitador termo calefaccionado.
- Realizar estudio de las opciones de poder precipitar As a un óxido de hierro.
- Evaluar la factibilidad termodinámica de la recuperación de arsénico mediante precipitación con hierro.
- Caracterizar los productos obtenidos, determinando el contenido de cobre y arsénico en la solución.

1.3 Alcances

Los alcances de la presente investigación pueden ser resumidos como sigue:

- Las pruebas de lixiviación se realizarán a escala de laboratorio.
- Las muestras obtenidas serán analizadas por cobre total en solución.
- Se evaluarán los resultados de lixiviación en términos de la recuperación de cobre en solución y de la estabilización de arsénico mediante la precipitación con hierro.

- Este estudio se realizará en el laboratorio de procesamiento de minerales, perteneciente a la escuela de Ingeniería civil de Minas de la Universidad de Talca.
- Se considera como limitante la disposición de los equipos de laboratorio necesarios en este estudio, como también, el análisis y caracterización de las muestras obtenidas.

2 Revisión bibliográfica

2.1 Actualidad en la minería

Es importante señalar que, para el primer trimestre del 2019, China, Estados Unidos y Europa, tres de los principales consumidores de cobre, iniciaron el año con un claro deterioro en la industria manufacturera, sector que es ampliamente relacionado con la demanda del metal, no obstante, en abril el mayor consumidor China, su demanda de cobre en el mercado mostró signos de recuperación (históricamente abril es el inicio de trimestre más fuerte para la demanda de metales industriales).

Basándose en el último reporte de World Bureau Metal Statistics (WBMS), la producción mundial de cobre mina registró una baja acumulada a febrero de 2019 de 0,6%, en comparación a igual periodo del año 2018, debido a una menor producción en Chile, China y Kazajistán por 142 mil TM. Por el contrario, las mayores alzas se produjeron en República del Congo, Estados Unidos y Australia. En la Figura 2.1 se puede apreciar de forma gráfica, la participación mundial en cuanto al consumo de cobre refinado, donde destaca en primer lugar China con casi la mitad del consumo, seguido por el continente europeo y en tercer lugar Estados Unidos.

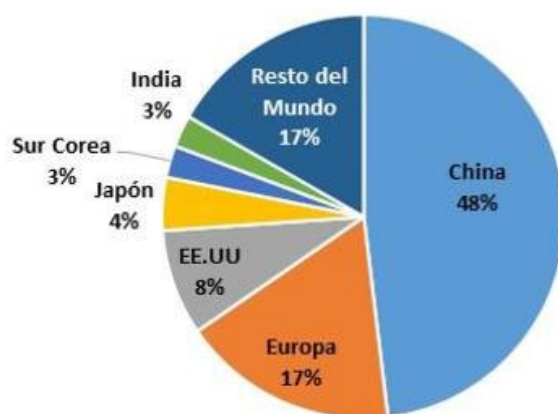


Figura 2.1: Principales consumidores de cobre refinado (COCHILCO, 2019)

Los registros obtenidos a febrero del 2019 de WBMS, indican que hubo una disminución de la producción mundial de cobre refinado de un 6,9%, esto equivale a 273 mil TM, arrojando la principal caída en China con 141 mil TM (-9,5%), esta caída se explica por la paralización temporal de la fundición por mantenimiento. En Chile la baja fue de 58 mil TM (-14,8%), esta baja se debe a la salida de la fundición de Chuquicamata para adecuarla a la nueva normativa ambiental.

En la Figura 2.2 se puede observar los principales productores de cobre refinado, en donde Chile tiene una participación importante en la producción, alcanzando un 9%, y por su parte China es a la vez el principal consumidor y también ocupa el primer lugar como productor.

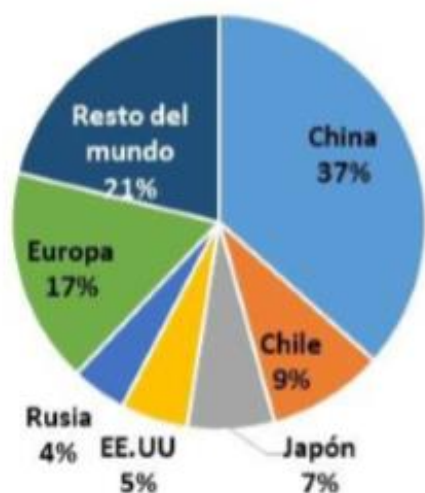


Figura 2.2: Principales productores de refinado (COCHILCO, 2019)

Para el año 2019 se proyecta que la demanda mundial de cobre refinado alcanzaría 24,08 millones de TM, con un aumento anual de 1,9%, en términos de volumen incremental, en 2019 se consumirían 459 mil TM más que el año 2018. El mayor consumo provendría de China (68% equivalente a 312 mil TM).

Es importante destacar que la industria de fundiciones en China es una fuente importante de demanda de cobre primario (concentrados). En los primeros dos meses del presente año la producción de fundición (blíster y ánodos de cobre)

anotaron un crecimiento de 40%, lo que explica también el alza en las importaciones de concentrados de cobre durante el periodo (COCHILCO, 2019).

En 2018 la producción mundial de cobre mina (cátodos SX EW y concentrados de cobre), fue de 20,7 millones de TM, arrojando un crecimiento de 2,1% respecto del año anterior, en volumen incremental equivale a 432 mil TM. Chile, Australia e Indonesia fueron los principales aportantes de la nueva oferta, con 328,120 y 50 mil TM, respectivamente.

Por el contrario, China y República Democrática del Congo anotaron bajas de 150 mil TM y 73 mil TM, respectivamente.

Para 2019 COCHILCO proyecta un crecimiento mundial de producción de cobre mina de 1,6% en relación con 2018.

En Chile la producción de cobre mina al primer trimestre registro una baja de 5,1%, respecto del mismo trimestre del año 2018. Las razones se atribuyen principalmente a bajas productivas en las tres mayores operaciones del país: Codelco, Escondida y Collahuasi, debido a eventos climáticos adversos, problemas operacionales y bajas en las leyes del mineral.

En 2019 la producción de cobre mina se expandiría 2,2%, alcanzando 5,96 millones de TM y una producción incremental de 129 mil TM.

La proyección esperada de cobre para los próximos diez años muestra un incremento de 28,3 % hacia el año 2029. Esto quiere decir que Chile alcanzaría una producción de cobre de 7,06 millones de toneladas al año 2029, una tasa de crecimiento promedio de 2,1%, siendo el año 2025 el *peak* con 7,25 millones de toneladas (COCHILCO, 2019).

Se puede observar en la Tabla 2.1 Chile es pionero en la producción y participación en la industria del cobre, lugar que ha mantenido por varios años, aunque, comparando las cifras con el año 2015 (31%) en cuanto a la producción mundial, tiene un descenso en cuanto a las cifras, así también, existe un descenso en las cifras en cuanto a la participación en reservas mundiales, comparado con el año 2015 que fue del 30%.

Tabla 2.1: Producción y participación de Chile en la industria del cobre 2018

Mineral	Producción en Chile	Participación en la producción mundial	Ranking en la producción mundial	Participación en reservas mundiales
Cobre	5,83 millones de TM	27%	1	22%
Oro	36,12 TM	1%	14	7%
Plata	1,242 TM	5%	6	5%
Molibdeno	60,7 mil TM	20%	2	11%
Hierro	14,49 millones de TM	<1%	13-15	<1%

(Consejo Minero, 2019)

2.2 Arsénico

El arsénico es un elemento químico, cuyo símbolo es el As, de número atómico 33. Se encuentra distribuido ampliamente en la naturaleza, el peso atómico es de 74,922 g/mol.

Al arsénico se encuentra naturalmente en minerales con cobalto, aunque por lo general está en la superficie de las rocas combinado con azufre o metales como *Mn, Fe, Co, Ni, Ag* o *Sn*. El principal mineral del arsénico es el *FeAsS* (arsenopirita). La mayor parte de los sulfuros contienen arsénico.

En nuestro país, los yacimientos minerales en los cuales es más probable encontrar arsénico son los de cobre, zinc y plomo, principalmente en la zona de sulfuros secundarios y primarios, presentándose en su mayoría en forma de enargita y tenantita (Solar, 2015)

El arsénico elemental tiene muy pocos usos, es uno de los pocos minerales disponibles con pureza del 99,99%. En estado sólido se ha empleado en los materiales de arseniuro de galio (GaAs) y como agente acelerador en la manufactura de varios aparatos, el óxido de arsénico se utiliza en la elaboración de vidrio, los sulfuros de arsénico se usan como pigmentos y en juegos pirotécnicos. El arseniato de hidrógeno se emplea en medicina, su aplicación medicinal de los

compuestos de arsénico se basa en su naturaleza tóxica (Lenntech, 2019).

2.2.1 Efectos del arsénico en la salud

El arsénico es uno de los elementos más tóxicos que se pueden encontrar en el planeta, y se encuentran en pequeñas cantidades. El ser humano está expuesto al arsénico a través de la comida, agua y aire. No obstante, la exposición puede ocurrir a través del contacto directo de la piel con el suelo o agua que contenga arsénico. Los niveles de arsénico en la comida son bajos, pero los niveles de arsénico en peces y mariscos puede ser alta, aunque esta forma orgánica de encontrar el arsénico es la menos dañina, pero peces que contengan significantes cantidades de arsénico inorgánico puede ser un grave peligro para la salud humana.

La exposición al arsénico inorgánico puede causar varios efectos sobre la salud, como es irritación del estómago e intestinos, disminución en la producción de glóbulos rojos y blancos, cambios en la piel, e irritación de los pulmones. Es sugerido que la adquisición de significantes cantidades de arsénico inorgánico puede acrecentar las posibilidades de desarrollar cáncer, especialmente las posibilidades de desarrollo de cáncer de piel, pulmón, hígado.

A exposiciones muy altas de arsénico inorgánico puede originar infertilidad y abortos en mujeres, puede causar perturbación de la piel, pérdida de la resistencia a infecciones, perturbación en el corazón y daño del cerebro tanto en hombres como en mujeres. Por último, el arsénico inorgánico puede dañar el ADN. Por el contrario, el arsénico orgánico no puede causar cáncer, ni tampoco daño al ADN, pero exposiciones a dosis elevadas puede causar ciertos efectos sobre la salud humana, como es lesión de nervios y dolores de estómago (Lenntech, 2019)

En las Figuras 2.3 y 2.4, se puede observar las consecuencias de la exposición del arsénico, los efectos pueden resultar fatales para la salud de las personas, es lo que se trata de evitar con las legislaciones ambientales.

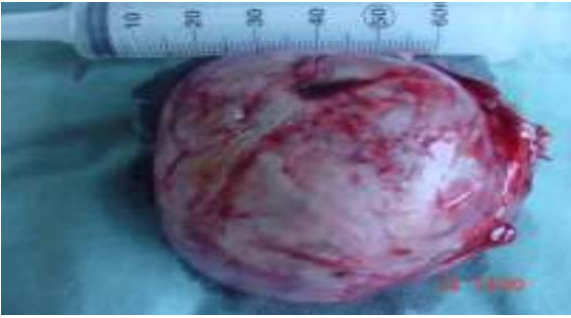


Figura 2.3: *Riñón con padecimiento de cáncer, por una exposición al arsénico.*

(Bécar & Arancibia, 2010)



Figura 2.4: *Persona, con los primeros síntomas de una exposición al arsénico*

2.2.2 Efectos ambientales del arsénico

El arsénico es naturalmente una sustancia móvil y muy volátil, en grandes concentraciones no es posible encontrarlo en un mismo lugar, es un punto a favor, pero lo negativo es que, la contaminación por arsénico llega a ser un tema extenso debido al fácil esparcimiento de este. El arsénico no se puede movilizar fácilmente cuando este es inmóvil, pero debido a las actividades humanas, mayormente a través de la minería y las fundiciones, se ha movilizó y ahora puede ser encontrado en lugares donde no existía en forma natural.

El arsénico es mayoritariamente emitido por las industrias productoras de cobre, pero también en la producción de plomo y zinc, incluso en la agricultura. Este no puede ser destruido una vez que este ha entrado en el Ambiente, así que, las cantidades que se han añadido pueden esparcirse y causar efectos sobre la salud de los humanos y los animales en muchas localizaciones sobre la tierra.

En la naturaleza las plantas absorben el arsénico bastante fácil, es por esto por lo que un gran rango de concentraciones puede estar presentes en la comida (Lenntech, 2019).

2.3 Minerales sulfurados de cobre

Los minerales sulfurados de cobre son aquellos que poseen en su estructura, en forma de sulfuro el azufre (de valencia -2) y no cuentan en su estructura con oxígeno. Las especies más comunes de sulfuros son:

- 1.- sulfuros secundarios: Covelina (CuS), calcosina (Cu_2S).
- 2.- sulfuros primarios: Calcopirita (CuFeS_4), y la enargita (Cu_3AsS_4) (Emblem Interactive, 1996).

En la Figura 2.5, se puede apreciar la forma en que se encuentran distribuidos los minerales en un depósito tipo pórfido de cobre que ha sido sometido a procesos de enriquecimiento secundario. En general, en estos yacimientos, los sulfuros corresponden al 80%, mientras que los oxidados corresponden al 20%, estos últimos se encuentran en las capas superiores de la corteza terrestre, por el contrario, los minerales sulfurados se encuentran en las zonas más profundas de estos depósitos minerales. .

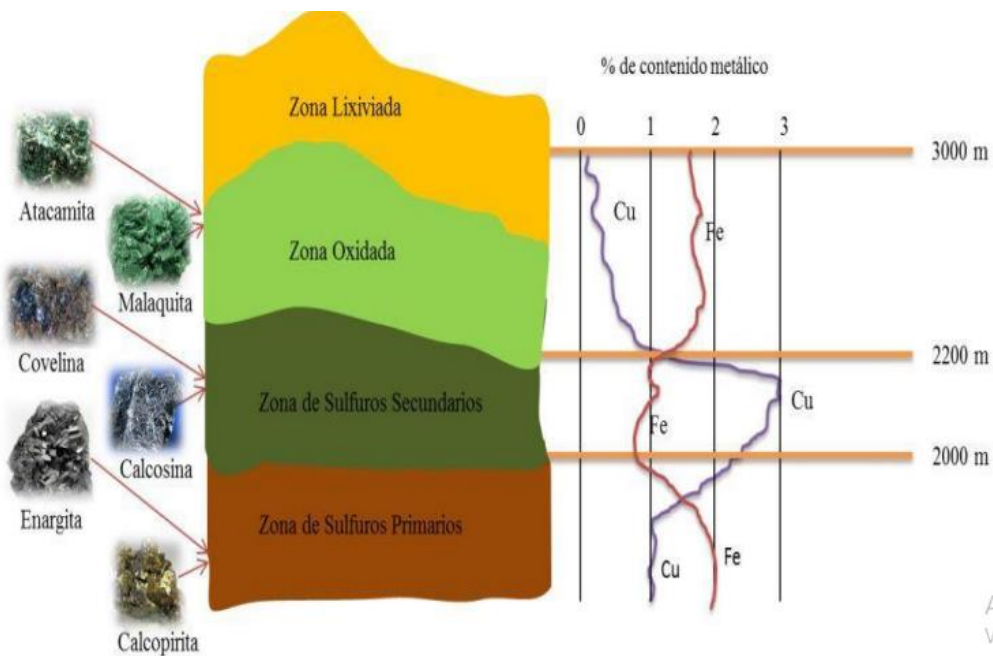


Figura 2.5: Esquema típico de un yacimiento tipo pórfido de cobre (Velásquez, 2019)

2.3.1 Minerales sulfurados y sulfosales más comunes en la naturaleza

En la Tabla 2.2 se presenta un resumen de la composición química (%) de minerales sulfurados y sulfosales más comunes en la naturaleza.

Tabla 2.2: Composición química de los minerales sulfurados y sulfosales de cobre más comunes (Barthelmy, 2015).

Mineral	Formula	Sistema	Composicion quimica (%)				
			Cu	Fe	As	S	Sb
Calcosina	Cu_2S	Monoclínico	79.85	-	-	20.15	-
Digenita	Cu_9S_5	Trigonal	78.10	-	-	21.90	-
Covelina	CuS	Hexagonal	66.46	-	-	33.54	-
Bornita	Cu_5FeS_4	Ortorrómico	63.31	11.13	-	-	-
Enargita	Cu_3AsS_4	Ortorrómico	48.41	-	-	19.02	-
Luzonita	Cu_3AsS_4	Tetragonal	48.41	-	19.02	32.57	-
Tenantita	$(Cu, Ag, Zn, Fe)_{12}As_4S_{13}$	Cúbico	47.51	3.80	20.37	28.33	-
Tetrahedrita	$(Cu, Fe, Ag, Zn)_{12}Sb_4S_{13}$	Cúbico	34.80	10.20	-	25.37	29.64
Calcopirita	$CuFeS_2$	Tetragonal	34.63	30.43	-	34.94	-

2.3.2 Enargita

Según (Lattanzi, 2008), la enargita de composición química Cu_3AsS_4 , es un sulfuro de cobre y arsénico, es muy común en depósitos de tipo pórfido cuprífero y epitermales de alta sulfidización, de color grisáceo y brillo metálico, con densidad 4.45 g/cm^3 , dureza 3 en la escala de Mohr, de fractura irregular, su forma común de encontrarla es con sus cristales bien formados y en forma masiva, con clivaje

perfecto en {110} con otros en {100} y {010} (Barthelmy, 2015). Es uno de los minerales con mayor contenido de cobre, con un 48,41% aproximadamente.

2.3.3 Cristalografía

La enargita pertenece al sistema ortorrómbico, cristaliza de forma piramidal que es derivado de la wustita (FeO), en esta estructura química, cada átomo de cobre y arsénico está rodeado por cuatro átomos de azufre, como se puede ver en la Figura 2.6 (Pauporté, 1996).

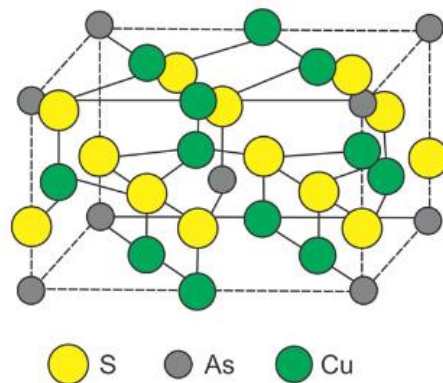


Figura 2.6: Estructura cristalina de la enargita (Ortiz, 2016)

2.3.4 Química de la enargita

El arsénico (As) existe en varios estados de oxidación.

As (V), arseniato (AsO_4^{-3}), As (III), arsenito (AsO_2^{-2}), As (0), As (-III), arsina.

El arseniato y arsenito son las formas más extendidas de arsénico debido que se producen en el medio ambiente natural. As (III) es la forma más tóxica de arsénico, seguido de As (V).

As (III) se muestra como 25 a 60 veces más tóxico que el As (V) y se ha informado a ser más móvil en el medio ambiente.

Por su toxicidad el arsénico debe ser estabilizado antes de su descarga para evitar impactos ambientales en el ecosistema, una buena forma es eliminarlo como

escorodita, es un arseniato hidratado de hierro, a su vez, la escorodita es un compuesto termodinámicamente estable, su obtención genera ventajas como un compuesto de eliminación de arsénico. (Urbina, 2016).

2.3.5 Génesis y localización

La enargita es un mineral hidrotermal de temperatura media. Es un mineral muy común y difundido en este tipo de yacimientos, aunque las muestras bien cristalizadas son abundantes. Se encuentra asociado a minerales como cuarzo, bornita, galena, esfalerita, tennantita, calcosina, calcopirita, covelina, pirita y otros sulfuros.

Aparecen yacimientos en Montana, Colorado y Utah (EE. UU.), Sonora noroeste de México, noroeste de Argentina (Sierra de Famatina, junto a La Rioja), norte de Chile, Perú (Morococha, Quiruvilca y Cerro de Pasco) y en la isla de Luzón (Filipinas). (Cornelis Klein, et al., 1997).

2.4 Hidrometalurgia

La hidrometalurgia es la rama de la metalurgia que consiste en la extracción y recuperación de minerales de interés de las menas, usando soluciones acuosas y orgánicas. Se entiende por hidrometalurgia a los procesos de disolución selectiva de un mineral para su posterior recuperación desde la solución obtenida mediante distintos métodos. Los procesos de hidrometalurgia históricamente se han asociado a minerales de cobre oxidados y a sulfuros secundarios. Para esto, primero se debe reducir el tamaño de la roca mediante procesos de chancado, el cual es posteriormente aglomerado y dejado en pilas de lixiviación. Estos glómeros son regados con soluciones ácidas, comúnmente en medio sulfato, para obtener un producto llamado PLS (*pregnant leaching solution*). La solución lixivante, al atacar

a los glómeros, disuelve todos aquellos minerales que no opongan resistencia al medio; por lo que, el PLS debe ser concentrado y purificado en procesos de extracción por solventes, dando como producto una solución rica en cobre llamada electrolito de avance, la cual es finalmente llevada a naves electrolíticas de electroobtención. En este proceso se aplica una corriente eléctrica, permitiendo el movimiento de los iones cúprico de la solución y su posterior reducción en el cátodo, generando cátodos de cobre 99,99% de pureza (Mellado, 2018).

El problema de lixiviar sulfuros de cobre es su refractariedad, el medio sulfato no es suficientemente agresivo para poder disolver estos minerales, por lo que se suele utilizar agentes oxidantes adicionales, tales como oxígeno o el ion férrico, primordialmente una mezcla de estos (Dutrizac, 1981).

2.4.1 Sistemas de lixiviación

En general, la practica industrial de la lixiviación presenta diferentes sistemas de operación, que se seleccionan ya sea según factores técnicos y económicos en el análisis de un proyecto, dentro de los cuales se encuentran:

- Ley de la especie de interés a recuperar
- Reserva de mineral
- Caracterización mineralógica y geológica
- Comportamiento metalúrgico
- Capacidad de procesamiento
- Costos de operación y de capital
- Rentabilidad económica

Una de las formas para clasificar los métodos de lixiviación es:

Lixiviación de lechos fijos:

- In situ, in place

- En botaderos
- En pilas
- En bateas

Lixiviación de pulpas:

- Por agitación, a presión ambiente
- En autoclaves

A modo de resumen se presenta la Tabla 2.3, en donde se da a conocer los diferentes métodos de lixiviación, con sus respectivas ventajas y desventajas en el proceso.

Tabla 2.3: *Resumen de diferentes técnicas de lixiviación de minerales (Domic, 2001)*

Rangos de Aplicación y resultados	Métodos de Lixiviación
-----------------------------------	------------------------

	En botaderos	En pilas	Percolación	Agitación
Ley de mineral	Baja ley	Baja-media	Media-alta	Alta ley
Tonelaje	Grande	Gran a mediano	Amplio rango	Amplio rango
Inversión	Mínima	Media	Media a alta	Alta
Granulometría	Corrido de mina	Chancado grueso	Chancado medio	Molienda húmeda
Recuperaciones típicas	40 a 50%	50 a 70%	70 a 80%	80 a 90%
Tiempo de tratamiento	Varios años	Varias semanas	Varios días	Horas
Calidad de soluciones	Diluidas (1-2 gpl Cu)	Diluidas (1-6 gpl Cu)	Concentradas (20-40 gpl Cu)	Medianas (5-15 gpl Cu)
Problemas principales en su aplicación	Recuperación incompleta -Reprecipitación de Fe y Cu -Canalizaciones -Evaporación -Perdidas de soluciones -Soluciones muy diluidas	Recuperación incompleta -Reprecipitación de Fe y Cu -Canalizaciones -Evaporación -Perdidas de soluciones -Soluciones muy diluidas	Recuperación incompleta -Reprecipitación de Fe y Cu -Canalizaciones -Evaporación -Perdidas de soluciones -Soluciones muy diluidas	Recuperación incompleta -Reprecipitación de Fe y Cu -Canalizaciones -Evaporación -Perdidas de soluciones -Soluciones muy diluidas

2.4.2 Lixiviación por agitación

El sistema de lixiviación por agitación se utiliza principalmente en minerales de leyes más altas, cuando los minerales generan un alto contenido de finos en la etapa de chancado, o cuando el mineral está tan bien diseminado que es necesario molerlo

para liberar sus valores y así exponerlos a la solución lixivante. Es también la técnica que se utiliza para lixiviar calcinas de tostación y concentrados.

Se recurre a la agitación mediante burbujeo o también a la agitación mecánica para mantener la pulpa en suspensión, logrando la disolución completa, siendo el tiempo de contacto de los sólidos con la solución del orden de horas comparado con la lixiviación en pilas que requiere de meses. Los agitadores son principalmente impulsores colocados en el interior del tanque (Domic, 2001).

En la Tabla 2.4, se puede observar las ventajas y desventajas de utilizar la lixiviación por agitación, en donde se destaca como ventaja un menor tiempo en el procesamiento.

Tabla 2.4: *Ventajas y desventajas de la lixiviación por agitación en comparación con otras técnicas (Universidad de Atacama, 2015)*

Ventajas	Desventajas
Alta extracción del elemento a recuperar	Un mayor costo de inversión y operación
Tiempos cortos de procesamiento (h)	Necesita una etapa de molienda y una etapa de separación sólido-líquido (espesamiento y filtración)
Proceso continuo que permite una gran automatización	
Facilidad para tratar menas alteradas o generadoras de finos	

2.4.3 Extracción por solventes, SX

La SX es una operación de transferencia de masa en un sistema de dos fases líquidas. Se basa en el principio de que un soluto, ion metálico, se puede distribuir entre dos solventes inmiscibles, uno acuoso y el otro orgánico, en proporciones que varían según el coeficiente de distribución. Es el proceso en el cual una solución acuosa que contiene una mezcla de iones se pone en contacto con una fase orgánica, inmiscible, que a su vez contiene un reactivo selectivo que es capaz de extraer hacia esa fase por lo menos uno de los metales de la fase acuosa.

Esta reacción es reversible, de modo que el metal puede ser reextraído posteriormente hacia otra fase acuosa más concentrada y pura respecto del metal, mientras paralelamente el reactivo orgánico es regenerado para ser utilizado nuevamente.

Al operar el circuito de SX para recuperar una especie metálica, se debe poner en contacto íntimo la solución que lo contiene (PLS) con el reactivo orgánico que contiene la molécula extractante de gran afinidad por el ion o complejo metálico. Este ion o complejo se transfiere de la fase acuosa a la fase orgánica a través de la interfase de los líquidos inmiscibles. La mezcla que se produce por agitación se deja decantar separándose en dos capas. En la capa orgánica (superior) llamada fase extracto (orgánico cargado) queda retenido el ion metálico en forma de un complejo orgánico-metálico. La fase acuosa (inferior) llamada fase refino es la solución libre del metal extraído.

La clave para el éxito del proceso de extracción por solventes, para separar en forma selectiva un componente desde una fase acuosa que normalmente contiene una serie de especies, es la naturaleza de la fase orgánica. Esta fase orgánica debe lograr una interacción química específica y selectiva con el componente particular de la fase acuosa que se desea separar. Además, esta interacción química debe

ser una reacción reversible para permitir la reextracción del componente desde la fase orgánica mediante otra fase acuosa de características diferentes a la primera. Este último punto es una característica muy importante y única de los sistemas de SX (Gallardo, 2018).

En la Figura 2.7 se puede apreciar un esquema de la recirculación en la extracción de cobre, donde se destaca con las flechas que la etapa puede ser reversible.



Figura 2.7: Diagrama de recirculación en la extracción de cobre

Fuente: Elaboración propia modificado de (Gallardo, 2018)

2.5 Modelos Cinéticos

Es fundamental estudiar la cinética de las reacciones que se pudieran presentar en la lixiviación de concentrados de cobre con un alto contenido de arsénico. Existen principalmente tres modelos cinéticos que son aplicados, los cuales se nombran a continuación.

- I. Modelo para partículas de tamaño decreciente.
- II. Modelo general para partículas de tamaño constante.
- III. Modelo del núcleo sin reaccionar (núcleo sin reaccionar).

El modelo que explica de mejor forma los tipos de controles existentes es el modelo Shrinking Core, este modelo es también conocido como el modelo de núcleo sin reaccionar (III), se puede observar en la Figura 2.8. Debido a las características de

disolución de los minerales sulfurados de cobre, el modelo a estudiar será el modelo Shrinking core (SCM).

Este modelo la reacción inicial tiene lugar en la superficie exterior de la partícula sólida, una vez que la reacción se desplaza al interior del sólido, la cual comienza a reaccionar con la superficie intermedia de la partícula, dejando atrás el material que se convierte en sólido, libre de impurezas llamado cenizas. A su vez, durante la reacción misma, existirá un núcleo que se mantendrá sin reaccionar, una vez que ocurre la reacción su tamaño irá en constante reducción (Conesa, 2002)

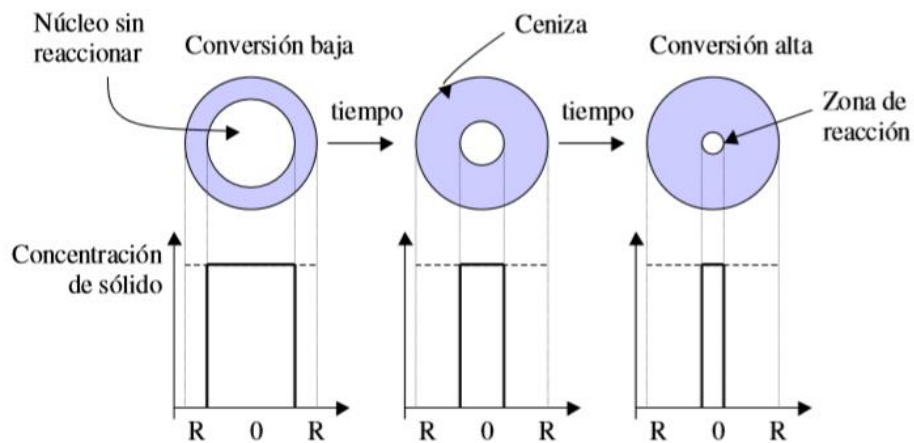


Figura 2.8: Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar (Conesa, 2002)

Este modelo puede estar gobernado por las siguientes etapas controlantes:

- I. Control por difusión en la capa de cenizas.
- II. La reacción química como etapa controlante.
- III. Control mixto.

I. Control por difusión en la capa de cenizas

La suposición de esta etapa como controlante es necesario concentrar todo el gradiente de concentraciones en la capa de cenizas (González, et al., 1999) lo cual, como consecuencia las concentraciones no se presentan de forma adecuada en la capa de cenizas, entonces la reacción se ve limitada, lo expuesto anteriormente se puede ver reflejado en la Figura 2.9.

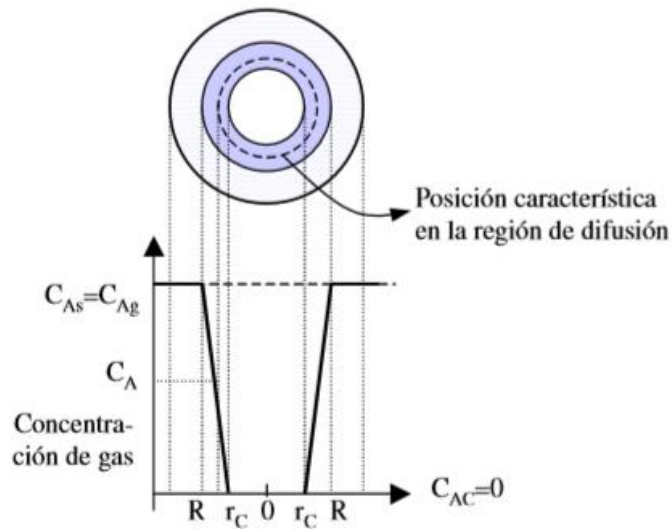


Figura 2.9: Control de la etapa de difusión en la capa de cenizas para SCM. (Conesa, 2002)

El modelo que presenta este control es el siguiente:

$$K_d * t = 1 - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X)$$

Dónde:

- K_d es la constante cinética de reacción para difusión en la capa de cenizas.
- t es el tiempo en horas
- X es la fracción reaccionada

Se le puede aplicar una linealización a la ecuación antes mostrada, la cual queda de la siguiente forma.

$$y = m * X + b$$

Se considera el parámetro “b” igual a 0, entonces la ecuación queda de la siguiente forma:

$$y = m * X$$

Al realizar la comparación entre la ecuación de la recta y la ecuación del modelo, podemos determinar que:

- Kd se puede considerar como la pendiente “m” de la ecuación de la recta
- t se puede considerar como el parámetro “x” de la ecuación de la recta.
- La expresión $1 - 3(1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x)$ representa el parámetro “y” de la ecuación de la recta.

II. La reacción química como etapa controlante

Para que se produzca la reacción química como etapa controlante es necesario que la concentración de los reactivos sea lo más parecida dentro y fuera de la capa de cenizas, restándole importancia a los gradientes de concentración. Además, se puede asumir que la difusión interna y externa a través de la capa de ceniza es demasiado rápida, es de suma importancia notar que no existe difusión interna a través del núcleo sin reaccionar.

Se puede observar que la reacción es independiente de la existencia o no de una capa de ceniza, es decir, la cantidad de sustancia reactiva es proporcional a la superficie del núcleo sin reaccionar. Este modelo se puede observar en la Figura 2.10, se puede entender que la posible generación de una capa pasiva no entorpecería la lixiviación del mineral de interés o que la misma no se formará completamente en la superficie del mismo, permitiendo que los reactivos lleguen a la superficie del mineral (Conesa, 2002)

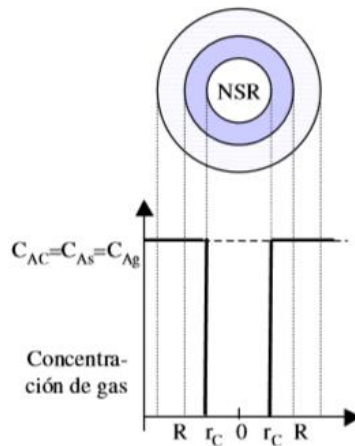


Figura 2.10: Representación de una partícula reactiva cuando la reacción química es la etapa controlante (Conesa,2002)

La ecuación que explica el modelo es la siguiente:

$$K_r t = 1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}}$$

En donde:

- K_r es la Constante cinética de reacción para control por reacción química
- T es el tiempo en el que ocurre la reacción.
- X es la fracción del mineral que reacciona.

Realizando el mismo análisis comparativo anterior de la recta y la ecuación de control químico se tiene que:

- $k_r t$ se puede considerar como la pendiente "m" en la ecuación de la recta.
- t se puede considerar como el parámetro "x" en la ecuación de la recta.
- $(1 - X)^{\frac{1}{3}}$ se puede considerar como el parámetro "y" en la ecuación de la recta.

III. Control mixto

Se aplica un modelo mixto cuando se tiene certeza que el control por difusión y químico se aplican a la reacción.

La ecuación es la siguiente:

$$K_m * t = 1 + (1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X)^{\frac{1}{3}}$$

En donde:

- K_m es la Constante cinética de reacción para control mixto
- t es el tiempo de reacción.
- X es la fracción del mineral reaccionada.

Aplicando la ecuación de la recta a la ecuación de control mixto, obtenemos las siguientes relaciones.

- K_m se puede considerar como la pendiente "m" de la ecuación de la recta.
- t se puede considerar como el parámetro "x" de la ecuación de la recta.

$1 + (1 - X)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X)^{\frac{1}{3}}$ se puede considerar como el parámetro "y" de la ecuación de la recta.

En base a los modelos anteriormente señalados, se trabajará con Arrhenius.

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

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

En donde

- E_a es la energía de activación.
- K_0 el factor de colisiones entre moléculas o átomos.
- R la constante universal de los gases.
- T la temperatura absoluta.

La energía de activación puede entenderse como la barrera de energía que debe superarse para que una reacción tenga lugar, tanto si se trata de una reacción simple, de una reacción en varias etapas, como de una reacción controlada por difusión.

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción viene dado por la energía de activación (E_a) y por el nivel de temperatura.

-Para encontrar el valor de E_a , cumpliéndose la ecuación de Arrhenius, se representa graficando el valor del Log de la constante de velocidad ($\log k$) vs el

recíproco de la temperatura ($1/T$). Se obtiene una recta de pendiente grande (si E_a es grande), y pendiente pequeña (si E_a es pequeña).

Donde la pendiente de la recta:

$$\frac{-E_a}{2.303 * R}$$

-Las reacciones de E_a grande son muy sensibles a la temperatura, por el contrario, las reacciones de E_a pequeñas son muy poco sensibles a la temperatura (Levenspiel, 2000).

Se utiliza el criterio de la evaluación del valor de la energía de activación:

Si $E_a \leq 25$ kJ/mol significa que la reacción es rápida y el control del proceso es difusional.

Si $E_a \geq 40$ kJ/mol significa que se desarrollará un proceso bajo control químico.

Si $25 < E_a < 40$ kJ/mol significa que el control del proceso es mixto (Velásquez, 2019)

2.6 Lixiviación de enargita

La enargita hidrometalúrgicamente, en comparación con los demás sulfuros de cobre, se caracteriza por ser altamente refractaria a la lixiviación en condiciones ambientales de presión y temperatura (Filippou, et al., 2007). En los últimos 10 años ha aumentado el interés por tratar el mineral, en forma de concentrado puro también, acompañado de otros sulfuros como lo es la calcopirita (Padilla R. R., 2010).

2.7 Estabilidad de minerales de enargita

Para comprender las bases de los fenómenos que ocurren en los sistemas heterogéneos, resulta preciso el análisis de la termodinámica de los sistemas propuestos, el cual se realizará utilizando diagramas Eh-pH. Estos diagramas permiten visualizar y representar zonas de solubilidad/estabilidad de las fases presentes en los sistemas analizados, permitiendo pronosticar su comportamiento. Es claro que el pH es la principal variable de control, de ella depende normalmente la solubilidad de las especies de un sistema, mientras que el Eh está más ligado al estado de oxidación de las especies presentes. El control de estas variables permite encontrar condiciones operacionales específicas para realizar la disolución de especies o producir la precipitación de sólidos desde soluciones. Cabe señalar que la principal dificultad en la construcción de diagramas de estabilidad Eh-pH, radica en obtener los datos termodinámicos necesarios a la temperatura de interés (Jerez, 2015).

La Figura 2.11, muestra los sectores donde la enargita es estable y se puede disolver, la probabilidad de que la enargita se oxide a covelina (CuS) o se reduzca a calcosina (Cu₂S) es alta, debido a su estabilidad en todo rango de pH, además se puede observar que la enargita es estable en potenciales bajos en un amplio rango de pH.

El mayor sector de interés se presenta a pH < 4 en condiciones de la solución oxidantes, en donde se puede obtener Cu²⁺. En el diagrama se presentan reacciones puntuales, y sus resultados pueden variar dependiendo de las condiciones utilizadas.

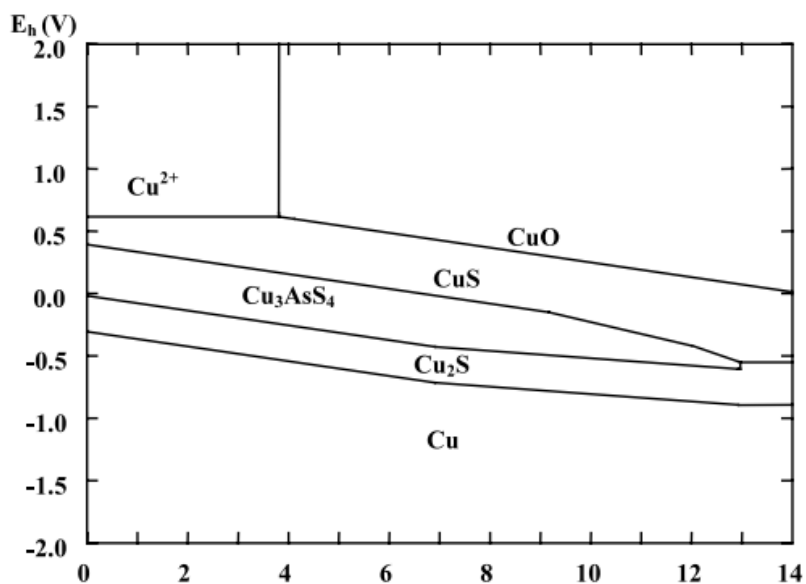


Figura 2.11: Diagrama de Eh – pH para el sistema de cobre / agua con 1 M Especies disueltas a 25 ° C y P = 1 bar (Kantar, 2002).

En la Figura 2.12 se muestra la asociación de enargita con especies de arsénico HAsO_4^{2-} , predomina de neutro a ligeramente alcalino, y H_2AsO_4^- se vuelve dominante en ambientes ligeramente ácidos. Esta figura también predice que la oxidación de enargita a H_2AsO_4^- se producirá a través de la formación de As_2O_3 . La región de estabilidad de As_2O_3 disminuye a medida que aumenta el pH, u la oxidación directa de enargita a HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} se hace posible.

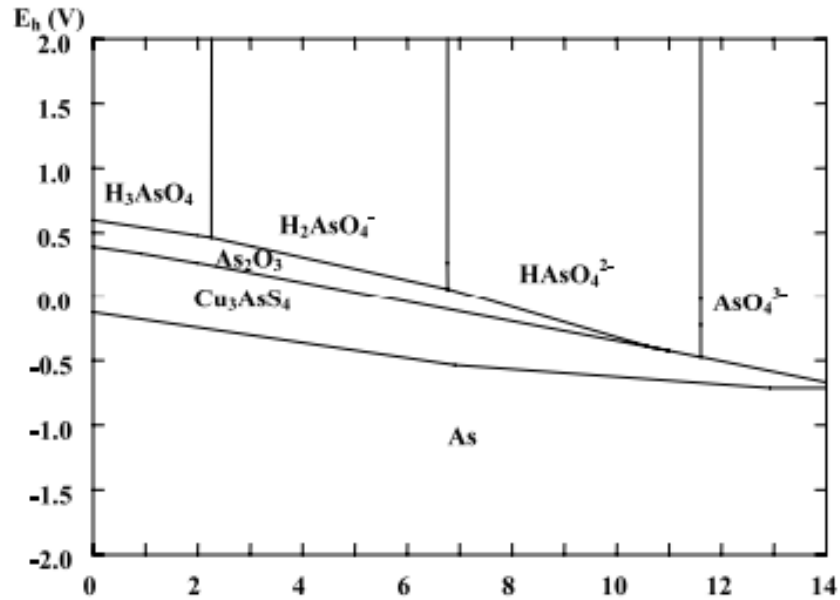


Figura 2.12: Diagrama Eh-pH para el sistema arsénico/agua con 1M de especies disueltas a 25°C y presión 1bar (Kantar, 2002)

La Figura 2.13, muestra que la enargita se oxida a azufre elemental al elevar el potencial de la reacción, lo que puede causar un problema al momento de lixiviar ya que, se puede formar una capa pasiva que impida la lixiviación, y a potenciales bajos y altos rangos de pH, se generan especies de azufre que permitirían la lixiviación.

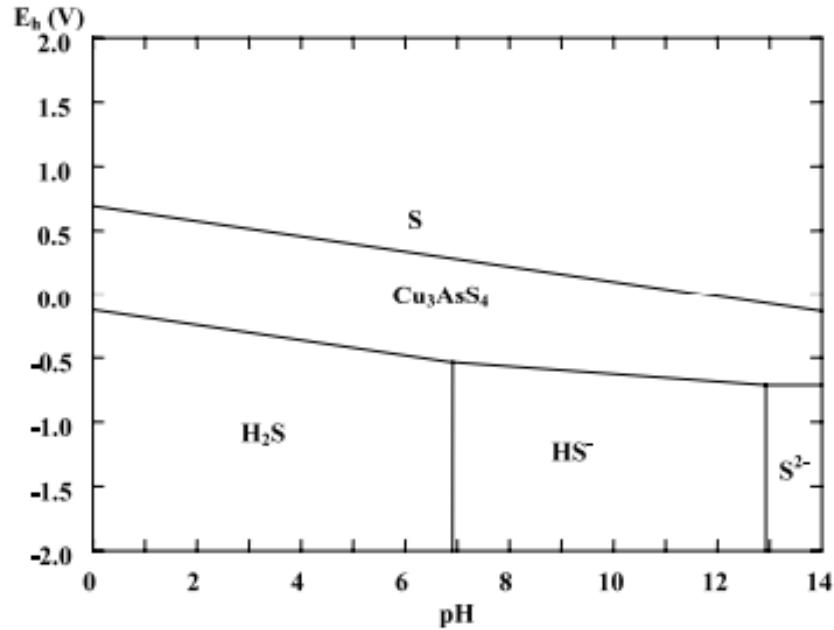


Figura 2.13: Diagrama de Eh – pH para el sistema de azufre / agua con 1 M especies disueltas a 25 ° C y P = 1 bar (Kantar, 2002).

2.8 Lixiviación en medios clorurado

El ion cloruro es un muy buen lixiviante, estas características se vuelven de interés para los investigadores, en el tratamiento hidrometalúrgico de minerales sulfurados, es por esto por lo que el mayor interés en los sistemas de cloruro reside en (Watling, 2013):

- El aumento de la solubilidad de hierro y otros metales
- Una mejora en las propiedades redox (Cu^+ / Cu_2^+), debido a que los iones cúprico y cuproso se estabilizan como cloro-complejos y el par redox (Cu^+ / Cu_2^+) ayudaría a las reacciones de oxidación.
- La generación de azufre elemental, más poroso.

Los cloruros poseen un poder altamente solubilizante debido a su alta electronegatividad que significa que tienen la capacidad de atraer electrones.

Se han estudiado diversos procesos utilizando distintos agentes oxidantes como iones cúpricos, férricos, oxígeno, cloro, pero todos en medio lixivante con altas concentraciones de cloruro. Debido a la naturaleza de los iones cloruros, la mayoría de los metales no ferrosos de interés son altamente solubles en agua (Hernandez , 2013).

Generalmente la lixiviación de los sulfuros ocurre más fácilmente en disoluciones de cloruro que en sulfato (Havlik, 2008), debido a la formación de complejos con iones metálicos presentes en el mineral que se transforman en los agentes lixivante y son continuamente regenerados durante el proceso de lixiviación. El cloruro interviene en la capa de producto que se forma al lixiviar minerales sulfurados, produciendo cambios en la morfología de la capa de ceniza logrando que sea porosa y permitiendo una buena difusión de la solución lixivante al interior del mineral (LU, 2000)

En la lixiviación, el efecto beneficioso del cloruro se puede explicar por el cambio de las propiedades fisicoquímicas de las soluciones, es decir, en soluciones de cloruro altamente concentradas, la cinética de lixiviación más rápida en condiciones atmosféricas puede atribuirse a la actividad de protones mejorada y al efecto del aumento de los iones de cloruro en la formación de iones complejos de cloruro de metal estables (Velásquez, 2008).

Se llevaron a cabo experimentos lixiviando un mineral de calcopirita, con 100 h de duración, en reactores instrumentados de 1L contruidos en la Universidad de Murdoch, Australia, utilizando soluciones que contenían HCl 0,2 M y 0.5 g/L de iones de cobre a concentraciones crecientes de cloruro de sodio con una temperatura de 35 ° C y a potencial controlado. Bajo estas condiciones, dieron como resultados que la presencia de iones cloruro es necesaria para mejorar la cinética de lixiviación, pero altas concentraciones de cloruro no eran esenciales para las condiciones antes descritas (Velásquez, et al., 2010).

En general, el cloruro favorece a la formación de complejos de cloro-cobre que benefician la velocidad de disolución de minerales de cobre a través de la mediación de iones cuprosos, los cloruros tienen un poder fuertemente solubilizante y la lixiviación en este medio, permite que el ión cuproso forme complejos estables, generando un ciclo redox virtuoso (Castillo, 2015).

2.8.1 Antecedentes de Lixiviación en medio clorurado

- Mantos blancos en el norte de Chile, en 1961 lixivian mineral de atacamita y crisocola. Aglomerando en correa con $NaCl$. Se logra un 90% de extracción de cobre, con un consumo de ácido de $3Kg\ H_2SO_4/Kg$ cobre. Dicha solución contenía de $35\ a\ 40\ g/L\ Cu$, $25 - 35\ g/L\ Cl^-$ y $2-3\ g/L\ H_2SO_4$.
- Planta Broken Hills Associated Smelters Pty. Ltd. Para un tratamiento de mata de cobre que fue derivada de una planta de alto horno, puesta en operación en 1984, es la primera planta de SX habilitada para tratar una solución de lixiviación de ácido sulfúrico, con un contenido cercano a 1 M de ion cloruro.
- Planta de Tocopilla (Chile), puesta en operación en 1987, su mineral de cobre lo lixivian usando agua de mar y posteriormente SX.
- La planta Lince (Chile), que a fines de 1991 entró en operaciones, superó los problemas de transferencia de cloruro a EW, produciendo cátodos grado A, desde un PLS con un alto contenido de ion cloruro
- La minera Michilla (Chile), lixivian su mineral de óxidos y sulfuros secundarios, usando agua de mar y $CaCl_2$ en medio ácido sulfúrico.
- En Perú la planta Chapi perteneciente al grupo MILPO, a fines del año 2005, lixivian minerales de cobre secundario, se usan altas concentraciones de cloruro en solución de ácido sulfúrico (proceso Chapi-Lix).

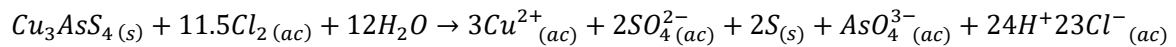
- Proyecto Antucoya (Chile), luego de realizar estudios experimentales, (2010-2011), decide lixiviar su mineral de limonitas de cobre, óxidos verdes y mixtos, usando agua de mar. (Ipinza & Flaquer, 2014).
- Minera Tres Valles Spa, en 2015 comienza a lixiviar minerales sulfurados de cobre en medios clorurados (Hydroprocess, 2019).
- Minera Zaldívar, y su proyecto CMZ-Cuprochlor, el proceso se caracteriza por la adición de sal de cloruro de calcio $CaCl_2$, en la etapa de aglomeración (Hydroprocess, 2019)
- Minas Spence (Chile), Kopper Chemical Industry Corp., Ltd. (China) (Hydroprocess, 2019)

2.8.2 Lixiviación de enargita en medio cloruro

El estudio de concentrados con contenido de arsénico en un medio cloruro es importante porque, viene a dar una opción o alternativa de tratamiento en los procesos hidrometalúrgicos (Alvarez, 2015). La cinética de minerales como calcopirita ($CuFe_2S$), pirita (FeS_2), enargita (Cu_3AsS_4) atribuible al potencial eléctrico y al cloruro (Cl^-) y otras especies intermedias como Cloro-Complejo cúprico se ve retrasada por la formación de una barrera o capa de azufre elemental que no se oxida.

La lixiviación de la enargita puede ser propuesta por 2 etapas de reacciones, la primera etapa es una reacción rápida, por el contrario, la segunda etapa es muy lenta, que es controlada por la difusión a través de un producto poroso (Herreros O. et al., 2002).

El proceso de disolución de la enargita en medio cloro/cloruro, puede ser representado por la siguiente reacción química:



Utilizando cloruro férrico en medio ácido clorhídrico, se encontró que, a temperaturas inferiores a los 100 °C, la disolución de la enargita es muy lenta. Un 27% de disolución se obtiene luego de 16 hrs a 100 °C (Riveros, et al., 2008).

En la lixiviación de un concentrado de cobre con alto contenido de arsénico, se prueba el efecto de la temperatura en la disolución de cobre y arsénico. Trabajando a temperaturas de 35 y 50°C, obteniendo mejores resultados en cuanto a recuperación de cobre bajo la primera condición de temperatura, recuperando un 56,39% de cobre y un 5,10% de arsénico, insólitamente, al aumentar la temperatura a 50°C, obtiene una menor extracción de cobre y arsénico (Castillo, 2015).

En las mismas pruebas de lixiviación señaladas anteriormente, se comprobó que, al aumentar de 0,2 a 0,5 M de ácido, se logra obtener mejores recuperaciones de cobre y arsénico, como también, al aumentar los tiempos de lixiviación, se logra una tendencia de aumento en cuanto a la recuperación de cobre y arsénico (Castillo, 2015).

2.9 Lixiviación de concentrados de cobre con alto contenido de arsénico

Existe una alta presencia de arsénico en la minería del norte de Chile y Perú, su mineralogía se encuentra principalmente como enargita, los minerales presentes son comúnmente del tipo sulfuro, el procedimiento normal para estos minerales es mediante la flotación, donde se obtiene un concentrado de aproximadamente 30% de cobre, pero la nula eliminación de arsénico en este proceso hace que la presencia del elemento tóxico en el concentrado perjudique principalmente su precio de venta. Posterior a este proceso, existe la vía pirometalúrgica, pero hoy en día con las estrictas normativas medioambientales, hace que estos procesos deban modernizarse (O.Herreros, et al., 2003).

Por ejemplo, lo que hoy en día sucede en Ministro Hales, en la cual se tratan a altas temperaturas concentrados de cobre que contiene impurezas (arsénico y antimonio), el proceso lleva el material de 25 hasta 680 °C, para producir una eliminación de estos materiales hacia los gases, los cuales son capturados y procesados en una planta, de esta forma, poder producir un residuo que después se confina de acuerdo a la normativa ambiental chilena (ConsejoMinero, 2019).

Aun así y teniendo en cuenta los problemas y dificultades que presenta hoy en día la pirometalurgia, se puede dar la opción como solución mediante los procesos hidrometalúrgicos de lixiviación de concentrados. Los reactores utilizados para los procesos de lixiviación pueden ser ampliamente variados, asimismo, los concentrados pueden ser tratados ya sea en, reactores agitados y autoclaves. Las variables de estudio de las anteriores técnicas son principalmente la mineralogía, temperatura, presión, reactivos, catalizadores, bacterias y granulometría. Es en los últimos 20 años, que los procesos desarrollados en autoclaves, que operan a altas temperaturas (140 – 230°C) y presiones (7 – 40 atm), son los que mayormente han prosperado (Jerez, 2015).

2.10 Presencia y estabilización del arsénico

El arsénico pertenece al grupo V de la tabla periódica, además del nitrógeno, fósforo, antimonio y bismuto. Todos ellos son considerados impurezas tóxicas y elementos no deseados, el arsénico en Chile, se encuentra en concentrados principalmente en forma de enargita (Cu_3AsS_4), si un concentrado de cobre contiene un elevado nivel de arsénico $>0.3\%$, debido a las normas no puede tratarse por el proceso fusión-conversión, por el peligro latente de producir emisiones de arsénico a la atmósfera (Baxter, et al., 2010). Ambientalmente este grupo es catalogado como peligroso, por la formación de compuestos tóxicos, como las arsenaminas, las cuales producen graves enfermedades a las personas (Cáceres, 1999).

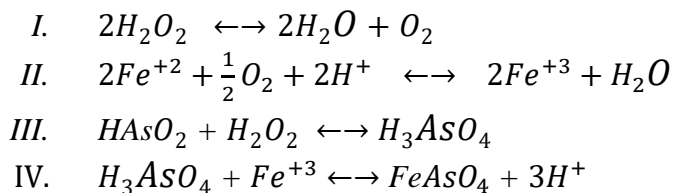
No sólo en la enargita existe presencia de arsénico a continuación, se presenta la Tabla 2.5 de los distintos minerales en donde se puede encontrar el arsénico.

Tabla 2.5: *Minerales típicos con presencia de arsénico (Valenzuela, 2000).*

Arseniuros	Niquelina Safflorita Escuterudita	NiAs_2 $(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni})\text{As}_2$ COAs_3
Sulfuros y Sulfosales	Arsenopirita Pirita Arseniacal Cobalita Enargita Oropimente Rejalgar Tenantita	FeAsS $\text{Fe}(\text{As}, \text{S})_2$ CoAsS Cu_3AsS_4 As_2S_3 As_4S_4 (Cu, Fe)
Óxidos	Arsenolita Claudetita	As_2O_3 As_2O_3

Arsenatos	Olivenita Escorodita	$Cu_2(AsO_4)OH$ $FeAsO_4 * 2H_2O$
-----------	-------------------------	--------------------------------------

Una forma eficiente para precipitar el arsénico es como arsenato férrico o escorodita ($FeAsO_4 * 2H_2O$), se requiere una relación Fe/As superior a 3. Para ello se necesita agregar a la solución de lixiviación sulfato ferroso, debido a que el arsénico como el hierro se encuentran en su estado de oxidación menor, se usa una solución de H_2O_2 para ser oxidados, en un medio relativamente ácido, según las siguientes reacciones (Aghemio, 2001).



Secuencia de reacciones que suceden en el sistema acuoso, en el que actúan los agentes oxidantes y la mena, donde se forma la escorodita.

La remoción de arsénico por precipitación desde soluciones constituye un desafío serio. No solo el nivel de arsénico tiene que ser bajo las normas establecidas, sino que, los sólidos que son precipitados deben ser lo suficientemente estables, para no liberar arsénico al medio ambiente. Es el arseniato férrico y los compuestos relacionados, parecen ser los medios más estables para la inmovilización del arsénico, siendo el más ventajoso el compuesto Fe_3^+ / As_5^+ bien caracterizado: escorodita cristalina ($FeAsO_4 * 2H_2O$) (G.P. Demopoulos, 1995).

La captura y neutralización del arsénico resulta tarea importante para las empresas mineras. Hoy en día se han desarrollado variados procesos para la remoción del arsénico disuelto. A continuación, en la Tabla 2.6, se resume la remoción de arsénico desde soluciones (Jerez, 2015).

Tabla 2.6: *Procesos para remoción de arsénico (Twidwell et al., 1999).*

Precipitación	Arseniato de Ca Arseniatos minerales Arseniatos ferrosos
Adsorción	Ferrihidrita Hidróxido de amonio Alúmina Carbón activado Otros sorbentes
Intercambio iónico/Osmosis inversa	Intercambio iónico Intercambio iónico líquido Osmosis inversa
Procesos de cementación	Cementación de Fe

En la Tabla 2.6, se puede apreciar el principal proceso utilizado para la precipitación de arsénico, es en forma de arseniato.

La scorodita puede ser precipitada a temperaturas menores a los 100°C pero con una estructura amorfa, sin embargo, en los últimos años, nuevos procesos han logrado realizar la precipitación de scorodita cristalina a temperaturas bajo los 100°C (Fujita, 2008).

Se realizaron pruebas de precipitación a 80°C y 90°C, en las pruebas a 80°C se realizó un experimento de neutralización-precipitación convencional, con una concentración de $Cl\ 3\ M$. En este ensayo, una solución de $HCl\ 1\ M$ se neutralizó a pH 4 durante 1 hora usando una solución de $NaOH$, bajo estas condiciones según informaron los autores las pruebas fueron decepcionantes.

En el ensayo de precipitación controlada, se repitió a 95 ° C, con un pH 3 durante 3,5 horas. En ausencia de control de sobresaturación se observó una prevalencia de nucleación homogénea y se produjo arseniato férrico amorfo, la obtención de scorodita cristalina por este método y a esta temperatura solo fue posible a través de la nucleación heterogénea en las paredes del reactor (G.P. Demopoulos, 1995).

Posibles precipitados de óxido de hierro con arsénico se pueden formar dependiendo de las condiciones operacionales a las cuales se realiza la precipitación (VINK, 1996)

3 Procedimiento experimental

3.1 Descripción de materiales y reactivos

Para la realización de las pruebas de lixiviación, se utilizaron diferentes reactivos e instrumentos de laboratorio, los que se detallan a continuación:

3.1.1 Cloruro de sodio

El cloruro de sodio ($NaCl$), de marca winkler, utilizado en las pruebas de agitación mecánica, con un peso molecular de 58,44 g/mol .

3.1.2 Ácido sulfúrico

Ácido sulfúrico (H_2SO_4) utilizado es marca Winkler, de pureza 95% - 97% y densidad 1,84 $[kg/L]$ peso molecular 98.08 $[g/mol]$.

3.1.3 Hidróxido de sodio.

El Hidróxido de sodio ($NaOH$) utilizado es de marca Winkler y de peso molecular 39,99 g/mol .

3.1.4 Aldoxima LIX 860-NIC.

Para realizar la extracción por solvente se utilizará un tipo de orgánico al 10 % v/v: una aldoxima LIX 860-NIC. Para realizar las diluciones se utilizará un solvente isoparafínico. La aldoxima es un buen orgánico en la extracción de cobre.

3.1.5 Cetoxima LIX 84-IC

Para realizar la extracción por solvente se utilizará un tipo de orgánico al 10 % v/v: una cetoxima LIX 860-NIC. Para realizar las diluciones se utilizará un solvente isoparafínico. La cetoxima es un buen orgánico en la re-extracción de cobre.

3.1.6 Óxido de hierro (III)

De peso molecular 159.69 g/mol, utilizado para la precipitación de arsénico.

3.2 Equipos utilizados

Para la realización de las pruebas de lixiviación, se utilizaron diferentes equipos, los cuales se describen y enumeran a continuación.

3.2.1 Agitadores mecánicos

Se utilizan agitadores mecánicos OSD-20 marca BOECO, para las pruebas preliminares de lixiviación, posee un agitador con barras de teflón y un regulador de rpm, ver Figura 3.2.



Figura 3.1: Agitadores mecánicos en funcionamiento

3.2.2 Medidor de pH

La medición de pH se realiza al iniciar las pruebas de lixiviación, se registra otra media al término de la primera semana y por último se realiza una medición al término de la prueba, es decir, a las 336 horas de lixiviación. Para dichos registros de pH, se utiliza un electrodo Hanna Instruments modelo HILAB.



Figura 3.2: *Medidor de pH*

3.2.3 Medidor de potencial

Instrumento proporcionado por el laboratorio de química de la Universidad de Talca, marca Lab-Tec, utilizado para medir potencial de oxidación al inicio, término de primera semana y final de cada prueba de lixiviación, está compuesto de un electrodo de potencial $Ag/AgCl$ 3,5M KCl .



Figura 3.3: Medidor de potencial de oxidación

3.2.4 Bomba de vacío

Bomba de vacío utilizada al final de cada prueba de lixiviación de 2 semanas, necesaria para separar los sólidos del PLS final resultante.



Figura 3.4: Bomba de vacío

3.2.5 Agitadores magnéticos

Marca POBEL, con regulador de calefacción y rpm, con carcasa de aluminio anticorrosiva y un plato superior de acero inoxidable, en la Figura 3.6 se puede apreciar en funcionamiento, en la preparación de soluciones lixiviantes.



Figura 3.5: *Agitador magnético en funcionamiento*

3.2.6 Agitador termo calefaccionado

Shaking water bath, modelo 110x12 utilizado para las pruebas de lixiviación una capacidad para trabajar con 12 matraces de 250 mL. Tiene la capacidad de regular la velocidad de agitación y la temperatura en su interior.



Figura 3.6: *Agitador termo calefaccionado en funcionamiento*

3.3 Concentrado de cobre con alto contenido de arsénico

Para las pruebas de lixiviación, se utilizó un concentrado de cobre con alto contenido de arsénico, presente principalmente en el concentrado en forma de enargita.

La muestra fue tamizada entre las mallas #30 y #400 de la serie Tyler, para obtener el análisis granulométrico, el P80 se encuentra en 150 micras. Para los ensayos se utiliza la fracción bajo #100 es decir bajo 150 micras



Figura 3.7: *Concentrado de cobre enargítico*

3.3.1 Análisis químico del concentrado

Los datos obtenidos del análisis químico fueron realizados mediante espectrometría, en el laboratorio de la Universidad de Concepción, que son resumidos en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: *Composición química del concentrado de cobre (%)*

Cu	Fe	As	S
35,0	13,5	5,2	22,1

3.3.2 Analisis mineralógico del concentrado

Se tiene un concentrado de cobre, mayoritariamente enargita (Cu_3AsS_4), proveniente de la División Ministro Hales, ubicada a 10 km al norte de Calama. En la Tabla 3.2 se muestra la composición de este concentrado.

Tabla 3.2: *Composición mineralógica de especies que contienen cobre.*

Compuesto	Fórmula	Porcentaje %
Calcopirita	$CuFeS_2$	3,10
Calcosina	Cu_2S	25,00
Covelina	CuS	1,12
Bornita	Cu_5FeS_4	0,39
Enargita	Cu_3AsS_4	31,50

En la Tabla 3.2 se aprecia que los minerales que van a aportar el Cu son diversos, pero, tienen la particularidad deseada que contenga un alto contenido de enargita también, es sobresaliente el contenido de pirita ya que, puede ser una fuente de hierro.

Estos datos de composición mineralógica fueron proporcionados al momento de recibir el concentrado mediante un análisis QEMSCAN.

3.4 Trabajo experimental

3.4.1 Preparacion de soluciones lixiviantes en pruebas preliminares

Para las pruebas preliminares las soluciones lixiviantes se prepararon en matraces aforados de 1 L, se agregó en primera instancia el agua destilada (350 mL aproximadamente), enseguida, se agrega el ácido sulfúrico requerido dependiendo del ensayo. Los matraces son agitados cuidadosamente, procurando que los reactivos queden en solución, para continuar, se agrega agua destilada hasta el aforo del matraz. Una vez que se llega hasta el aforo, se retiran 100 mL de la solución lixivante, estos 100 mL serán la solución que se reponga cada vez que se tomen muestras, para finalizar, se sella y se rotula adecuadamente según la condición de estudio

3.4.2 Preparación de soluciones lixiviantes para Agitador termo calefaccionado

Para las pruebas realizadas en el agitador termo calefaccionado, las soluciones se prepararon en matraces aforados de 250 mL, al igual como se mencionó anteriormente, se agregó agua destilada hasta 1/3 del matraz, para luego, agregar la cantidad de ácido sulfúrico calculado con anterioridad, según la condición de estudio, una vez agregado el ácido, se comienza a agitar hasta observar que los reactivos queden en solución, más tarde, se agrega agua destilada hasta el aforo del matraz, rotulando y sellando adecuadamente.

3.4.3 Pruebas preliminares de lixiviación

Se realizaron 4 pruebas preliminares de lixiviación, con un tiempo de duración de 2 semanas. Los resultados de estas primeras pruebas indicaron cuales son las mejores condiciones de tratamiento y cuál de los reactivos realizará una mayor extracción de cobre y arsénico.

En la Tabla 3.3, se muestra un resumen de los niveles propuestos para las pruebas preliminares de lixiviación.

Tabla 3.3: Niveles propuestos para pruebas en agitadores mecánicos

Prueba	Temperatura (°C)	Cl ⁻	H ⁺ M
1A	35	50	0.2
2A	35	100	0.2
1B	35	50	0.5
2B	35	100	0.5

El sistema consiste en vasos de precipitado de un volumen de 1L, provistos de un agitador mecánico que opera a 300 rpm

El sistema es instalado sobre una planta de calentamiento, en este caso sobre un agitador magnético con regulador de temperatura, bajo la cual se ajusta a 35 °C, la cual es medida con un termómetro. La concentración de cloruro se ajusta con cloruro de sodio (*NaCl*) a 50 g/L Y 100g/L , enseguida, la concentración de ácido se fija entre 0.2 y 0.5 M de ácido sulfúrico.

Se prepara una solución madre que contiene los niveles y concentraciones propuestos en la Tabla 3.3, se calienta y se asegura que la solución llegue a la temperatura de estudio, en ese momento se agregó el sólido completando el volumen de 1L, y dejando en su superficie papel parafilm con pequeños orificios, con el fin de evitar que el agua del sistema se evapore, para finalizar, realizando este último paso se comenzó con la lixiviación.

Se realizan controles de pH y del potencial de oxidación, se tiene que asegurar que el volumen del sistema siempre sea el mismo, se repone la solución que se extrae y se pierde por evaporación. Las muestras son tomadas con una pipeta, el pH es medido con un pH-metro.

Por último, una vez que se realice la última muestra, se filtra con una bomba de vacío y se seca el sistema.

Las muestras que se toman, se analizan en términos del cobre y el PLS final se analiza en términos de cobre y arsénico, para ver su concentración, por absorción atómica.

La Figura 3.8, representa un esquema del sistema utilizado en la lixiviación con agitadores mecánicos.

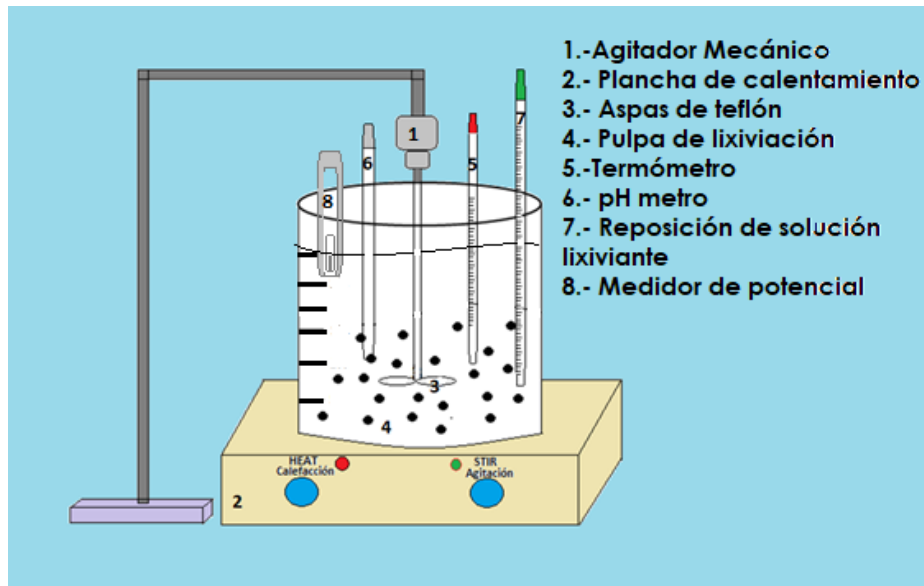


Figura 3.8: Esquema demostrativo de una lixiviación en agitadores mecánicos
 Fuente: Elaboración propia

3.4.4 Pruebas en Agitador termo calefaccionado

Se realizaron 11 pruebas en el agitador termo calefaccionado, las cuales se dividieron en 2 grupos, las condiciones se pueden apreciar en las Tablas 3.4 y 3.5.

Tabla 3.4: Niveles propuestos para el primer grupo de pruebas en el agitador termo calefaccionado

Pruebas propuestas para agitador	T °C	Cl ⁻ (g/L)	H ⁺ M
1	35	20	0.20
2	35	20	0.35
3	35	50	0.35
4	35	50	0.50
5	35	100	0.35

Tabla 3.5: Niveles propuestos para el segundo grupo de pruebas en el agitador termo calefaccionado

Pruebas propuestas para agitador	T °C	Cl ⁻ (g/L)	H ⁺ M
6	50	20	0.20
7	50	20	0.35
8	50	50	0.50
9	50	50	0.20
10	50	100	0.20
11	50	100	0.50

Para la realización de las pruebas se utilizó un agitador termo calefaccionado, con el cual es posible trabajar en simultaneo con hasta 12 matraces erlenmeyer de 250 mL, pero en este caso, por temas de seguridad y mantener un cuidado minucioso del equipo, se decidió utilizar matraces de 500 mL una solución lixivante de 250 mL, es por esto que, al utilizar los matraces de 500 mL, se puede operar en simultaneo hasta 6 pruebas.

Para comenzar la preparación de las pruebas, en primera instancia, se tiene que llenar el agitador termo calefaccionado con aproximadamente 8 a 11 litros de agua potable, luego, es necesario acomodar los matraces en el agitador termo calefaccionado, una vez que se acomodan los matraces, es necesario con un embudo agregar la solución lixivante ya preparada, cuando ya se deposita la solución, se enciende el equipo y se ajusta a los parámetros de estudio, una vez que se alcanza la temperatura requerida (el equipo consta un sistema de calentamiento), se deposita el concentrado de enargita en los matraces, dejando en la parte superior de cada matraz papel parafilm con pequeños orificios (ver Figura 3.6), una vez realizado todo lo anterior se hace funcionar el equipo, ajustando las revoluciones a un valor no mayor de las 110 rpm (es necesario marcar cada matraz con los parámetros que se están utilizando, para tener un orden y organización al momento de tomar las muestras).

Al término de las pruebas, se decidió repetir 2 condiciones descritas en la Tabla 3.6, con el objetivo de comprobar el efecto del cloruro y buscar el tipo de control del sistema.

Tabla 3.6: Niveles propuestos para pruebas finales de lixiviación

Prueba	Temperatura (°C)	Cl ⁻ (g/L)	H ⁺ M
3A	35	0	0.2
3B	16	50	0.5

3.4.5 Toma de muestras

Para llevar a cabo la toma de muestras, tanto para los agitadores mecánicos como para el agitador termo calefaccionado, en primera instancia, es necesario reponer el volumen de agua que se ha evaporado, esto se hace con agua destilada, se rellena la solución hasta el nivel inicial y enseguida se deja decantar el sólido por aproximadamente 15 minutos, una vez que se observa la película de PLS, se procede con una jeringa tomar muestras de 5 mL de solución, para la lixiviación en agitadores mecánicos, se decide tomar muestras periódicas, la primera semana todos los días, a partir de la segunda semana, se extraen muestras día por medio, para la toma de muestras en el agitador termo calefaccionado, se decide tomar muestras día por medio, para la primera y segunda semana de lixiviación.

Una vez extraídas las muestras, es necesario filtrarlas, esto se hace con filtros de jeringa (ver Figura 3.9).



Figura 3.9: *Proceso de filtrado de muestras*

Cuando se está realizando el proceso de filtrado, la muestra libre de impurezas es depositada en vasos para muestras de 20 mL, como se muestra en la Figura 3.10, es fundamental rotular cada vaso con las condiciones de trabajo y fecha en que se toma la muestra.

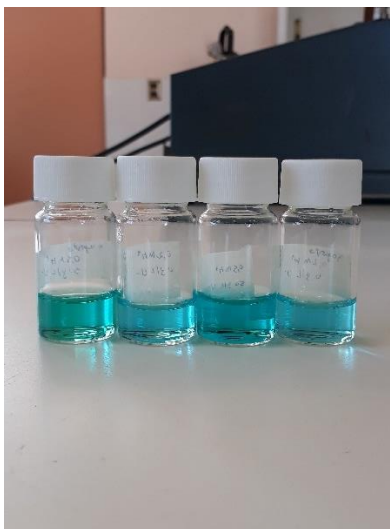


Figura 3.10: *Vasos de muestras 20 mL*

3.4.6 Procedimiento para la extracción por solvente

Con el objetivo de extraer el cobre desde el PLS, se decide hacer una extracción por solvente. El PLS a utilizar, es el que entregó un mejor resultado de recuperación de arsénico.

Se utiliza un tipo de orgánico al 10 % v/v: una aldoxima LIX 860-NIC y cetoxima LIX 84-IC, una mezcla de ambas al 50:50. Para realizar las diluciones se utiliza un solvente isoparafínico.

Se utilizará la siguiente razón de O/A:

Razón de fases:(O/A): 1/1 Vol. Orgánico: 100 mL Vol. Acuoso: 100 mL.

Una vez que se tiene la razón 1/1 de O/A y para comenzar la etapa de extracción, el orgánico es depositado en primera instancia en el embudo decantador de 250 mL, para luego añadir el PLS. Una vez que ambas soluciones están en el embudo, se comienza con una agitación manual por un periodo de tres minutos.

Al término del tiempo de agitación manual, se podrá observar la separación de fases, en donde el orgánico cargado que es la solución orgánica que recibe la especie valiosa, en la operación de intercambio de iones en líquido, quedará en la zona superior del embudo y en la parte inferior quedara el refino, que es la solución acuosa resultante del intercambio iónico con una menor concentración de la especie valiosa. Cuando se terminan de separar las fases, se abre la válvula del decantador, y en un vaso precipitado de 250 mL se deja caer el refino.

Para la re-extracción, se prepara una solución de 2M de H₂SO₄ (llamada electrolito pobre), esta solución se pone en contacto con el orgánico cargado y se procede a una agitación manual por un periodo de tres minutos, cuando se para la agitación se espera la separación de fases, se abre la válvula del decantador y se deja caer el electrolito pobre, que es la solución acuosa que recibe la especie valiosa en la operación de intercambio iónico en líquido, quedando un orgánico descargado, el que es utilizado nuevamente en la etapa de extracción.

3.4.7 Precipitación de arsénico

La precipitación de arsénico se realizó con la solución de la prueba que arrojó la recuperación de As más alta.

Antes de comenzar con la precipitación del arsénico, se monta el sistema en vasos precipitados de 1L, se deposita la solución a la que se le realizó una extracción por solvente. El volumen total es de 200 mL, la solución se ajusta hasta un pH cercano a 2, agregando NaOH a una concentración del 20%, una vez que se llega a los valores del pH, se comienza a calentar la solución sobre los 90°C, cuando la temperatura ha llegado a su punto se agrega el óxido de hierro a una razón molar Fe/As de 3 y al mismo tiempo se comienza con la inyección de O₂.

Se necesitan parámetros bien controlados para poder realizar la precipitación de arsénico.

4 Resultados y discusiones

4.1 Resultados pruebas de lixiviación

Las pruebas y resultados que se describirán a continuación fueron de carácter preliminar, en base a esto, los mejores resultados obtenidos de forma preliminar fueron replicados en matraces, en el agitador termo calefaccionado.

4.1.1 Lixiviación en agitadores mecánicos con variación en la concentración de cloruro a 35°C con 2 semanas de lixiviación

En la Figura 4.1, se puede apreciar que al usar una concentración de 50 y 100 g/L de Cl^- , con una concentración de ácido sulfúrico de 0.2 M, la recuperación de cobre obtiene buenos resultados, alcanzando valores de recuperación de 43 % para el caso de 50 g/L de Cl^- , mientras que en la prueba que se utilizó 100 g/L de Cl^- , se alcanzaron recuperaciones de 36,34 %.

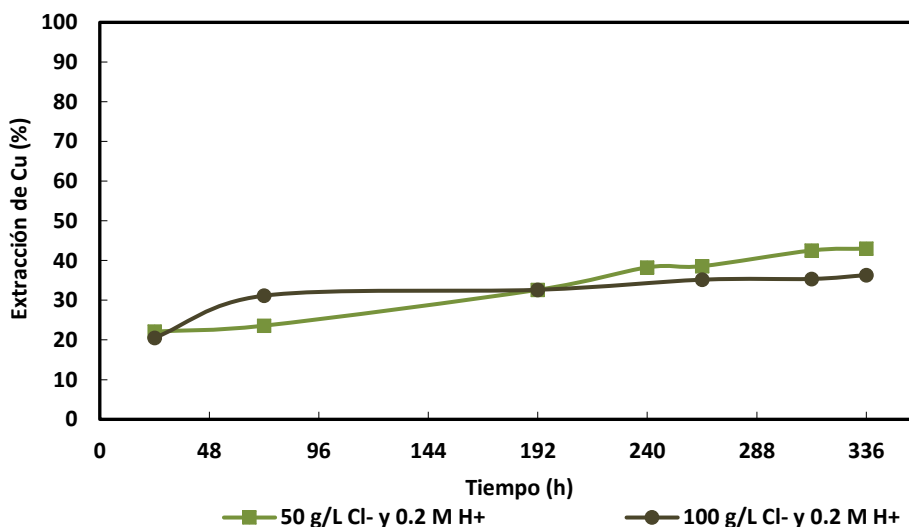


Figura 4.1: Extracción de cobre en agitadores mecánicos, usando 50 y 100 g/L de Cl^- , con 0.2 M de H^+ , a 35°C, 2 semanas de lixiviación.

En la Figura 4.2 se muestra el porcentaje de extracción de Cu, los parámetros con que se trabajó en estas pruebas son 50 y 100 g/L de Cl^- , 0,5 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4), a una temperatura de 35°C y a 300 rpm.

Se puede apreciar que a partir de las 24 horas de lixiviación, se tiene un porcentaje bueno de 34,46% en cuanto a la extracción de Cu, teniendo en cuenta que se trabajó con enargita, un mineral sulfurado de cobre altamente refractario (Filippou et al., 2007), gráficamente se puede ver que, a partir del segundo día de lixiviación, en la condición de la línea morada (50 g/L Cl^- y 0,5 M H^+), se obtienen mejores resultados de extracción de cobre pero, se puede observar que en el último día de lixiviación, la extracción se tiende a equipar.

Al observar estos primeros resultados de las pruebas preliminares, para la condición de la línea morada en la Figura 4.2, se propone una lixiviación de no más allá de 192 horas, en este punto se la recuperación de cobre se comienza a estabilizar, por lo tanto, no tiene sentido seguir lixivando si las recuperaciones posteriores no tienen un aumento considerable. Industrialmente seguir lixivando significaría una pérdida económica.

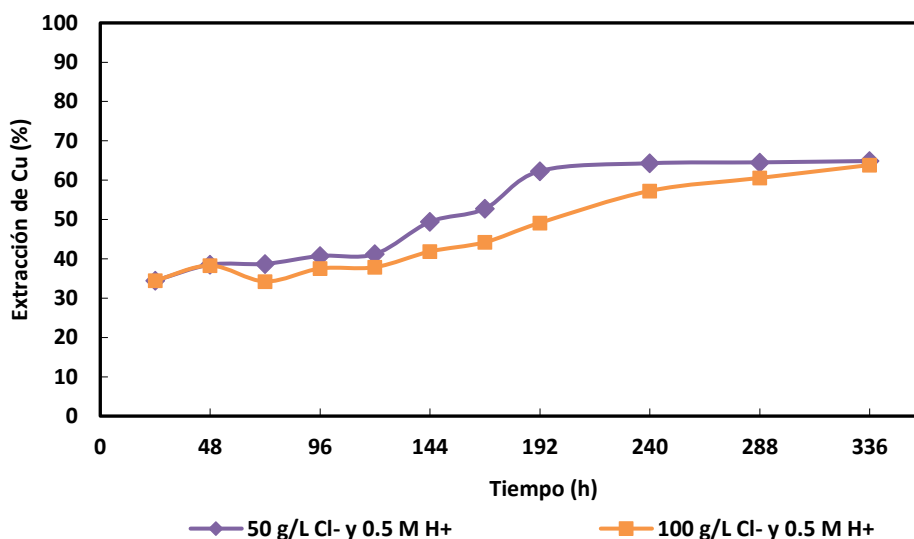


Figura 4.2: Extracción de cobre en agitadores mecánicos, usando 50 y 100 g/L de Cl^- , con 0.5 M de H^+ , a 35°C , 2 semanas de lixiviación.

Al comparar las condiciones de lixiviación, se puede observar gráficamente en la Figura 4.3, que al aumentar las concentraciones de ácido sulfúrico de 0,2 a 0,5 M H^+ , se logra una recuperación considerablemente mayor, de 43 a 64,88% respectivamente cuando se utilizaron 50 g/L de Cl^- , y de 36,34 a 63,85 % cuando se utilizó 100 g/L de Cl^- , con estos resultados se comprueba lo expuesto por Castillo (2015), que precisamente obtiene mejores resultados en la extracción de cobre al aumentar de 0,2 a 0,5 M la concentración de ácido.

Es importante mencionar que esta prueba preliminar fue la que arrojó mejores resultados, en cuanto a la extracción de cobre, condición óptima que se propone y se repetirá en matraces de 500 mL en el agitador termo calefaccionado a 50 °C y en una nueva prueba en agitadores mecánicos, en matraces de 1L a una temperatura ambiente, cercana a los 16 °C, con el fin de buscar el tipo de control (difusional, químico o mixto).

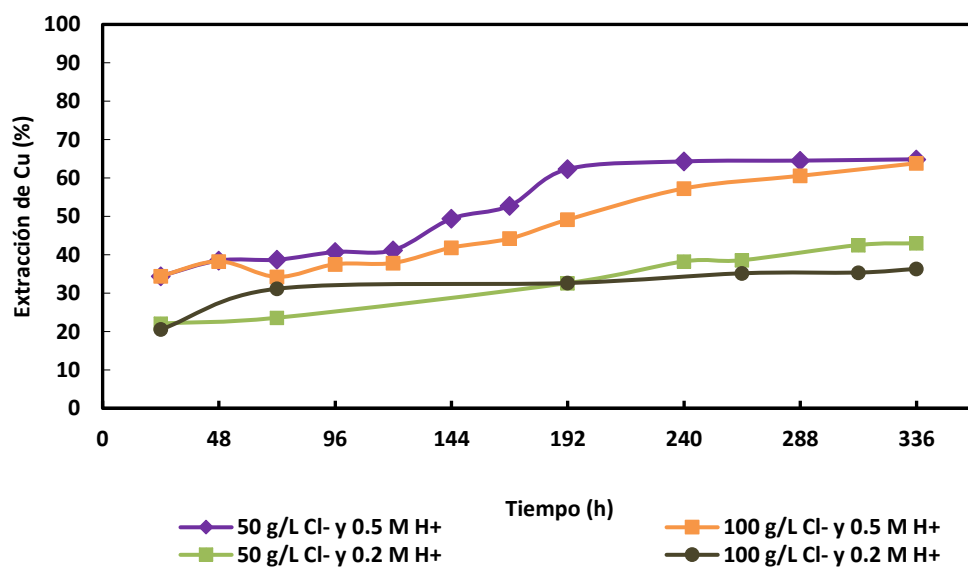


Figura 4.3: Extracción de cobre en agitadores mecánicos, usando 50 y 100 g/L de Cl^- , con 0,2 y 0.5 M de H^+ , a 35°C, 2 semanas de lixiviación.

4.1.2 Efecto del potencial de lixiviación en la extracción de cobre en pruebas preliminares

En las Figuras 4.4 y 4.5, se puede observar que las gráficas muestran el porcentaje de extracción de cobre y su respectivo potencial en solución. Se puede apreciar que en la Figura 4.4, la extracción de cobre a las dos semanas de lixiviación, utilizando 50 y 100 g/L de cloruro con 0.2 M de ácido sulfúrico, no superó el 45 %, si se analiza el potencial con el cual se estuvo lixiviando, se puede deducir en general que, bajo las 80 horas de lixiviación las pruebas no estaban en una ventana óptima para la lixiviación de un mineral sulfurado, para extraer un mayor porcentaje de cobre, como dicen los autores (Velásquez, et al., 2010), una ventana óptima para la lixiviación de un mineral sulfurado es de 560-620 (mV) (SHE), bajo esta ventana de potencial se evita que se forme una capa pasiva. Aun así, para la condición de 100 g/L, a partir de las 80 horas alcanza a entrar en la ventana óptima de potencial, del mismo modo, para la condición de 50 g/L, a partir de las 160 horas logra entrar en la ventana óptima, logrando buenas recuperaciones de cobre.

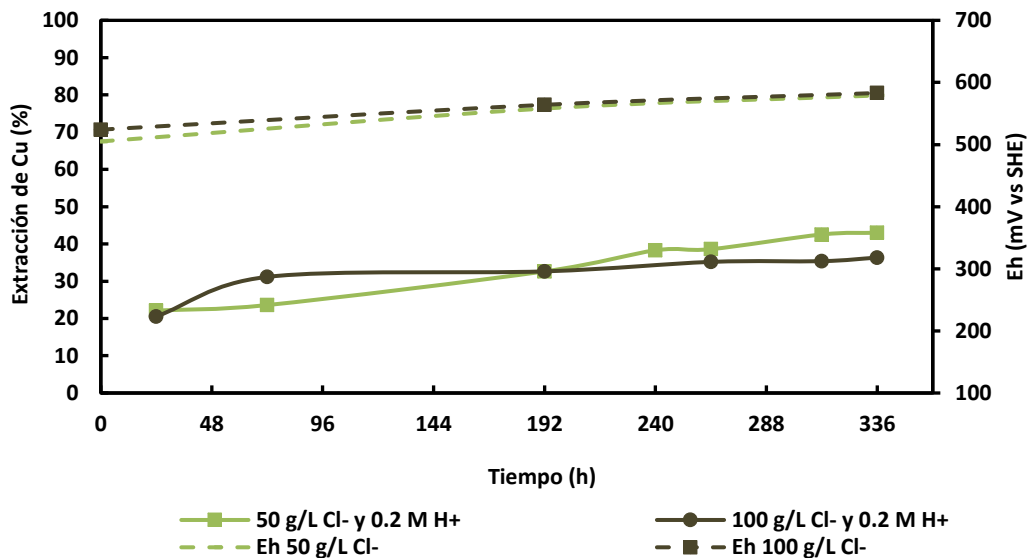


Figura 4.4: Extracción de cobre en agitadores mecánicos, usando 50 y 100 g/L de Cl⁻, con 0.2 M de H⁺, a 35°C, 2 semanas de lixiviación vs potencial Eh

A su vez, en la Figura 4.5, se logra apreciar a que, a partir de las 160 horas de lixiviación las dos condiciones, logran entrar a la ventana optima de potencial, lo que conlleva un significativo aumento en la extracción de cobre, llegando a recuperación cercanas al 65%, para ser enargita un mineral sulfurado, es un resultado muy favorable de recuperación, es importante mencionar que se trabajó a una temperatura de 35 °C, se aumentó la concentración de ácido sulfúrico y solo 2 semanas de lixiviación.

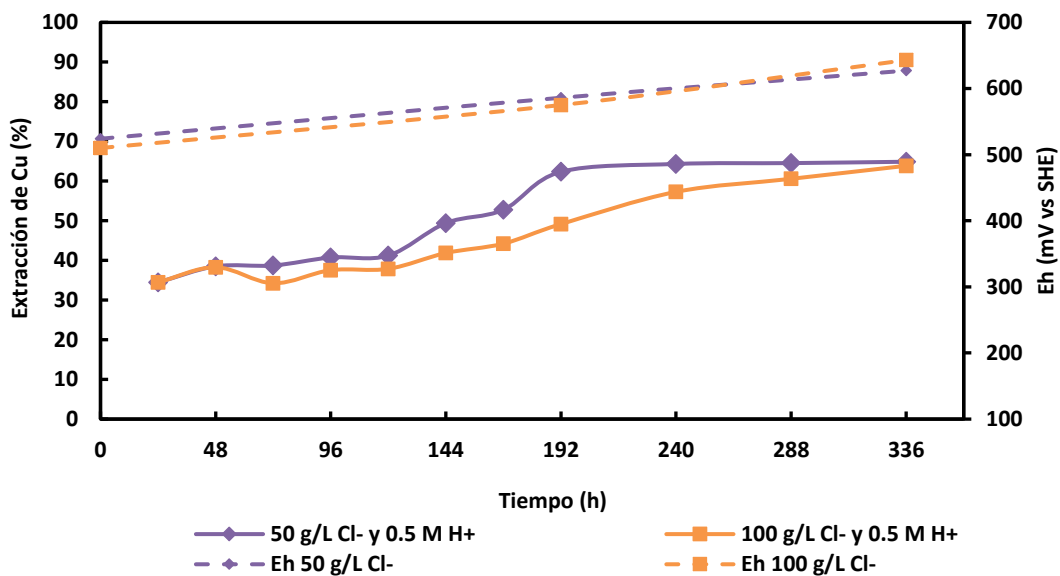


Figura 4.5: Extracción de cobre en agitadores mecánicos, usando 50 y 100 g/L de Cl⁻, con 0.5 M de H⁺, a 35°C, 2 semanas de lixiviación vs potencial Eh.

4.1.3 Efecto del pH en la extracción de cobre en pruebas preliminares

Si se analiza termodinámicamente los resultados obtenidos y mirando los diagramas de estabilidad expuestos por (Kantar, 2002), se trabajó bajo las condiciones en las cuales es factible extraer cobre desde un mineral sulfurado (es importante señalar que no se trabajó bajo las mismas condiciones de los diagramas expuestos por el

autor, pero los resultados dan un visión muy cercana en cuanto a la extracción de cobre).

Esto quiere decir a pH bajos y condiciones oxidantes, si el pH fuera controlado en todo momento a valores bajos, se esperaría que la extracción de cobre aumentara a lo largo de la prueba.



Figura 4.6: PLS, 2 semanas de lixiviación, izquierda; 50 g/L Ct con 0.2 M H⁺, derecha; 100 g/L Ct 0.5 M H⁺



Figura 4.7: PLS, 2 semanas de lixiviación, izquierda; 50 g/L Ct con 0.5 M H⁺, derecha; 100 g/L Ct 0.5 M H⁺

4.2 Resultados en agitador termo calefaccionado con variación en la concentración de cloruro a 35°C, con 2 semanas de lixiviación

Las pruebas y resultados que se describirán a continuación, los mejores resultados que se obtuvieron de forma preliminar serán replicados en matraces de 500 mL, pero con una solución de 250 mL (como se dijo en el Capítulo 3, para darle una

mayor seguridad al equipo), utilizando el agitador termo calefaccionado, bajo las condiciones descritas anteriormente, (ver Tabla 3.4 y 3.5).

En la Figura 4.8, se puede apreciar una comparación en cuanto al porcentaje de extracción de cobre, utilizando el agitador termo calefaccionado, es importante mencionar que se trabajó a una temperatura constante de 35 °C, durante dos semanas. Se puede evaluar gráficamente que al trabajar a estas temperaturas el porcentaje de extracción de cobre no alcanza recuperaciones ideales. La recuperación desde las 48 hasta las 216 horas no es gravitante, se podría decir que la lixiviación entro en una zona de pasividad, debido a la forma constante de la curva. Aun así, desde las 216 horas, la lixiviación comienza a tener mejores recuperaciones, lo que haría pensar que al trabajar a estas temperaturas y bajo estas condiciones, es necesario tener un mayor tiempo de lixiviación para poder obtener mejores porcentajes de recuperación.

Un aumento en las concentraciones de cloruro no asegura una mejor extracción de cobre (Velásquez, et al., 2010), pero observando el gráfico 4.8, se puede decir, que las concentraciones de cloruro si tienen un mayor efecto en cuanto a la extracción, cuando se trabaja a temperaturas no tan elevadas, bajo estos parámetros las mejores recuperaciones se alcanzaron en P5 utilizando 100 g/L de Cl⁻ y 0.35 M de H⁺, logrando una recuperación cercana al 43%.

Comparando la concentración de ácido, se puede decir que al comprar P1 (rojo) Y P2 (azul), al aumentar de 0.2 a 0.35 M de H⁺, se logra una extracción mayor con la segunda concentración de ácido, al comparar P3 (verde) Y P4 (morado) no se ven reflejados cambios en la recuperación al aumentar de 0.35 a 0.5 M de H⁺.

Bajo estas condiciones es necesario un tiempo de lixiviación superior a 2 semanas, debido a que, gráficamente se puede apreciar que en ningún momento la curva toma una forma constante.

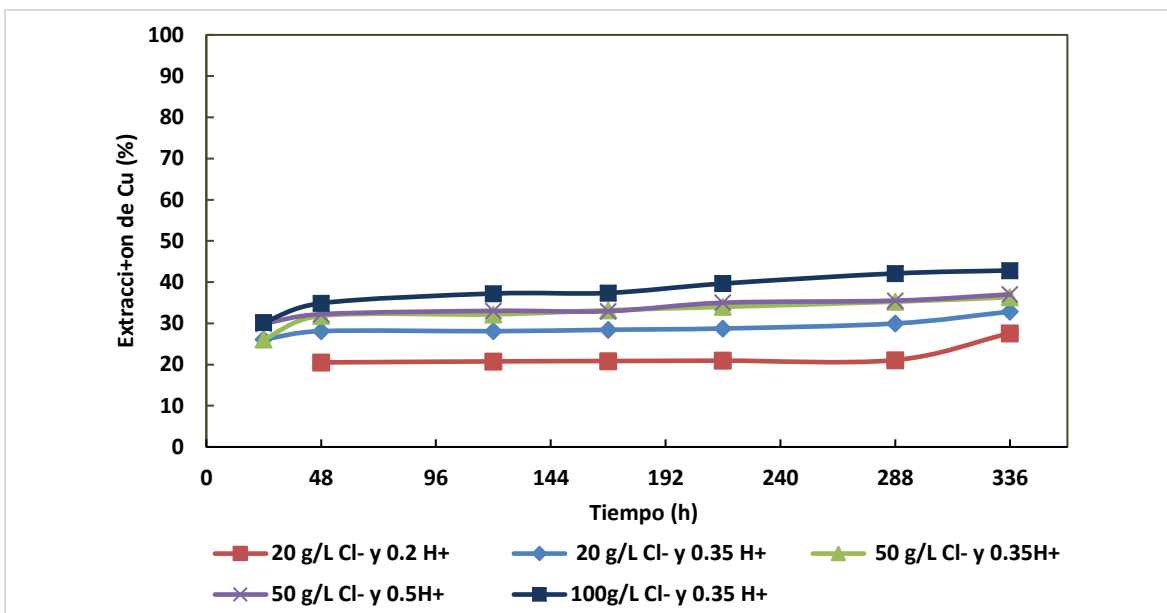


Figura 4.8: Extracción de cobre en Agitador termo calefaccionado, a 35°C, dos semanas de lixiviación.

4.2.1 Efecto del potencial de lixiviación en la extracción de cobre a 35°C, con 2 semanas de lixiviación

Al observar la Figura 4.9, se puede apreciar que, al término de la primera semana, la mayoría de las pruebas entran a la zona óptima de potencial de lixiviación, y en donde se pueden obtener mejores porcentajes de extracción de cobre. Es por esto y como se dijo anteriormente, bajo estas condiciones, es necesario un tiempo de lixiviación superior a 2 semanas. Pero sólo un punto aumento esto quizás fue debido a un error de análisis.

La prueba que arroja la mejor recuperación es en la que se trabajó con 100 g/L de Cl⁻, con 0.35 M de H⁺, a 35°C, en la Figura 4.9, muestra el potencial más alto alcanzado de 598 Eh vs SHE.

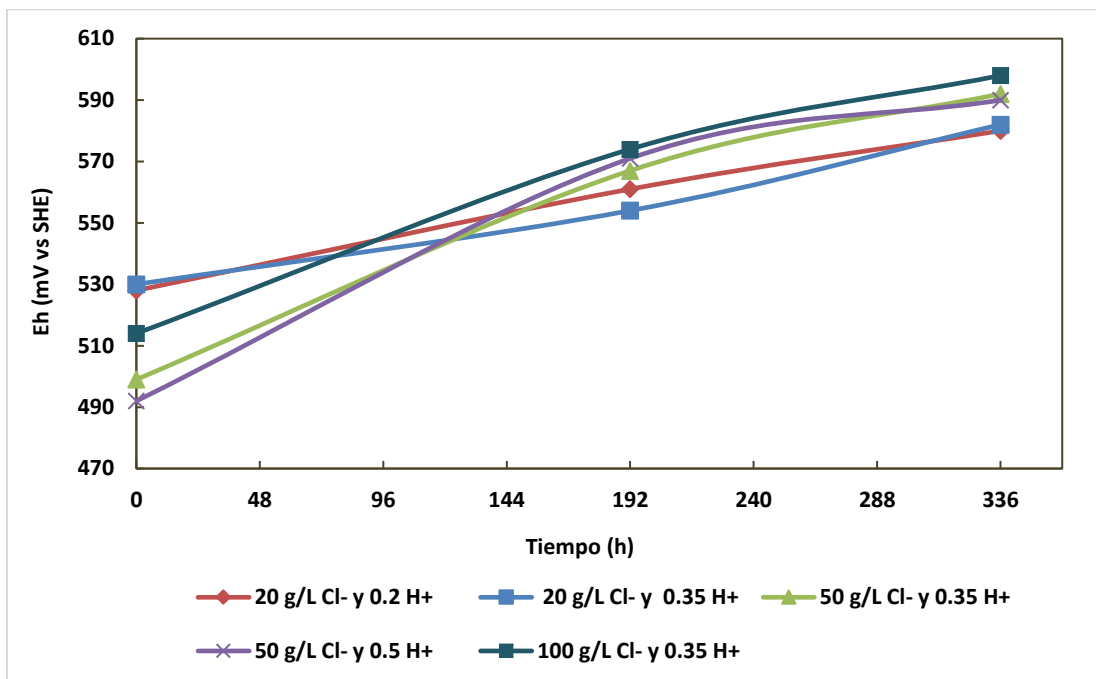


Figura 4.9: *Potencial de oxidación en pruebas en agitador termo calefaccionado a 35°C, 2 semanas de lixiviación.*

4.2.2 Efecto del pH en la extracción de cobre a 35°C, con 2 semanas de lixiviación

En la Figura 4.10, se puede ver el efecto del pH en la solución, la cual no representa un riesgo en cuanto a la extracción de cobre ya que, todas las pruebas se encuentran debajo del rango de precipitación.

Por último, al analizar y comparar las Figuras 4.8 y 4.10, se puede decir que mientras más bajo este el pH de la solución, el porcentaje de extracción de cobre es más alto.

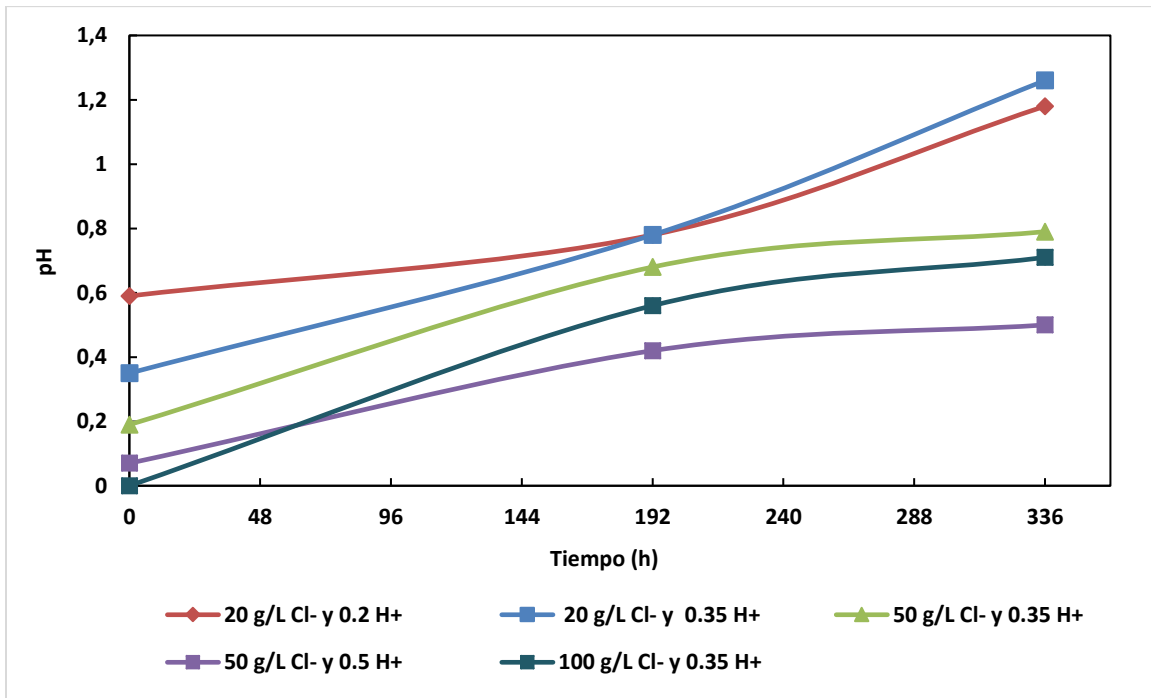


Figura 4.10: pH en pruebas en agitador termo calefaccionado a 35°C, 2 semanas de lixiviación.

4.3 Resultados en agitador termo calefaccionado, con variación en la concentración de cloruro a 50°C, con 2 semanas de lixiviación

Los resultados que se describirán a continuación son los que arrojaron mejores resultados en cuanto a la extracción de cobre desde un mineral enérgico.

En la Figura 4.11, se puede apreciar el éxito de la lixiviación en medios clorurados, trabajando a 50°C y con los parámetros descritos en la Tabla 3.5, es importante señalar que la mejor recuperación se obtiene en estas pruebas y la condición de trabajo fue de 50 g/L Cl⁻, con 0.5 M H⁺, logrando una extracción de cobre del 72.98%.

Otro punto importante para discutir, es la amplia diferencia en cuanto a la extracción de cobre que se presenta en la condición de 100 g/L de Cl^- , al trabajar con 0.2 Y 0.5 M de H^+ , bajo el primer parámetro se logra alcanzar una extracción cercana al 40%, mientras que al aumentar la concentración de H_2SO_4 , la extracción se ve ampliamente favorecida logrando valores de extracción cercanos al 70%, y ocurre el mismo fenómeno cuando se trabajó con 50 g/L de Cl^- a 0.2 y 0.5 M de H^+ .

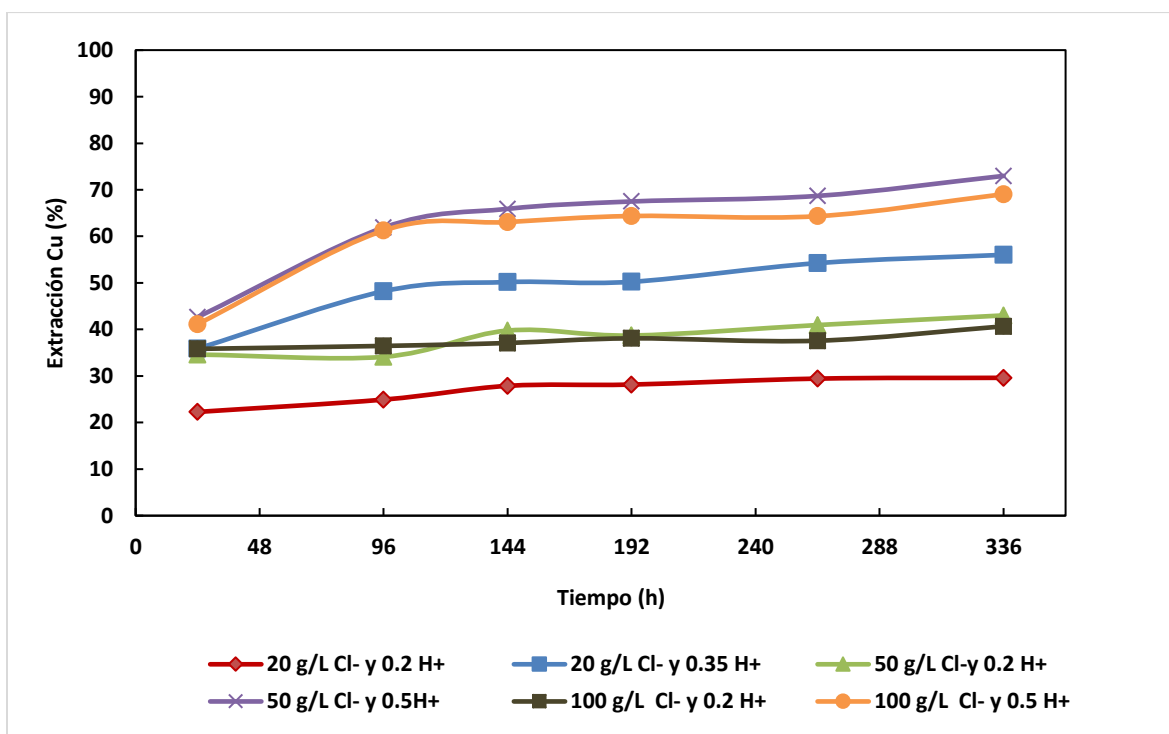


Figura 4.11: Extracción de cobre en Agitador termo calefaccionado, a 50°C, dos semanas de lixiviación.

4.4 Efecto del potencial de lixiviación en la extracción de cobre a 50°C, con 2 semanas de lixiviación

Al observar la Figura 4.12, se puede apreciar que son dos los potenciales que se encuentran con un valor más alto con respecto a los demás y efectivamente son estas 2 pruebas las que arrojaron mejores porcentajes de extracción de cobre.

Para este segundo grupo de pruebas en el agitador termo calefaccionado, se propone una ventana óptima de potencial 580 a 625 Eh vs SHE, debido a que, las pruebas restantes y viendo su tendencia de la curva en la Figura 4.11, no se ve un claro aumento en cuanto al porcentaje de extracción, por lo tanto, el potencial de oxidación puede quedar estancado y no aumentar como consecuencia, la extracción no se vería favorecida. Es por esto, que se propone aumentar la entrada de oxígeno al sistema con el fin de aumentar el potencial de la solución de las pruebas P1(rojo), P2 (azul), P3 (verde), P5 (negro).

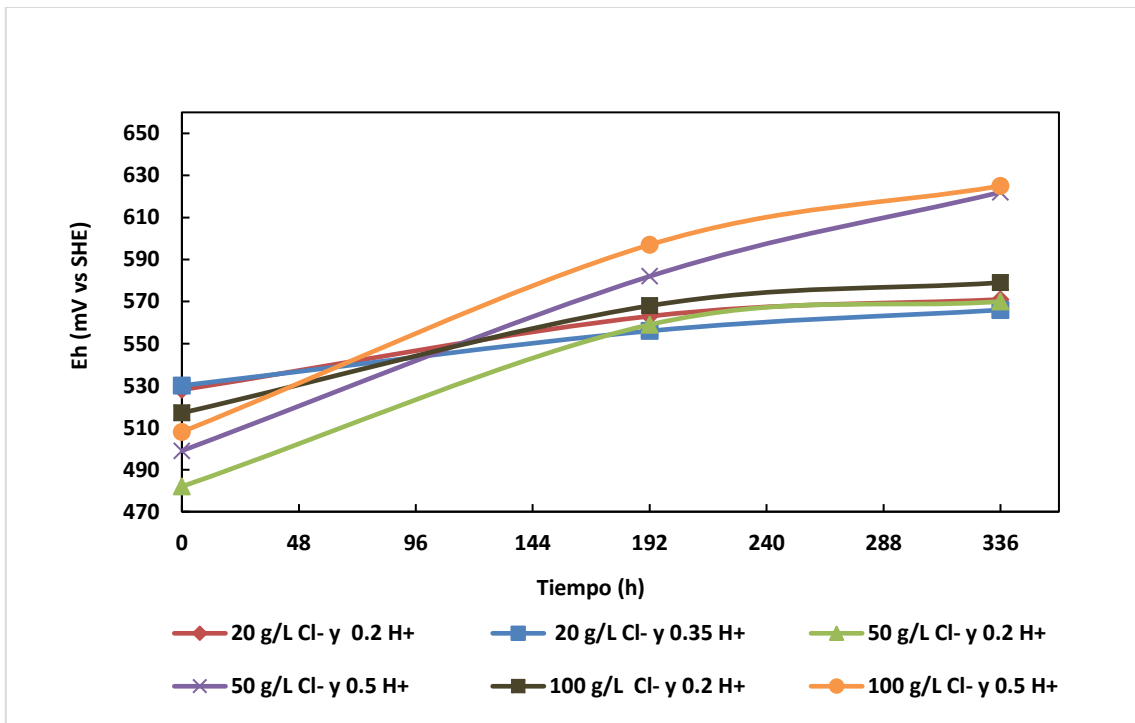


Figura 4.12: *Potencial de oxidación en pruebas en agitador termo calefaccionado a 50°C, 2 semanas de lixiviación.*

4.4.1 Efecto del pH en la extracción de cobre a 50°C, con 2 semanas de lixiviación

Al igual que en las pruebas a 35°C, se ve una tendencia del pH, mientras más bajo es el valor de este, el porcentaje de recuperación de cobre se ve favorecido, se puede observar en la Figura 4.13, en las dos pruebas que se obtienen mejores extracciones los valores del pH a las 2 semanas de lixiviación están en 0.34 y 0.42, respectivamente, valores de P3 Y P5 también se mantuvieron en valores bajos, favoreciendo la extracción de cobre.

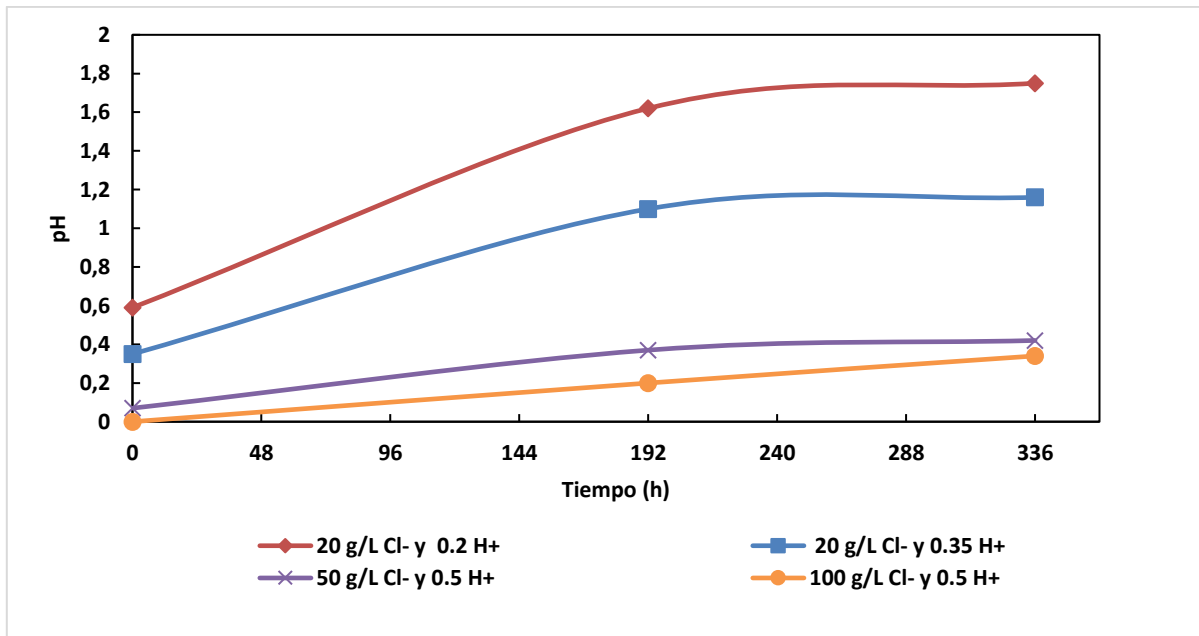


Figura 4.13: pH en pruebas en agitador termo calefaccionado a 50°C, 2 semanas de lixiviación.

4.5 Comparación en la extracción de cobre en agitadores mecánicos v/s agitador termo calefaccionado

Un punto importante para discutir es la comparación en la recuperación utilizando agitadores mecánicos y agitador termo calefaccionado, por ejemplo, cuando se utilizó 50 g/L de Cl⁻, con 0.5 M de H⁺, se obtiene un porcentaje mucho mayor de

extracción en los agitadores mecánicos, esto puede ser explicado por el sistema de trabajo, ya que, al lixiviar con agitadores mecánicos, la entrada de oxígeno se ve ampliamente favorecida, ya que, las 24 horas del día tiene la entrada liberada del oxígeno, mientras que en el agitador termo calefaccionado, la entrada de oxígeno al sistema, se ve severamente entorpecida por la tapa que posee el equipo, y solo le lograba abrir por 2 horas diarias.

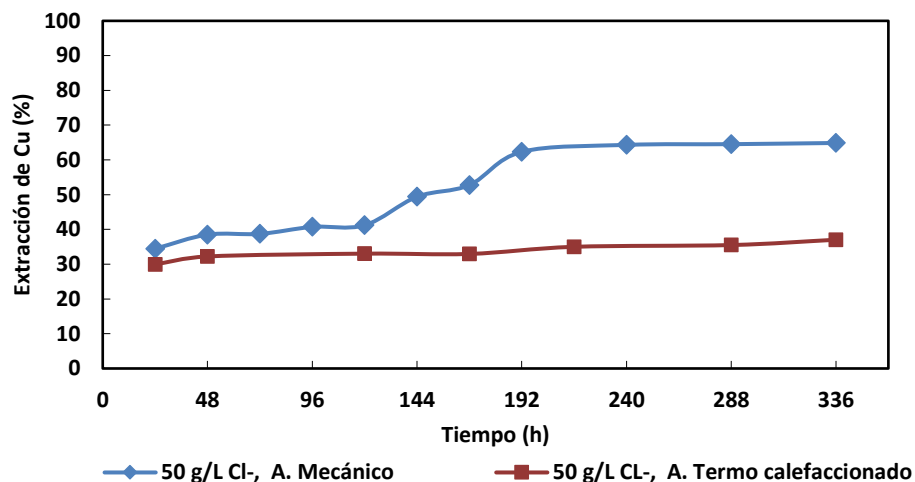


Figura 4.14: Extracción de cobre en agitadores mecánicos v/s agitador termo calefaccionado, usando 50 g/L de Cl⁻, con 0.5 M de H⁺, a 35°C, 2 semanas de lixiviación

4.6 Comparación del potencial de oxidación en pruebas de lixiviación en agitadores mecánicos vs agitador termo calefaccionado

En la Figura 4.15 se puede observar una comparación del potencial de oxidación de los sistemas de lixiviación, se tomó como parámetro a contrastar la condición propuesta como ideal (50 g/L de Cl⁻, con 0.5 M de H⁺), se puede apreciar que en el agitador mecánico el potencial de oxidación logra entrar a la ventana óptima de lixiviación cercano a las 96 horas, mientras que para el agitador termo calefaccionado la entrada a la ventana óptima de potencial se logra cercano a las

144 horas, por lo tanto, en los agitadores mecánicos, la entrada de oxígeno se logra de mejor forma que en los agitadores termo calefaccionados.

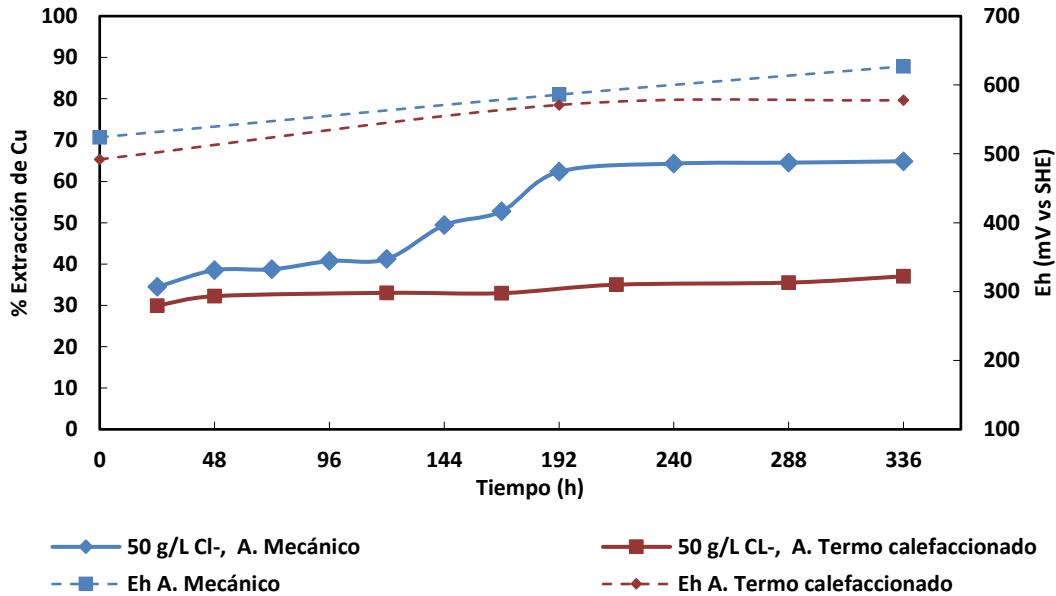


Figura 4.15: Potencial de oxidación en agitadores mecánicos vs agitador termo calefaccionado, usando 50 g/L de Cl^- , con 0.5 M de H^+ , a 35°C, 2 semanas de lixiviación

4.7 Comparación del efecto del cloruro en pruebas de lixiviación a 35°C, en agitadores mecánicos, 2 semanas de lixiviación

En la Figura 4.16, se puede apreciar una comparación de las ventajas de la utilización de iones cloruros en la lixiviación de un concentrado de cobre enérgico, en cuanto al aumento en el % de extracción de cobre, se puede observar que al no trabajar en medios clorurados, el porcentaje de extracción de cobre no supera el 20%, por el contrario, al trabajar con iones de cloruro y utilizar 50 y 100 g/L de Cl^- , se logran extracciones del 43 y 36,34% respectivamente, en agitadores mecánicos, a 35°C en 2 semanas de lixiviación.

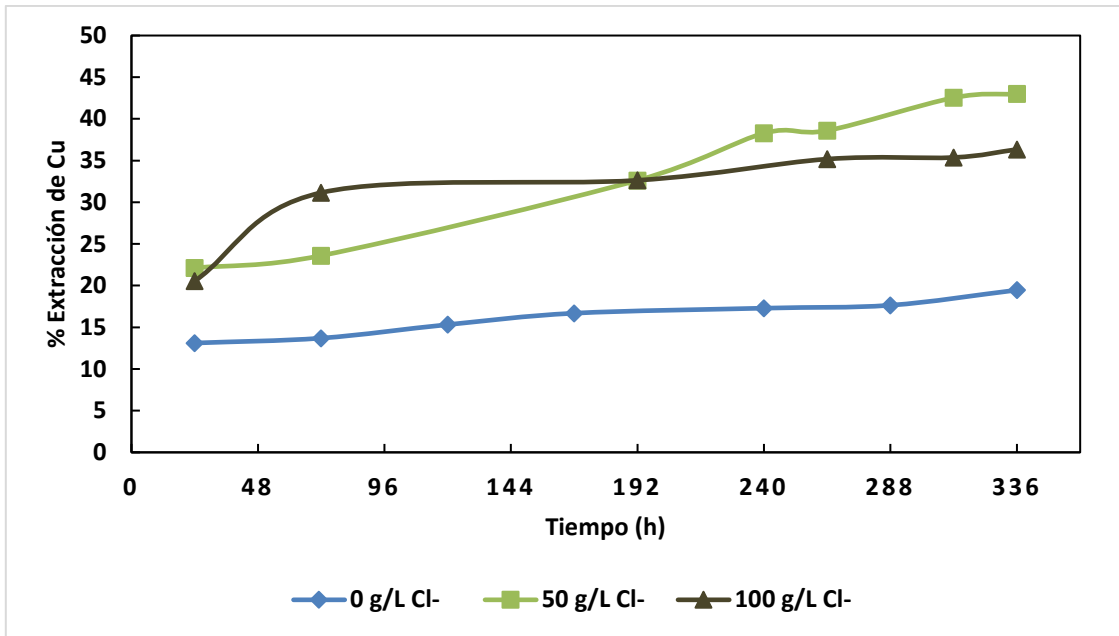


Figura 4.16: Extracción de cobre en agitadores mecánicos, usando 0, 50 y 100 g/L de Cl^- , con 0,2 M de H^+ , a 35°C, 2 semanas de lixiviación.

4.8 Comparación del efecto de la temperatura

La Figura 4.17 muestra la extracción de cobre desde el concentrado de enargita a distintas temperaturas, manteniendo constante los otros parámetros de cloruro y ácido sulfúrico.

Se puede ver gráficamente que, al aumentar la temperatura, la cinética de lixiviación se ve ampliamente favorecida, lo cual concuerda con los estudios presentados por (Velásquez, Miki, & Nicol, 2010b), (Dutrizac, 1981), (LU, 2000), (Fagnilli, 2017)

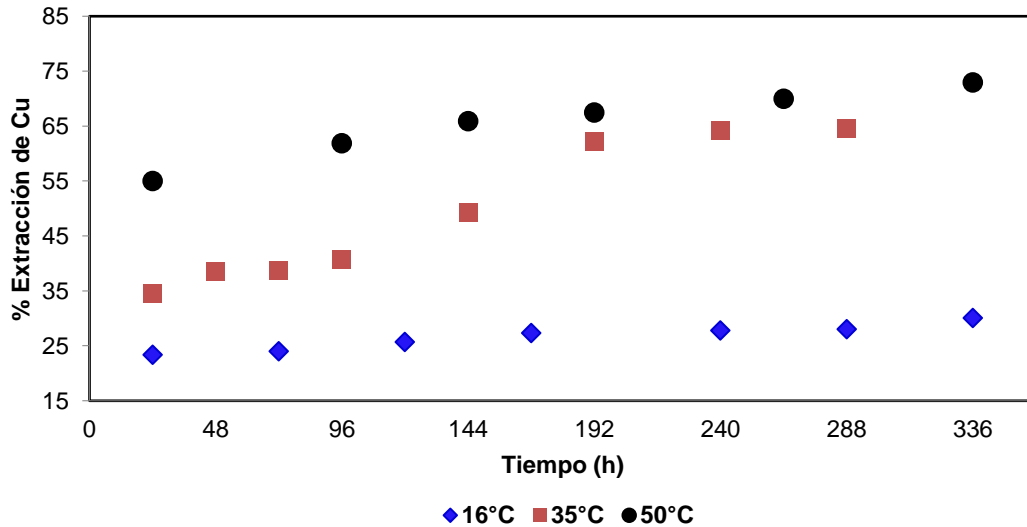


Figura 4.17: Efecto de la temperatura sobre la cinética de disolución de Cu a 50 g/L de Ct, con 0.5 M de H⁺.

Tabla 4.1: Constantes cinéticas en función de la temperatura para el concentrado

Temperatura		Factor K	Ln k	1/T
°C	°K	% Cu s-1		
16	289.15	0.0333	-3.40	3.46
35	308.15	0.113	-2.18	3.25
50	323.15	0.2669	-1.32	3.1

La Figura 4.18 muestra el grafico de Arrhenius, que es una expresión matemática que se utiliza para comprobar la dependencia de la constante de velocidad de una reacción química con respecto a la temperatura a la que se lleva a cabo esa reacción y con el se calcula la Energía de activación la cual es de 47.56 KJ/mol, esto nos indica que la velocidad de disolución, bajo las condiciones estudiadas, con estos resultados de Ea se puede decir que el control del proceso es mixto.

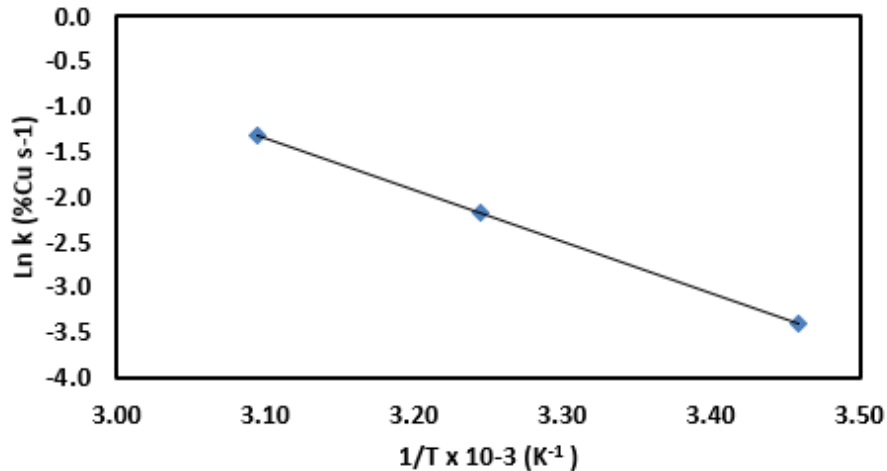


Figura 4.18: Gráfico de Arrhenius para la disolución de cobre desde concentrado de enargita, entre 16 y 50°C, a 50 g/L de Ct, con 0.5 M de H⁺.

4.9 Resultados en la precipitación de arsénico

La precipitación de arsénico fue realizada a temperaturas altas, pH controlado cercano a 2, con una razón molar Fe/As de 3 (utilizando óxido de hierro (III) Fe₂O₃) y con inyección de O₂.

El parámetro Eh se pudo controlar desde los 572 a 624 Eh vs SHE, no existiendo mayores complicaciones.

La mayor dificultad se presentó al momento de controlar la temperatura, debido que, al inyectar el oxígeno, la temperatura del sistema se veía afectada disminuyendo de los 95°C hasta los 84°C, algo parecido ocurría al momento de agregar agua destilada al sistema, para recuperar perdidas por evaporación, la temperatura disminuía entre 4 y 5 grados, lo que afecta de forma negativa la precipitación debido a la importancia de la temperatura.

Otras de las dificultades presentes en la prueba de precipitación fue elevar el pH a valores cercanos a 2, en esta ocasión se utilizó NaOH, para hacer la solución más básica, se utilizaron alrededor de 110 mL al 20% de NaOH, donde se genera la precipitación de cloruro de hierro y cloruro de sodio que es eliminado de la solución,

en una menor medida se produce una precipitación de cloruro de arsénico, el que es muy inestable, estos precipitados entorpecen la precipitación de arsénico.

En la Figura 4.19 se puede observar la cantidad de arsénico que se pudo precipitar corresponde a un 57,8 %, lo cual indica que en la solución aún existe una cantidad importante de arsénico que se tiene que precipitar en pruebas posteriores, para lograr obtener una solución libre de arsénico.

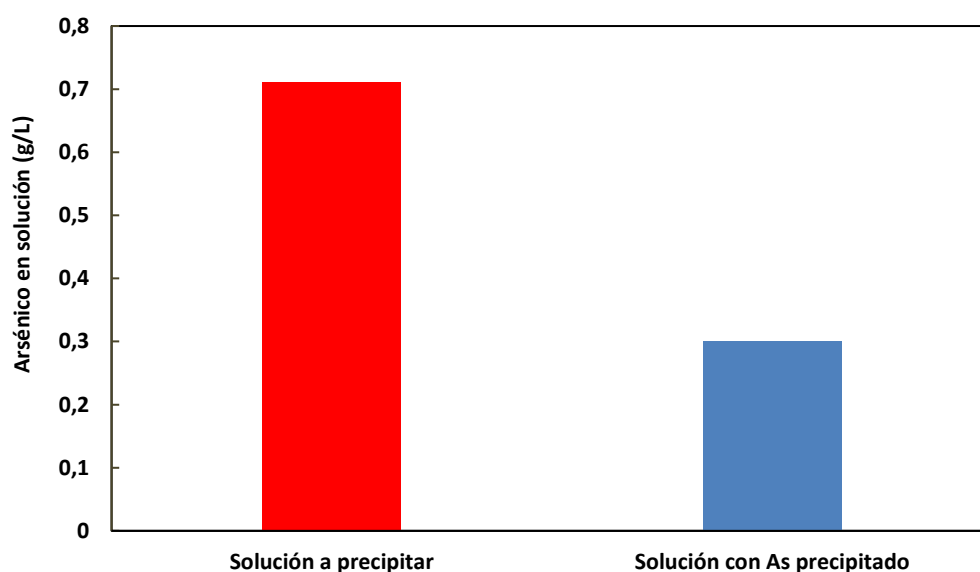


Figura 4.19: *Arsénico presente en solución antes y después de precipitar*

El sólido resultante de la precipitación fue de 1.1 g, como consecuencia, resultó imposible su análisis químico para poder ver de qué forma estaba presente el arsénico precipitado.

5 Conclusiones

El uso de medios clorurados en la lixiviación de un mineral sulfurado en este caso enargita, resulta ser beneficioso en la extracción de cobre, en la comparación cuando no se utilizaron iones de cloruro, con la utilización de 50 g/L de Cl^- y 0.5 M de H^+ , se logra obtener una extracción superior de 24 puntos porcentuales.

La condición óptima de trabajo es, utilizando 50 g/L de Cl^- y 0.5 M de H^+ , durante un tiempo mayor a 2 semanas, donde se obtuvo extracciones cercanas al 70 %.

Las pruebas preliminares arrojaron un indicio de los mejores parámetros a trabajar, gracias a estas pruebas ya se puede concluir la importancia de las concentraciones de ácido sulfurico en la lixiviación, un aumento en la concentración de H^+ de 0.2 a 0.5 M, utilizando 50 y 100 g/L de Cl^- , se pueden lograr una extracción superior de 22 y 28 puntos porcentuales respectivamente.

En el agitador termo calefaccionado, cuando se utilizan 0.2 M de H^+ , un aumento en la concentración de los iones cloruros de 20 a 50 g/L, trabajando a 35 y 50°C, se puede lograr una extracción superior de 10 y 13 puntos porcentuales respectivamente.

Al comparar las diferentes temperaturas utilizadas en las pruebas en el agitador termo calefaccionado, analizando la condición de la prueba que arrojó mejores resultados de extracción de cobre, se puede decir que, el aumento de 35 a 50°C, se logra una extracción superior de 36 puntos porcentuales.

Siguiendo con lo anterior, utilizando la ecuación de Arrhenius se llega a una energía de activación de 47.56 KJ/mol, esto nos indica que la velocidad de disolución, bajo las condiciones estudiadas, es controlada de forma mixta.

Al comparar la entrada de oxígeno al sistema de lixiviación, se puede decir que en agitadores mecánicos la entrada se da de mejor forma que en agitadores termo calefaccionados, logrando entrar de forma anticipada a la ventana óptima de lixiviación.

Trabajar a potenciales de oxidación en una ventana óptima tiene un aumento significativo en el porcentaje de extracción de cobre, para el caso de este estudio la ventana óptima propuesta es de 580 a 625 Eh vs SHE.

Se logró precipitar un 57,8% de arsénico, esto se logró obtener gracias a que, se tomaron muestras de la solución antes de iniciar la precipitación y una vez terminada la precipitación.

6 Recomendaciones

- Se recomienda hacer nuevas pruebas de lixiviación, utilizando temperaturas más altas, tiempos superiores a 2 semanas, con variación de iones cloruros y H^+ , incluso no se descarta la utilización de agua de mar.
- Se recomienda completar el estudio con procesos de extracción por solvente, con el objetivo de buscar las mejores mezclas de aldoximas y cetoximas, diferentes porcentajes de orgánico, y finalizar con un proceso de electro-obtención.
- Para una correcta precipitación de arsénico, se recomienda caracterizar las soluciones, para saber la mayor cantidad de elementos presentes que puedan interferir de forma negativa la precipitación.
- Se recomienda realizar la precipitación con sulfato de hierro, potenciales de oxidación sobre los 0.7 mV y realizar una caracterización del precipitado resultante.
- Se recomienda hacer múltiples pruebas en serie, con diferentes parámetros, para generar una comparación adecuada de las mejores condiciones en las cuales, se obtenga más arsénico precipitado.

7 Referencias

- Aghemio, L. (2001). *Proyecto tratamientos de residuos líquidos en el ámbito minero*. (Pág 7).
- Alvarez, C. (2015). Diseño de planta de lixiviación en la pila para unidad de procesos hidrometalúrgicos. Codelco, División teniente. *Proyecto para optar al título de Ingeniero Civil Químico*. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso (Pág 16).
- Atacama, U. d. (2015). *Introducción a la Hidrometalurgia*. (Pág 38).
- Barthelmy, D. (2015). *Mineralogy Database*. Obtenido de www.webmineral.com
- Baxter, K., Scriba, H., & Vega, I. (2010). Treatment of High-Arsenic Copper-Gold Concentrates- An Options Review. *Proceedings of Copper*, (Pág 1783-1802).
- Bécar, H. C., & Arancibia, G. V. (2010). Impacto y consecuencias del Arsénico en la salud y el medio ambiente en el Norte de Chile. *Revista interamericana de ambiente y turismo*, (Pág 53-60).
- Cáceres, V. (1999). Arsénico, Normativas y efecto en la Salud”. *Congreso de Ingeniería Sanitaria y Ambiental ADIS*.
- Castillo, D. (2015). Disolución de un concentrado de cobre con alto contenido de arsénico en medios clorurados. *Memoria para optar al grado de Licenciado en Ciencias de la Ingeniería y al título de Ingeniero Civil Metalúrgico*. Universidad Católica del Norte, Antofagasta (Pág 30-32).
- COCHILCO. (2019). *Informe de tendencias del mercado del cobre proyecciones 2019-2020*. (Pág 5-12).
- Conesa, J. (2002). Reacciones Sólido-fluido no catalíticas. *Diseño de reactores heterogéneos*. Recuperado el 27 de Mayo de 2019, de Diseño de reactores heterogéneos: https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/15296/3/Tema3_sfNOCATAL_RUA.pdf
- Conesa, J. (2002). Tema 3: Reacciones Sólido-fluido no catalíticas. En *Diseño de reactores heterogéneo*. (Pág 60-70).
- Consejominero. (12 de Diciembre de 2018). Obtenido de <https://consejominero.cl/plataforma-social/innovacion-y-tecnologia/tecnologia-de-tostacion-en-lecho-fluidizado/>

- ConsejoMinero. (2019). Estadísticas de la industria minera en el mercado mundial y su importancia para el país. Obtenido de <https://consejominero.cl/chile-pais-minero/cifras-actualizadas-de-la-mineria/>
- Cornelis Klein, C. S. (1997). Manual de Mineralogía V2. Editor ial R everte. (Pág 409-410).
- Domic, E. (2001). Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones. s.l, Capítulo 7. (Pág.181).
- Dreisinger, D. (2006). Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper. *Hydrometallurgy*, 83(1-4): (Pág 10-24).
- Dutrizac, J. E. (1981). The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media. (Pág 371-378).
- Emblem Interactive, I. (1996). Enciclopedia multimedia de minerales. s.l. Editorial F&G, S.A.
- Fagnilli, R. A. (2017). Factibilidad técnica de la lixiviación de concentrados de cobre en medios clorurados. *Trabajo de titulación presentado en Conformidad a los requisitos para obtener el Título de Ingeniero Civil en Minas*. Universidad de Santiago de Chile, Santiago.
- Filippou, D., S.-G., & P., G. (2007). Recovery of metal values from copper-arsenic minerals and other related resources. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Review* 28, (Pág 247-298).
- Fujita, T. T. (2008). Novel atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous sulfate solution. *Hydrometallurgy* 90, (Pág 92-102).
- G.P. Demopoulos, D. D. (1995). Precipitation of crystalline scorodite from chloride solutions. *Hydrometallurgy* 38, (Pág 245-261).
- Gallardo, M. (2018). *Laboratorio tratamiento de soluciones Ingeniería civil Metalúrgica*. Universidad Católica del Norte, Antofagasta.
- Havlik, T. (2008). Hydrometallurgy: Principles and aplicaciones. s.l. En *Woodhead Publishing Limited*. (Pág 552).
- Hernandez Avendaño, P. C. (2013). Estudio del equilibrio sólido-líquido de sistemas acuosos de minerales de cobre con agua de mar, aplicado a procesos de lixiviación. En *Tesis para optar al grado de Doctor en Ingeniería de Procesos de minerales*. Antofagasta (Pág 30).

- Herreros, O., Quiroz, R, Hernández, M.C., & Viñals, J. (2002). Dissolution kinetics of enargite in dilute Cl²/Cl⁻ media. *Hydrometallurgy*, (Pág 64, 153-160).
- Herreros, O., R. Quiroz, & J. Viñals. (1999). *Hydrometallurgy* 51. (Pág 345-357).
- Hougen, L., & H. Zachariassen J. (s.f.). *Met.* 5 (1975) (Pág 6-9).
- Hydroprocess. (2019). 11th International Seminar on Process Hydrometallurgy. *CMZ-Cuprochlor Project: Engineering approach*. [Diapositivas].
- Hydroprocess. (2019). 11th International Seminar on Process Hydrometallurgy. *Copper leaching from sulfide ores in chloride media*. [Diapositivas].
- Hydroprocess. (2019). 11th International Seminar on Process Hydrometallurgy. *Evaluation of changes in the design of solvent extraction after implementation of leaching process of copper in supergens*. [Diapositivas].
- Ipinza, J., & Flaquer, J. (2014). *Instituto de ingeniero de Minas del Perú*. Obtenido de <http://www.iimp.org.pe>
- Jerez, O. (2015). Cinética de la lixiviación a presión de enargita en medio FeSO₄-H₂SO₄-O₂. (Pág 15-18).
- Kantar. (2002). Solution and flotation chemistry of enargite. s.l. *Colloids and surfaces. Physicochemical and engineering aspect*, (Pág 23-31).
- Lattanzi, P. D. (2008). Enargite oxidation. *A review Earth Sci.*, Rev. 86, (Pág 62-88).
- Lenntech. (2019). *Lenntech Tratamiento de agua & purificación*. Obtenido de <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/as.htm>
- Levenspiel, O. (2000). Ingeniería de las reacciones químicas.
- LU, Z. (2000). The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy*, (Pág 189-202).
- Mellado, R. A. (2018). Lixiviación de sulfuros de cobre de baja ley pretratados con NaCl-H₂SO₄ juntos con NaNO₃ o Fe(NO₃)₃, en medio sulfato-cloruro. *Proyecto de trabajo de titulación presentado en conformidad a los requisitos y reglamentos requeridos para obtener el título de Ingeniero Civil Metalúrgico*. Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso. (Pág 18).
- O.Herreros, G.Fuentes, R.Quiroz, & J.Viñals. (2003). Lixiviación de concentrados de cobre con alto contenido de arsénico en medio cloro-cloruro. *Revista de Metalurgia*, (Pág 90-98).

- O.Herreros, R.Quiroz, E. Manzano, C. Bou , & J. Viñals. (1998). *Hydrometallurgy* 51. (Pág 345-357).
- Ortiz, R. A. (2016). *Estudio tecnológico para la depresión del arsénico en minerales de cobre*. Lima-Perú. (Pág 26).
- Padilla, R. R. (2008). Kinetics of Pressure Dissolution of Enargite in Sulfate-Oxygen Media. *Metallurgical and Materials Transactions B*, V 39B, (Pág 399-407).
- Padilla, R. R. (2010). Copper and arsenic dissolution from chalcopyrite-enargite concentrate by sulfidation and pressure leaching in H₂SO₄-O₂. *Hydrometallurgy*, 100, (Pág 152-156).
- Pauporté, T. a. (1996). An electrochemical study of natural enargita under conditions relating to those used in flotation of sulphide minerals. . s.l. *Colloids and Surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects*, (Pág 111, 1-19).
- Riveros, P., & Dutrizac, J.E. (2008). The leaching of tenantite, tetrahedrite and enargite in acidic sulphate and chloride media. (Pag 47, 325-244).
- Sillitoe, R. (2010). Porphyry Copper Systems. *Economic Geology* 105, (Pág 3-41).
- Solar, G. (2015). Eliminación de arsénico presente en concentrados de cobre mediante lixiviación con sulfuro de sodio y sulfidrato de sodio. *Memoria para optar al grado de Licenciado en Ciencias de la Ingeniería y al título de Ingeniero Civil Metalúrgico*. Universidad Católica del Norte, Antofagasta.
- Torres, V. (2006). Estabilización de arsénico en escorias de cobre. (Pág 1).
- Twidwell, L.G., McCloskey,, J., Miranda, & P., Gale. (1999). Technologies and Potential Technologies for Removing Arsenic from Process and Mine Water,. *Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology*, (Pág 1715-1726).
- Urbina, J. A. (2016). Aplicación de la Lixiviación a presión a minerales arsenopiríticos que contienen oro para estabilizar el arsénico. Perú. Obtenido de <https://www.convencionminera.com>
- Valenzuela, A. (2000). Arsenic Management in the Metallurgical Industry. *M. Sc. Thesis*, (Pág 34-37).
- Velásquez, L. (2008). The kinetics of the dissolution of chalcopyrite in chloride media. *Tesis de PhD*, (Pág 29-276).
- Velásquez, L. (2019). Lixiviación. *Hidrometalurgia [Diapositivas]*. Universidad de Talca.

- Velásquez, L. (2019). Unidad III Cinética. *Hidrometalurgia*. Universidad de Talca.
- Velásquez, L., M. N., & Hajime, M. (2010). The dissolution of chalcopyrite in chloride solution Part1. The effect of solution potential. *Hydrometallurgy*, (Pág 108-113).
- Velásquez, L., Miki, H., & Nicol, M. (2010). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions Part 2: Effect of various parameters on the rate. *Hydrometallurgy 103*, (Pág 80–85).
- VINK, B. (1996). . Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chemical Geology*, (Pág 130: 21-30).
- Watling, H. (2013). Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure 1. Review of acidic sulfate, sulfate–chloride and sulfate–nitrate process options. En *Hydrometallurgy*. (Pág 163-180).