



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

**EFFECTO DEL USO DE AGUA DE MAR EN EL PROCESO DE  
LIXIVIACIÓN AGITADA DE UN MINERAL SULFURADO DE  
COBRE**

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

**VALENTINA ALEJANDRA RETAMAL LAZO**

PROFESOR GUÍA

DRA. LILIAN VELÁSQUEZ YÉVENES

MIEMBROS DE LA COMISIÓN

KENJI NAITO CHIANG  
FRANCISCO RIVAS SALDAÑA

**CURICÓ - CHILE**

2020

## 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.



UNIVERSIDAD DE TALCA  
DIRECCIÓN  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD DE TALCA  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS  
CAMPUS CURICO

Curicó, 2022

## RESUMEN

En estos últimos años, el escenario de la industria minera de cobre en Chile enfrenta un agotamiento en las reservas de los minerales oxidados, con leyes cada vez más bajas y aparición de mineralogía compuesta mayoritariamente por sulfuros secundarios y primarios, siendo la calcopirita el actor principal en el futuro de minería en Chile. Asimismo, de acuerdo a las Naciones Unidas y a estimaciones actuales, a estas complicaciones se suma la escasez del recurso hídrico; la disminución de un 40% de los recursos de agua dulce junto con el crecimiento de la población mundial, podría llevarnos de manera vertiginosa hacia una crisis mundial del agua para el 2030 (ONU,2019).

Debido a lo anterior, se deben buscar nuevas alternativas para tratar dichos minerales y aumentar la vida útil de las plantas de lixiviación, extracción por solvente y electroobtención existentes en el país y que, dado a lo anterior, verían disminuida su cantidad de alimentación en el proceso. Además, para suplir la carencia de agua dulce, el uso de agua de mar en los procesos es una alternativa. Una técnica que algunos autores han utilizado y que este estudio trata, es la lixiviación en medios clorurados utilizando botellas agitadas en condiciones ambientales y temperaturas moderadas.

Esta investigación consistió en realizar una serie de pruebas de lixiviación en botellas agitadas a nivel de laboratorio utilizando agua de mar en la solución, con el objetivo de determinar el efecto del agua de mar en la disolución de cobre versus el efecto de la concentración de cloruro de sodio (NaCl) a distintas concentraciones de ácido sulfúrico, con una adición de iones cúpricos iniciales, variando la temperatura de reacción.

Se puede concluir que, a partir de los resultados obtenidos, la máxima disolución del mineral se logró con una adición del agente de 100g/L de NaCl, 0,2M de  $H_2SO_4$  y 0,5g/L de  $Cu^{2+}$  a 35°C alcanzando una extracción del 50% a los 21 días.

Palabras Claves: Lixiviación, Extracción por Solvente, Electroobtención, Medios Clorurados

## ABSTRACT

In the last years, copper mining industry in Chile has faced a shortage in the natural reserves of oxidized minerals, with lower laws and appearance of mineralogy composed mostly by secondary and primary sulphides, being the chalcopyrite the main actor in the future of Chile's mining. Likewise, according to the United Nations and current estimations, these complications are accompanied with the hydric resource shortage; the decrease of 40% of freshwater along with the world population growth, may dramatically lead us towards a world water crisis by 2030 (UN, 2019).

Due to the aforementioned, it is necessary to search new alternatives to treat such minerals and increase the lifespan of leaching, solvent extraction and electro-winning plants existing in the country, which giving the above, would decrease their amount of alimentation in the process. Additionally, in order to make up for the fresh water shortage, the use of seawater in the processes is an alternative. A technique used by some authors and that this study tackles, is the leaching in chloride medium using stirred bottles in moderate environmental conditions and temperature.

This research study consisted in performing a series of leaching tests in stirred bottles at a laboratory level using seawater in the solution, with the aim of determining the seawater effect in the copper dissolution versus the sodium chloride (NaCl) concentration effect in different sulphuric acid concentrations, with an addition of initial cupric ions, varying the reaction temperature.

In conclusion, based on the obtained results, the maximum mineral dissolution was reached with an addition of the 100g/L de NaCl, 0,2M de  $H_2SO_4$  agent and 0,5g/L de  $Cu^{2+}$  at 35°C reaching an extraction of 50% in 21 days.

Keywords: Leaching, Solvent extraction, Electro-winning, Chloride medium

## AGRADECIMIENTOS

Agradecer a mis padres, María Elena y Alejandro, son una parte fundamental en mi vida sin su apoyo nada de esto hubiera sido posible, gracias por sus enseñanzas, ser mis guías en todo el proceso y por darme los medios para desarrollarme de la mejor manera tanto profesional y personalmente. Todo esto es gracias a ustedes, los quiero.

Mi Hermana Francisca por darme constantemente su apoyo y ánimo, espero puedas ver en mí una inspiración y nunca rendirte, aunque el camino sea difícil y lo veas todo oscuro siempre hay una luz que te ayudara a seguir adelante para alcanzar tus metas.

Mi abuelita Etelvina por siempre decirme lo capaz que soy, que lograría todo lo que me propusiera en la vida, su apoyo y optimismo lograron en mí alcanzar mis metas.

A mi profesora guía Lilian Velásquez por acompañarme, entregarme su conocimiento, apoyo y motivación en el proceso completo de la realización de esta tesis, estos fueron factores muy importantes para mi desarrollo profesional, siempre le estaré completamente agradecida por todo.

A mi novio Miguel, por estar siempre conmigo, tu apoyo, solidaridad y cariño me han mantenido de pie en los momentos más importantes y difíciles.

A mis queridas amigas, Francisca, Fernanda y Andrea sin su apoyo, la fuerza y animo que me dieron esto no hubiera sido posible, gracias por brindarme su amistad.

A mis Colegas Cristóbal y Lang, por brindarme sus conocimientos y por darme todo el empuje para lograrlo y que este proceso se viera más fácil, gracias por estar ahí desde principio hasta fin.

Se agradece a la facultad de Ingeniería de la Universidad de Talca, especialmente a la escuela de Ingeniería Civil de Minas por todo lo brindado en estos años de formación.

# ÍNDICE

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	10
1.1. Antecedentes .....	10
1.2. Definición del problema y propuesta .....	11
1.3. Hipótesis.....	12
1.4. Objetivos .....	12
1.4.1. Objetivo general.....	12
1.4.2. Objetivos específicos .....	12
1.5. Alcances .....	13
CAPÍTULO II: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	14
2.1. Agua en la minería del cobre en Chile .....	14
2.2. Geología de los yacimientos de cobre.....	16
2.3. Hidrometalurgia .....	19
2.4. Lixiviación de minerales sulfurados de cobre.....	25
2.4.1. Medios de lixiviación para minerales sulfurados .....	28
2.4.1.1. Medio Sulfato .....	29
2.4.1.2. Medio Amoniacal .....	29
2.4.1.3. Nitrato.....	30
2.4.1.4. Biolixiviación .....	30
2.4.1.5. Medio Clorurado .....	31
2.4.2. Lixiviación en medios clorurados.....	31
2.4.3. Complejos de cloro .....	33
2.4.4. Capa pasivante .....	34
2.5. Mecanismos de disolución de la calcopirita en medios clorurados .....	35
2.5.1. Disolución oxidante .....	35
2.5.2. Disolución reductora/oxidante.....	36
2.5.3. Disolución no oxidativa.....	37
2.5.4. Disolución no oxidante/oxidante .....	38
2.6. Cinética de disolución de sulfuros de cobre.....	40
2.6.1. Arrhenius y el cálculo de la energía de activación (Ea).....	41

2.7. Agua de mar .....	43
2.8. Características del agua de mar .....	45
<b>CAPÍTULO III: METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>48</b>
3.1. Reactivos químicos y equipos .....	48
3.1.1. Reactivos.....	48
3.1.2. Equipos .....	49
3.1.3. Muestra de mineral .....	52
3.2. Procedimiento experimental.....	55
3.2.1. Disminución de tamaño del mineral .....	55
3.2.2. Pruebas de lixiviación agitada .....	58
3.2.2.1 Preparación de solución lixivante.....	58
3.2.2.2. Lixiviación en agitador termo calefaccionado.....	59
<b>CAPÍTULO IV: RESULTADOS .....</b>	<b>62</b>
4.1. Agua de Mar v/s Agua potable con una variación de concentración de cloruro, con tres semanas de lixiviación a 35 °C.....	62
4.2. Variación de concentración de Cloruro a 0,2 de $H_2SO_4$ , con tres semanas de lixiviación a 35 °C.....	64
4.3. Variación de concentración de Cloruro a 0,5 de $H_2SO_4$ , con tres semanas de lixiviación a 35 °C.....	66
4.4. Variación de concentración de Cloruro a 1,0 de $H_2SO_4$ , con tres semanas de lixiviación a 35 °C.....	67
4.5. Efecto del potencial de la solución en la extracción de cobre en pruebas a diferentes concentraciones de $H_2SO_4$ y $NaCl$ .....	69
4.6. Efecto del pH en la extracción de cobre.....	72
4.7. Efecto de la temperatura en la extracción de cobre en pruebas a 35, 50 y 70 °C .....	75
<b>CAPÍTULO V: CONCLUSIONES .....</b>	<b>79</b>
<b>CAPÍTULO VI: RECOMENDACIONES .....</b>	<b>81</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>82</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Reacciones esperadas durante la lixiviación de los principales sulfuros de cobre en medio cloruro – ácido sulfúrico (Valore calculaos por HSC) .....	34
Tabla 2.2. Componentes principales del agua de mar en mol/kg de solución (Millro et al, 2016).....	44
Tabla 2.3. Composición del agua de mar, asumiendo total ionización (Singh et al., 1973).44	
Tabla 3.1. Principales iones presentes en el agua de mar.....	48
Tabla 3.2 Composición del material sulfurado de cobre, resultados FRX.....	53
Tabla 3.3. Composición mineralógica de la muestra estudiada .....	54
Tabla 3.4. Minerales de Cobre presentes en la muestra de estudio .....	54
Tabla 3.5. Matriz Experimental de pruebas de lixiviación a 35 °C.....	61
Tabla 4.1. Constantes cinéticas en función de la temperatura para el mineral de calcopirita .....	77

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Proceso de flotación para la producción de concentrados de cobre (modificado Dirección de estudio y políticas públicas, 2018).....	15
Figura 2.2 Proceso hidrometalúrgico para la producción de cobre (modificado Dirección de estudio y políticas públicas, 2018). .....	16
Figura 2.3 Esquema de un yacimiento porfídico de cobre, modificado por Bartlett (1998) 18	
Figura 2.4. Tratamiento de lixiviación de sulfuros y tipo de producción final para el azufre contenido (Domic, 2001).....	25
Figura 2.5. Diagrama de estabilidad del sistema Cu-H <sub>2</sub> O, a 80 °C (HSC Chemistry) .....	27
Figura 2.6. Mecanismo de disolución oxidante de la calcopirita en medios de ácido férrico y cloruro cúprico (Velásquez, 2008) .....	36
Figura 2.7. Esquema del Mecanismo alternativo de disolución de la calcopirita no oxidante/oxidante (Velásquez, 2008) .....	39
Figura 3.1. Balanza Analítica .....	49



Figura 3.2. Balanza Electrónica.....	50
Figura 3.3. Bascula Electrónica.....	50
Figura 3.4. Equipo para medir pH .....	51
Figura 3.5. Equipo para medir potencial. ....	51
Figura 3.6. Agitador termo calefaccionado .....	52
Figura 3.7. Distribución de minerales de acuerdo a análisis mineralógico .....	55
Figura 3.8. Mineral de Cabeza .....	56
Figura 3.9. Circuito de equipos de reducción de tamaño para el mineral de estudio .....	57
Figura 3.10. Diferencia de tamaño del mineral después de los procesos de chancado y molienda .....	57
Figura 3.11. Toma de muestra mediante la técnica de roleo y cuarteo .....	57
Figura 3.12. Análisis granulométrico en ro-tap.....	57
Figura 3.13. Curva de distribución granulométrica del mineral sulfurado de cobre .....	58
Figura 3.14. Botellas para pruebas de lixiviación .....	60
Figura 3.15. Tapa de botella con perforaciones para el ingreso de oxígeno .....	60
Figura 3.16. Montaje de botellas en agitador termo calefaccionado .....	60
Figura 3.17. Muestras filtradas para análisis químicos .....	60
Figura 4.1. Recuperación de Cu a 35 °C, usando 20 g/L de NaCl, 0,2 de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y 0,5 g/L Cu <sub>2</sub> + en botellas agitadas por 504 horas. ....	62
Figura 4.2. Recuperación de Cu a 35 °C, usando 50 g/L de NaCl, 0,2 de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y 0,5 g/L Cu <sub>2</sub> + en botellas agitadas por 504 horas. ....	63
Figura 4.3. Recuperación de Cu a 35 °C, usando 100 g/L de NaCl, 0,2 de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y 0,5 g/L Cu <sub>2</sub> + en botellas agitadas por 504 horas. ....	64
Figura 4.4 Recuperación de Cu a 35 °C, usando 0 g/L, 20 g/L y 50 g/L de NaCl, 0,2 de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y 0,5 g/L Cu <sub>2</sub> + en botellas agitadas por 504 horas.....	65
Figura 4.5. Recuperación de Cu a 35 °C, usando 0 g/L, 100 g/L y 160 g/L de NaCl, 0,2 de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y 0,5 g/L Cu <sub>2</sub> + en botellas agitadas por 504 horas.....	66
Figura 4.6. Recuperación de Cu a 35 °C, usando 0 g/L, 20 g/L 50 g/L y 100 g/L de NaCl, 0,5 de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y 0,5 g/L Cu <sub>2</sub> + en botellas agitadas por 504 horas. ....	67
Figura 4.7. Recuperación de Cu a 35 °C, usando 0 g/L, 20 g/L 50 g/L y 100 g/L de NaCl, 1,0 de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y 0,5 g/L Cu <sub>2</sub> + en botellas agitadas por 504 horas .....	68

Figura 4.8. Efecto del potencial sobre la disolución de Cu a 7 días. Dosificación 0,5 g/L Cu <sup>2+</sup> , 0,2-0,5-1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y diferentes concentraciones de NaCl.....	71
Figura 4.9. Efecto del potencial sobre la disolución de Cu a 14 días. Dosificación 0,5 g/L Cu <sup>2+</sup> , 0,2-0,5-1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y diferentes concentraciones de NaCl. ....	71
Figura 4.10. Efecto del potencial sobre la disolución de Cu a 21 días. Dosificación 0,5 g/L Cu <sup>2+</sup> , 0,2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y diferentes concentraciones de NaCl. ....	72
Figura 4.11. Efecto del pH sobre la disolución de Cu a 7 días. Dosificación 0,5 g/L Cu <sup>2+</sup> , 0,2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y concentración de NaCl variado.....	73
Figura 4.12. Efecto del pH sobre la disolución de Cu a 14 días. Dosificación 0,5 g/L Cu <sup>2+</sup> , 0,2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y concentración de NaCl variado.....	74
Figura 4.13. Efecto del pH sobre la disolución de Cu a 21 días. Dosificación 0,5 g/L Cu <sup>2+</sup> , 0,2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y concentración de NaCl variado.....	74
Figura 4.14. PLS con dosificación 0,2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 g/L Cu <sub>2</sub> + a 35°C por 21 días.....	75
Figura 4.15. PLS con dosificación 0,2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 g/L Cu <sub>2</sub> + a 35°C por 21 días.....	75
Figura 4.16. Efecto de la temperatura sobre la cinética de disolución de Cu en el mineral de calcopirita a 0,5 g/L Cu <sub>2</sub> +, 0,2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 100 g/L Cloruro. ....	76
Figura 4.17. Cálculo de constantes cinéticas (k) en el mineral de calcopirita 0,5 g/L Cu <sub>2</sub> +, 0,2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 100 g/L Cloruro para distintas temperaturas. ....	77
Figura 4.18. Gráfico de Arrhenius para la disolución de cobre de un mineral de calcopirita entre 35 y 70 °C a 0,5 g/L Cu <sub>2</sub> +, 0,2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 100 g/L Cloruro.....	78

# CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

## 1.1. Antecedentes

Es bien sabido que la industria minera chilena actualmente se enfrenta a una disminución en la disponibilidad del recurso hídrico para las operaciones sostenibles, no sólo de las plantas existentes, sino también de los proyectos futuros. Esto se debe al cambio climático, el aumento de la población y al aumento sistemático de diferentes proyectos industriales, que han tenido como consecuencia la escasez de agua dulce (Dirección de estudio y políticas públicas, 2018). Además, el agotamiento de los minerales de óxido y lo que contiene sulfuro de cobre secundario dejarán a los minerales como la calcopirita como la principal fuente de cobre para las futuras plantas.

En el rubro minero el recurso hídrico es de gran importancia para los procesos que se llevan a cabo por lo que una buena gestión es trascendental. En Chile, la mayor parte de la actividad minera se ubica en el norte del país, esta zona es desértica donde las precipitaciones son escasas y en algunos lugares casi nula, por lo que el recurso hídrico superficial es limitado y a la vez muy demandado por las diferentes actividades que allí se desarrollan. Para asegurar una planta sostenible, se deben utilizar recursos hídricos alternativos, como el agua de mar.

En Chile los sectores consumidores de agua están determinados por los siguientes porcentajes: 88% es utilizado en la agricultura, 6,3% en agua para el uso humano, 0,6% es utilizado en la industria, 0,4% es utilizado por la industria pecuaria, 0,6% en la generación eléctrica y por último 3,8% es utilizado en la minería, toda esta información entregada por Radiografía del agua en escenarios hídricos 2030 Chile (2018)

El análisis de consumo por procesos de agua continental, que es la que está sujeta a restricciones de disponibilidad, es de  $13,61 \text{ m}^3/\text{seg}$  utilizados en la minería del cobre durante el 2018, estos se pueden clasificar de acuerdo a los procesos mineros a los que son destinadas el uso del agua: El 60% es destinada para plantas concentradoras, el 13% es utilizada para los procesos de las plantas hidrometalúrgicas, el 16% es destinado a utilizarse

en campamentos, para riego, el agua utilizada para supresión de polvo en caminos y otros procesos de bajo consumo de agua, 5% utilizado en la mina para proceso de reducción del mineral, por último, el 4% es utilizado en las fundiciones y refinerías (Cochilco,2018).

Con estos antecedentes, las industrias mineras desarrollan nuevas ideas para optimizar el consumo de agua, mejorando la gestión en los procesos productivos para reducir la demanda de este recurso. Un ejemplo de esto es el uso de agua de mar en los procesos productivos, algunas empresas la utilizan directamente y otras la desalan para introducirla en sus plantas (Wisskirchen, et al., 2012).

## **1.2. Definición del problema y propuesta**

Es de conocimiento que en la actualidad el recurso hídrico es escaso debido a la alta demanda que existe a nivel mundial. Esta escasez hace pensar que la toma de nuevas alternativas en los diferentes rubros productivos, cómo es el caso en la minería es de gran importancia, ya que, si existiera un mayor conocimiento se tomarían medidas para su mejor aprovechamiento en los diferentes procesos y permitiría identificar además de conocer, el impacto de su uso para tener una mejor comprensión del fenómeno, ya que, a futuro el uso de agua de mar podría llegar a ser una solución relevante a la escasez hídrica.

Otro tema a considerar, debido a la explotación preferencial de los minerales oxidados ubicados en la superficie de los depósitos en Chile, ha llevado al agotamiento de estas zonas oxidadas por consiguiente, han aparecido en una mayor proporción sulfuros primarios de cobre como calcopirita ( $CuFeS_2$ ) y bornita ( $Cu_5FeS_4$ ) además, de sulfuros secundarios como covelina ( $CuS$ ) y digenita ( $Cu_9S_5$ ) los cuales son actualmente procesados a través de la vía pirometalúrgica. Según proyecciones de COCHILCO, la producción esperada de concentrados de cobre aumentará de 3,9 millones de toneladas en 2016 hasta 5,8 millones de toneladas en 2028, lo que significa un 91,4% del total de la producción y solo un 8,6% corresponderá a actividades de extracción de cobre relacionadas con métodos hidrometalúrgicos (COCHILCO, 2017).

Por este motivo esta investigación, tiene el propósito de estudiar científicamente el efecto del uso de agua de mar en el proceso de lixiviación agitada a nivel de laboratorio, el sistema constará de un mineral sulfurado de cobre en una solución de agua de mar, ácido sulfúrico y agentes oxidantes en diferentes concentraciones, Con el objetivo de conocer y cuantificar el efecto del agua de mar en la recuperación de cobre.

### **1.3. Hipótesis**

Se plantea como hipótesis científica de este estudio que el agua de mar puede ser utilizada directamente en los procesos hidrometalúrgicos, mejorando la extracción de cobre desde minerales sulfurados de cobre adicionando ácido y agentes oxidantes para ayudar al proceso, junto con ello, trabajando a temperaturas moderadas y presiones ambientales, las cuales pueden ser aplicadas a nivel industrial.

### **1.4. Objetivos**

#### **1.4.1. Objetivo general**

Determinar el efecto del uso de agua de mar en la cinética de disolución de minerales sulfurados de cobre en medio ácido en el proceso de lixiviación agitada, variando parámetros como temperatura y concentración de lixiviantes.

#### **1.4.2. Objetivos específicos**

- Recolectar la muestra de agua de mar necesaria para los experimentos de lixiviación.
- Realizar la caracterización del mineral sulfurado para determinar la concentración de cobre presente en la muestra.

- Estudiar la cinética de disolución de cobre, mediante una serie de experimentos en un agitador termo calefaccionado a escala de laboratorio en función de la concentración de cloruro, ácido sulfúrico, pH y temperatura.

## **1.5. Alcances**

- El estudio considera trabajo de laboratorio en las dependencias del Departamento de Minas de la Universidad de Talca, complementado con análisis realizados en laboratorios externos.
- El trabajo de laboratorio se realizará con el uso de muestras de agua de un punto específico de las costas de la región del Maule, y el mineral de estudio corresponde al de la Mina Chépica ubicada en la comuna de Penciahue.
- Se realizarán pruebas de lixiviación en reactores agitados utilizando diferentes concentraciones de ácido y a diferente temperatura, estos serán los parámetros que se modificarán, mientras que los que permanecerán constantes serán concentración de sólidos, tipo de mineral y su granulometría.
- No es parte de este trabajo determinar aspectos económicos asociado a los parámetros de esta investigación.
- No es parte del trabajo el impacto que puede llegar a generar el estudio en etapas siguientes.

## CAPÍTULO II: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Agua en la minería del cobre en Chile

El cobre se obtiene a partir de dos tipos de minerales: sulfurados y oxidados o minerales lixiables. Los minerales sulfurados de cobre se someten a molienda, concentración fundición y electro-refinación para obtener cátodo electro-refinado (cátodo ER). Esto se denomina procedimientos pirometalúrgicos. La recuperación de cobre a partir de minerales oxidados se hace a través de la vía hidrometalurgia que incluye los procesos de lixiviación extracción por solvente y electro-obtención (SX-EW) (COCHILCO, 2009).

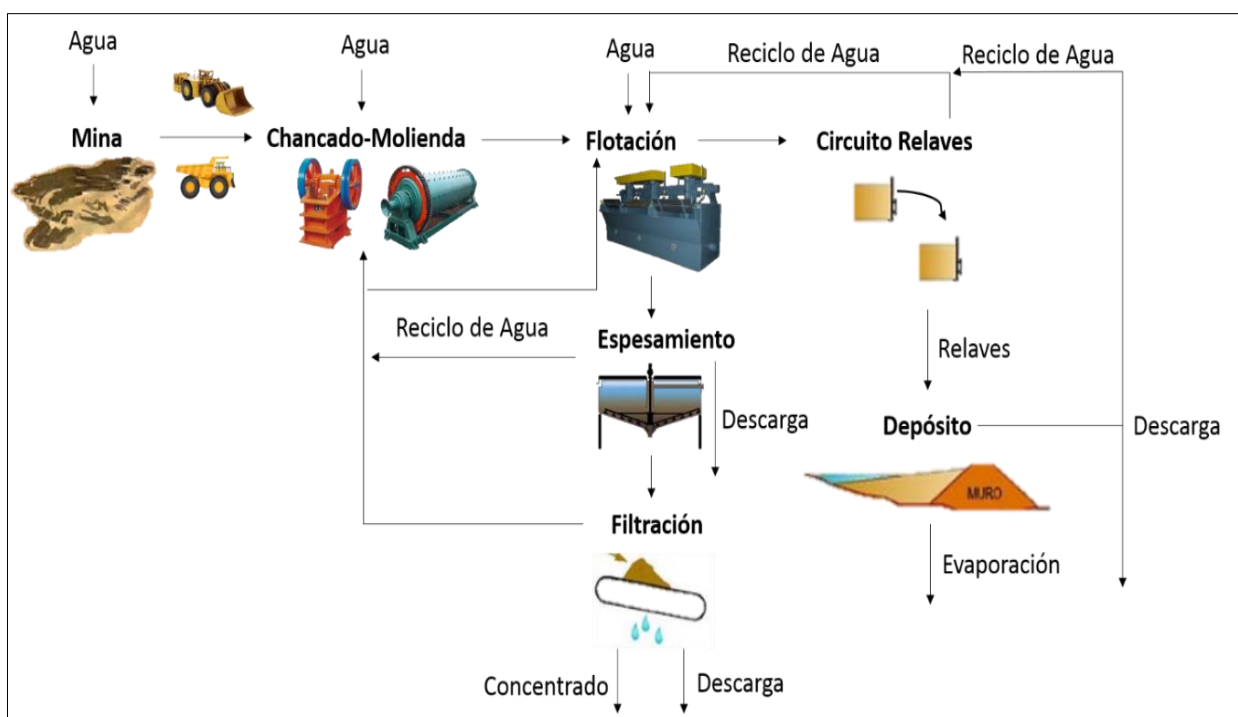
En la minería del cobre el consumo de agua incluye el uso de agua fresca para reponer las pérdidas en el proceso de producción, como evaporación, descarte de sol. El agua se utiliza principalmente en los procesos tradicionales de concentración por flotación, en la fusión y electro-refinación y en el proceso hidrometalúrgico en la lixiviación, extracción por solvente y electro-obtención, esto puede verse de una manera más gráfica en la Figura 2.1, donde se muestran las operaciones que se realizan en la concentración. Del mismo modo podemos observar en la Figura 2.2 el proceso hidrometalúrgico con sus respectivas etapas, en donde la utilización del agua y sus pérdidas en los procesos se ve representada (Dirección de estudio y políticas públicas, 2018).

Cabe mencionar que el consumo de agua total (continental y de mar), relacionado con las actividades mineras de cobre llegaría en el 2027 a 20,1%  $m^3/s$ , causado por la caída en las leyes de los minerales lo que hace necesaria una mayor cantidad de agua para obtener una tonelada de cobre fino. En relación al consumo total de agua de origen continental se prevé una disminución considerable el 2018 (Dirección de estudio y políticas públicas, 2018).

Debido a estas demandas del recurso hídrico, convendría desarrollar estrategias orientadas en la innovación, automatización de procesos, desarrollo de mina subterránea, estabilidad física y química de relaves, eficiencia energética, uso de energías renovables no

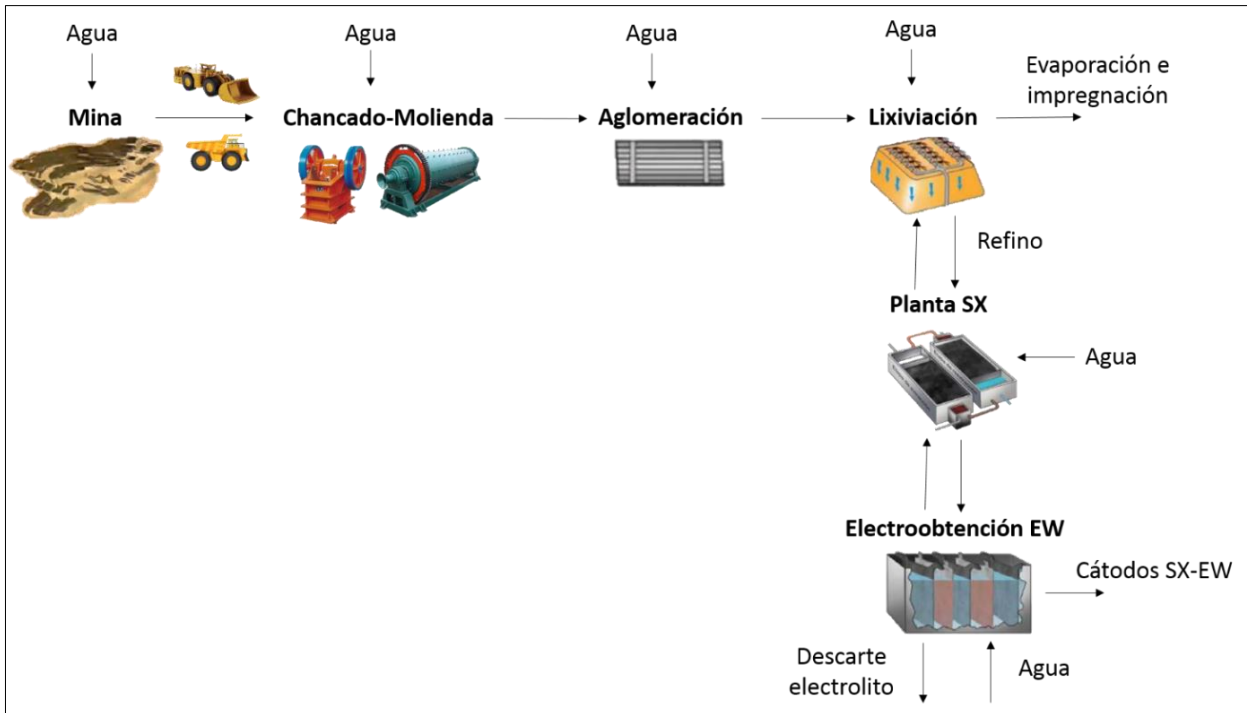
convencionales (*ERNC*), lixiviación de sulfuros, tratamiento de concentrados con alto contenido de arsénico, y por último uso alternativo del agua y su optimización.

Señalando este último aspecto, Cochilco en 2018 presentó estudios sobre la “Proyección del Consumo de Agua y Energía Eléctrica en la Minería del Cobre al año 2028”, en lo que señala que se prevé un sostenido aumento del consumo de agua de mar en las operaciones de la gran minería del cobre en el próximo decenio, alcanzando los  $11,2 \text{ m}^3/\text{s}$  en el 2028, lo cual representa un crecimiento respecto de los  $2,9 \text{ m}^3/\text{s}$  consumidos en 2016. En relación con el consumo de agua de origen continental, esta disminuye de  $12,3 \text{ m}^3/\text{s}$  el año 2016 a  $11,5 \text{ m}^3/\text{s}$  el año, lo cual representa al 6,3% de decrecimiento (Dirección de estudio y políticas públicas, 2018).



*Figura 2.1 Proceso de flotación para la producción de concentrados de cobre (modificado Dirección de estudio y políticas públicas, 2018).*





*Figura 2.2 Proceso hidrometalúrgico para la producción de cobre (modificado Dirección de estudio y políticas públicas, 2018).*

## 2.2. Geología de los yacimientos de cobre

Los depósitos minerales son el producto de procesos geológicos concentradores ya sea endógenos o exógenos. Entre estos procesos destacan principalmente los magmáticos, hidrotermales, volcanogénicos, metamórficos y sedimentarios. Para la generación de un depósito mineral se requiere de un origen de los elementos y de una serie de procesos que conduzcan a la concentración de ellos. Estos procesos pueden ser bastante variados para distintos tipos de depósitos. Por otra parte, el agua juega un rol fundamental en la mayoría de los procesos de mineralización y por tanto la fuente de agua es característico de cada depósito mineral.

Los depósitos del tipo pórfido cuprífero comprenden yacimientos de gran volumen de mineralización primaria de sulfuros de cobre-hierro y hierro, en general hospedados y directamente asociados a cuerpos intrusivos porfíricos, pero en ningún caso estrictamente

restringidos a roca intrusiva. Estos yacimientos están asociados a arcos magmáticos de márgenes continentales. La roca huésped es típicamente granodiorita, cuarzo-monzonita y pórfido andesítico, asociado a sistemas intrusivos y comúnmente relacionado con etapas tardías de la evolución magmática. La mineralización ocurre en forma diseminada, en vetillas y enjambres de vetillas (*stockwork*), en columnas de brecha y también como rellenos. Los cuerpos de pórfido cuprífero tienden a ser grandes (cientos a miles de metros de diámetro), de forma concéntrica a elongada, con contornos regulares a irregulares en planta. En secciones verticales estos yacimientos tienen forma tubular o de embudo (muela), con ejes casi verticales (Sillitoe, 2010).

La mineralogía primaria de los pórfidos cupríferos consiste principalmente en pirita y calcopirita (aprox. 90% de los sulfuros), con menor cantidad de bornita, enargita, tetraedrita y trazas de molidenita y esfalerita. La mineralogía supérgena consiste principalmente en calcosina y covelina (enriquecimiento secundario) y en minerales oxidados de cobre como malaquita, crisocola, atacamita, *copper Wad* y *copper Pitch* entre otros (zona oxidada). La alteración hidrotermal es normalmente zonada. En el caso ideal, existe un núcleo de alteración potásica, sobrepuesto un halo de alteración fílica con bordes laterales de alteración argílica y un halo externo de alteración propilítica (Lowell y Guilbert, 1970). En la zona de alteración potásica (biotita y/o feldespato potásico) se observa del orden de un 1% de pirita, con una razón pirita/calcopirita del orden de 3/1. Se observa también magnetita, anhidrita y en algunos casos mineralización económica de molibdenita asociada con vetillas de cuarzo. En la zona de alteración fílica (sericita – cuarzo) se observa del orden de 10% de pirita, con una razón pirita/calcopirita de 12/1 y menor mineralización de molibdenita, bornita, calcosina, esfalerita, galena, enargita, tetraedrita, entre otros. La mayor concentración de mineralización cuprífera primaria ocurre normalmente entre la zona de alteración potásica y la zona de alteración fílica. La zona de alteración argílica (caolinita – cuarzo) aparece en forma lateral a la zona de alteración fílica, no siempre presente. En esta zona domina la pirita, con una razón pirita/calcopirita del orden de 23/1. En menor proporción pueden ocurrir bornita, molibdenita, tetraedrita, esfalerita, galena, enargita, calcosina, entre otros. La zona de alteración propilítica (epidota-clorita) representa el halo más externo, con mineralización de magnetita, hematita, menor galena, esfalerita. Externo a la zona propilítica ocurre

normalmente un anillo con mineralización en vetas de esfalerita, galena, calcopirita, oro, plata y pirita. En algunos sistemas de pórfido cuprífero se reconoce en su zona superior alta o periférica zonas de alteración argílica avanzada, caracterizadas por alunita – cuarzo de textura oquerosa y mineralización con enargita, pirita y menor oro y plata (Sillitoe, 2010).

En el caso de sistemas de pórfido cuprífero expuestos a procesos de alteración supérgena en ambientes áridos ocurren procesos de enriquecimiento secundario, superpuestos a la mineralización y alteración primaria. El perfil de alteración/ mineralización descendente desde superficie corresponde a una zona lixiviada, con abundantes óxidos e hidróxidos de hierro, arcillas y cuarzo, con valores de cobre normalmente por debajo del 0,1-0,2%. Esta zona alcanza profundidades de 20 a 25 m y en algunos casos hasta 400 m. Le sigue en profundidad una zona oxidada con óxidos e hidróxidos de hierro y mineralización oxidada de cobre (crisocola, malaquita, atacamita, antlerita, brochantita, *copper pitch* y *wad*, entre otros.), con leyes que pueden superar el 1%. Esta zona ocurre normalmente entre los 25 a 50 m, bastante variable en todo caso. La zona más profunda corresponde a la de enriquecimiento secundario, con mineralización principalmente de calcosina y covelina, con leyes entre 1 y 2% Cu. Esta zona ocurre normalmente bajo los 50 metros, alcanzando espesores en algunos casos de hasta 200 m (Chavez, 2000) (figura 2.3).

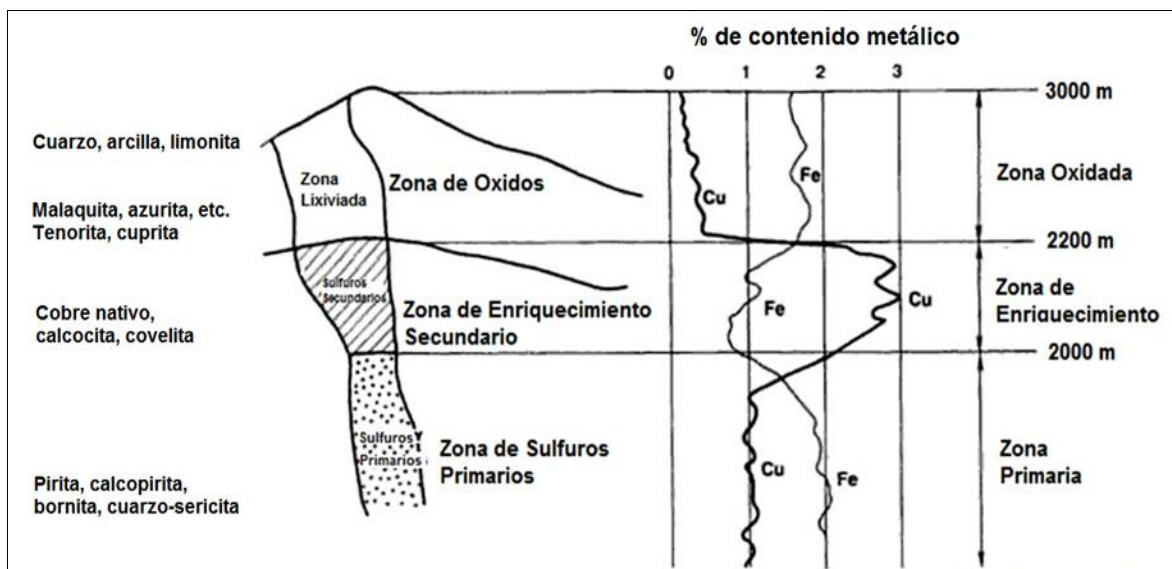


Figura 2.3 Esquema de un yacimiento porfídico de cobre, modificado por Bartlett (1998)

## 2.3. Hidrometalurgia

La hidrometalurgia es una disciplina de la metalurgia extractiva, que corresponde a la tecnología de extraer metales desde los materiales que lo contienen por medios acuosos.

La hidrometalurgia se desarrolla en tres etapas físico-químicas específicas y secuenciales.

- Una etapa de disolución selectiva de los metales desde la roca que lo contienen mediante una solución acuosa esta etapa es conocida como lixiviación.
- Una etapa de procesamiento y transformación de los metales que se encuentran disueltos en el medio acuoso, es en esta etapa donde intervienen agentes externos para la purificación de esta solución.
- Una etapa de recuperación selectiva de los valores metálicos presentes en el medio acuoso, conocida como precipitación, es en esta etapa donde como producto se obtiene el metal de interés en su estado sólido (Domic, 2001).

Para lixiviar o disolver la especie o elemento de valor, deben utilizarse solventes o lixiviantes. La selección del agente químico extractante depende de su disponibilidad, costo, estabilidad química, selectividad y facilidad de producir y regenerar. Esto último permite la recuperación del cobre de la solución acuosa en forma económica. Desde el punto de vista químico, los agentes utilizados en la lixiviación del cobre se clasifican en:

- Ácidos inorgánicos, tales como el ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y el ácido nítrico.
- Bases, como el hidróxido de amonio.
- Agentes oxidantes, tales como el oxígeno, ion férrico y el ion cúprico.
- Agentes acomplejantes, como el amoníaco, sales de amonio, cianuros, carbonatos y cloruros.

El ácido sulfúrico es el agente más utilizado durante la lixiviación de minerales de cobre, por las razones de cualidad química, costo de fabricación y disponibilidad. Una fuente de producción de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), es el  $SO_2$  producido en las fundiciones de cobre lo

que permite disminuir la polución y obtener ácido como subproducto a un costo relativamente bajo (Herreros, 2012) (citado por Paz Reboledo).

Para seleccionar el agente lixivante más adecuado, se debe considerar lo siguiente:

- Características físicas y químicas del material a lixiviar.
- Costo del reactivo.
- Acción corrosiva del reactivo.
- Que no provoque problemas de contaminación ambiental.

Para la lixiviación de minerales de cobre depende de varios factores que son comunes en la lixiviación de otros minerales, entre los que podrían mencionarse:

- Tamaño de partícula del mineral.
- Composición y concentración del lixivante.
- Tiempo de contacto.
- Temperatura del lixivante.

Los métodos de lixiviación corresponden a la forma en que se contactan las soluciones lixiviantes con las menas con contenidos metálicos de interés. Los métodos más conocidos son:

- Lixiviación *in situ*, lixiviación en botaderos (*dump leaching*), lixiviación en pilas (*heap leaching*).
- Lixiviación por percolación o en bateas (*vat leaching*)
- Lixiviación por agitación
- Lixiviación a presión.

A continuación, se detallarán los métodos más utilizados en el proceso de lixiviación

**Lixiviación in situ:** Se lleva a cabo en el mismo yacimiento realizando labores para alimentar la solución lixivante y para la recuperación de la misma, después de cargarse con los valores

metálicos. Los motivos del posible fracaso de este sistema se deben a la naturaleza del mismo, por ejemplo, la roca que contenga cobre sólo se puede lixiviar si es suficientemente porosa, para que la solución entre en contacto con el mineral.

Una importante ventaja de este método consiste en que la solución lixiviante que entra en contacto con el mineral por gravedad ( o por presión) a través de diversos conductos y la solución cargada que regresa a la superficie, en donde se almacena en pilas o tranques para, posteriormente tratarse y de esta manera, recuperar los valores deseados dejando la ganga en el mismo lugar; otra de las ventajas de este método es el no requerimiento de equipos pesados, ni de mayor preparación del terreno, además de que la inversión requerida y el costo operativo es bajo.

Sin embargo, presenta un potencial riesgo en ámbito ambiental, ya que, el riesgo de contaminar las aguas subterráneas es alto, por la dificultad de controlar y contener la solución lixiviante cuando estamos en presencia de fallas geológicas en el marco rocoso.

Actualmente este método no se emplea en la industria por: la dificultad de control del proceso, no reunir las características apropiadas y por limitaciones legislativas y ambientales (Domic, 2001).

Lixiviación en botadero: la lixiviación en botadero es un proceso eficiente para el tratamiento de minerales de baja ley y una alternativa para los minerales que no pueden ser tratados por la vía convencional. También este método se aplica en el tratamiento de ripios de antiguas operaciones de lixiviación (en algunos casos abandonados), los que pudieron ser despreciados por las leyes del mineral, procesos ineficientes o bajos precios del metal en mercado. No obstante, en algún momento este material vuelve a ser atractivo con el paso del tiempo.

Sin embargo, la lixiviación en botadero se caracteriza por poseer lentas cinéticas de extracción, consiguiendo recuperaciones bajas en un largo período de tiempo, incluso años. En este tipo de proceso el material minado es apilado en botaderos, sin haber sido sometido a etapas de reducción de tamaño en molienda o chancado. La solución lixiviante es suministrada en la parte superior de la pila mediante un sistema de aspersores o goteo, permitiendo que ésta drene a través de la misma. El transporte de la solución rica es por

gravidad y llevadas a piscinas habilitadas para su posterior tratamiento, generalmente siguiendo la vía de extracción por solventes y electrodeposición (Domic, 2001).

Lixiviación en pila: Para implementar este método se requiere preparar el lugar, para esto se limpia y nivela el terreno, actualmente todos los terrenos se preparan con una capa impermeable llamada geomembrana; se construyen desagües permanentes para el buen flujo de la solución rica, para lo cual se coloca mineral grueso y resistente sobre la capa impermeable, la cual casi siempre es artificial.

Para recuperar la solución rica (*PLS*) se colocan conductos, bajo las pilas de mineral, que la dirigen a un canal primario, este a su vez la descarga en un tanque receptor. El tanque deberá estar preparado para evitar las fugas de la solución y no erosionar.

En ocasiones se ventila, sobre todo cuando se tratan minerales parcialmente sulfurados. La solución lixivante se rocía sobre lotes, de tal manera que fluya a través del mineral. Desde el tanque receptor de solución rica se inicia la preparación de la misma para su precipitación, en la cual se recupera el metal. La solución estéril se retorna al proceso para ser reutilizada nuevamente.

El método se recomienda para minerales de baja ley y de grandes volúmenes de explotación el proceso es lento (Domic, 2001).

Lixiviación por percolación o en bateas: la lixiviación por percolación - también conocida como lixiviación en batea - ha sido utilizada a partir del siglo XX, particularmente en la industria del salitre, posteriormente abarcando la minería del cobre, uranio, oro y plata.

El proceso consiste en inundar el mineral en una estructura de hormigón con una solución lixivante, la cual recircula en sentido ascendente o descendente y luego son traspasadas a la batea siguiente, así la solución se va enriqueciendo paulatinamente en cobre a un grado tal que la solución final puede ser enviada a recuperación electrolítica de cobre.

Debido a los altos costos involucrados en la lixiviación por percolación en comparación con las múltiples ventajas de la lixiviación en pila, este proceso no es utilizado ampliamente en la actualidad, especialmente en la metalurgia del cobre.

Lixiviación por agitación: En la metalurgia del cobre es utilizada principalmente para el tratamiento de concentrados de cobre provenientes de las etapas de molienda y flotación, convirtiéndose en una alternativa directa a la pirometalurgia. Comúnmente la lixiviación por agitación involucra que el mineral esté sometido a altas presiones y temperaturas, dado que bajo estas condiciones se consiguen cinéticas de extracción aceptables que no son posibles bajo condiciones moderadas especialmente si se trata de minerales refractarios como la calcopirita (Cherkaev, 2010).

La lixiviación por agitación permite tener un mayor control del proceso de lixiviación. En general, se selecciona este método para minerales de alta ley, o bien para concentrados, por necesidad de rapidez en el tratamiento, la agitación actúa sobre minerales de tamaño fino, en los que no es posible que el tiempo de contacto sea reducido a horas, en lugar de días.

La operación de lixiviación por agitación puede ser continua o intermitente, utiliza diversos tanques con agitación mecánica, para lixiviar, separar sólidos de líquidos y lavar los residuos sólidos estériles. La solución cargada se filtra, clarifica y envía a la precipitación; la solución agotada se reajusta y recicla al circuito de lixiviación.

Los agitadores mecánicos son recipientes con impulsores colocados en el interior, mientras que, los neumáticos son a menudo recipientes equipados con un tubo central que funciona como suministro de aire, en ambos se debe tener cuidado para evitar la corrosión ya que, por lo general, las soluciones para *Cu* y *Zn* son muy reactivas.

Estos tipos de tecnologías de lixiviación se pueden aplicar en forma eficiente a la mayoría de los metales que están contenidos en menas, tales como cobre (minerales sulfurados y oxidados), oro (nativo), plata (nativa), aluminio (óxidos), zinc (óxidos y sulfuros), níquel (sulfuros y óxidos) y las formas minerales de los metales cobalto, zirconio, hafnio, etc. En esta oportunidad, se hará referencia solamente al caso del cobre.

Los diferentes métodos disponibles para ejecutar la operación del proceso de lixiviación buscan obtener el máximo beneficio económico con el mínimo de costos y complicaciones



posibles. El método seleccionado dependerá principalmente de un balance económico que realice la minera.

Para la investigación a desarrollar, todas las pruebas se realizarán en un agitador termo calefaccionado, que al igual que un agitador mecánico permite que toda la solución lixivante por medio de la agitación se ponga en contacto con las partículas del mineral, gracias a este método se espera obtener mayores recuperaciones, una cinética de extracción más rápida y minimizar los problemas de finos.

Los procesos hidrometalúrgicos en el último tiempo se han sido énfasis de estudio, como nueva alternativa para el tratamiento de concentrados de minerales sulfurados, con la creciente aspiración de disminuir la dependencia de tratar estos minerales por el área de la pirometalurgia, viendo de esta manera la hidrometalurgia como una alternativa, tanto técnicamente como económicamente atractiva y competitiva frente al área que por años ha sido la principal alternativa a la hora de tratar estos tipos de minerales.

Su aplicación ofrece ventajas frente a los métodos tradicionales de flotación y procesos pirometalúrgicos, entre los que podemos mencionar:

- La ausencia de contaminación ambiental.
- Bajo costo de operación.
- No requiere grandes cantidades de combustible.
- No exige transportes complicados de mineral.
- Exige menos costo de inversión.
- Fácil control y mayor flexibilidad en los procesos y operaciones.
- Minimiza el uso de agua en la producción de los metales
- Minimiza el uso de energía en la producción de los metales.
- Produce el mínimo impacto en el ambiente en términos de disposición de los desechos sólidos y líquidos (Parra, apuntes 2016).

## 2.4. Lixiviación de minerales sulfurados de cobre

Los minerales sulfurados están constituidos por enlace entre el azufre y elementos metálicos, tales como cobre, hierro, plomo y zinc, entre otros. Además de su contenido de azufre en la forma de sulfuro (valencia -2), tienen la particularidad de estar exentos de oxígeno en la especie mineralógica propiamente tal. Algunas de las especies de cobre más comunes de sulfuros son: calcopirita ( $CuFeS_2$ ), bornita ( $Cu_5FeS_4$ ), calcosina ( $Cu_2S$ ), covelina ( $CuS$ ) y enargita ( $Cu_3AsS_4$ ). Un subproducto importante de estos yacimientos es el molibdeno, que está en la forma de molibdenita ( $MoS_2$ ) (Domic, 2001).

El proceso de disolución de los minerales sulfurados tiene el siguiente comportamiento químico este puede clasificarse en:

- Presencia de ambiente reductores, generando  $H_2S$  si se trata de un medio ácido, o bien liberando el ion sulfuro  $S^{2-}$  si se trata de un ambiente alcalino.
- Presencia de agentes oxidantes, generando azufre elemental  $S^0$ , en condiciones neutras y en condiciones alcalinas se oxida a sulfato  $SO_4^{2-}$

En la Figura 2.4, se aprecia un esquema que resume los distintos procesos de lixiviación de especies minerales sulfuradas

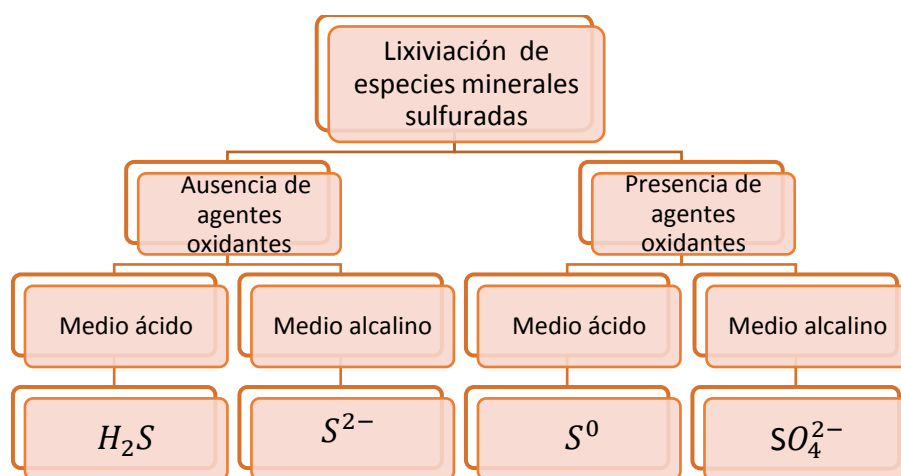


Figura 2.4. Tratamiento de lixiviación de sulfuros y tipo de producción final para el azufre contenido (Domic, 2001).

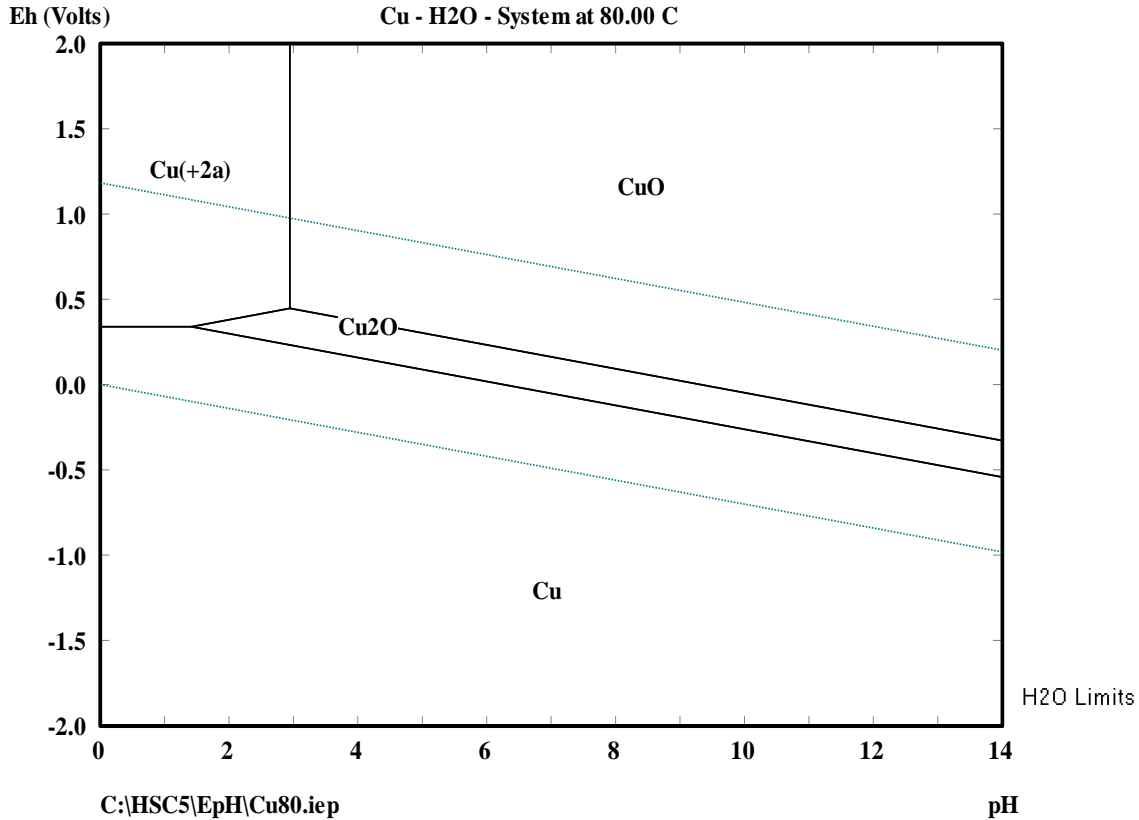
Como resultado de la lixiviación de minerales sulfurados de cobre, se produce azufre elemental, este es un producto sólido cristalino, de color amarillo intenso, conformado por anillos octogonales, el cual resulta inestable en ambiente alcalino o en condiciones oxidantes, pero es estable en medio ácido, pero se oxida lentamente en agua a temperatura por encima de los 150 °C y en presencia de oxígeno, forma ácido sulfúrico (Ecuación 2.1) (Domic, 2001).



Los diagramas de Eh-pH juegan un papel muy importante a la hora de establecer las condiciones acuosas adecuadas en el proceso de lixiviación de un mineral en particular, son en estos diagramas donde se puede observar de una manera gráfica la especie predominante que se encuentra presente en el equilibrio en relación con el potencial de reducción y la concentración de  $H^+$  (Velásquez, 2008).

Los diagramas también permiten identificar fases sólidas intermedias que podrían formarse durante la descomposición. Sin embargo, los diagramas de Eh-pH representan solo el equilibrio y no indican cuál vía de lixiviación será la más apropiada ni la cinética de las reacciones implicadas (Velásquez, 2008). En la Figura 2.5 se muestra, como ejemplo, el diagrama de estabilidad o diagrama de Eh-pH para sistema  $Cu - H_2O$ . El diagrama muestra que la disolución de cobre, en forma de iones  $Cu^{2+}$  se lleva a cabo bajo condiciones fuertemente ácidas ( $pH < 4$ ) y potenciales de oxidación mayores a 0,4 V para las condiciones de temperatura y de concentración mostradas en la figura.

En el proceso electroquímico siempre se encuentra presente un sólido conductor que en este caso es el metal este, tiene enlaces covalentes con propiedades semiconductoras, además, junto con esto hay una transferencia de electrones que van de la fase sólida hasta las especies reactivas. Es por esto, que se necesita de semi reacciones que puedan formar un par de óxido-reducción. Para las especies sulfuradas se requieren de agentes oxidantes los más comunes son: oxígeno, agua oxigenada, ion férrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico concentrado, gas cloro disuelto e hipoclorito de sodio (Domic, 2001).



*Figura 2.5. Diagrama de estabilidad del sistema Cu – H<sub>2</sub>O, a 80 °C (HSC Chemistry)*

El mecanismo de lixiviación en presencia de agentes oxidantes puede ser del tipo químico o bien electroquímico. Por su parte, el mecanismo de tipo químico puede conducir a la formación de azufre elemental  $S^0$  o de sulfatos. El mecanismo de tipo electroquímico trata de procesos de disolución de sulfuros que son totalmente insolubles en ácido, y conducen a la formación de azufre elemental S, el cual puede ser oxidado dependiendo de las condiciones de la lixiviación, temperatura, pH y Eh del agente oxidante. En general, el proceso electroquímico puede representarse diferenciando entre las reacciones de oxidación y reducción (Ecuación 2.2 y 2.3) (Domic, 2001).

Reacción de oxidación:



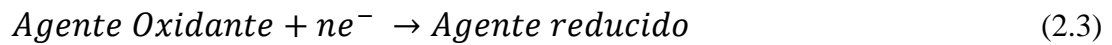
Donde:

$MeS$  : mineral sulfurado

$S^0$  : azufre elemental

$Me^{2+}$  : mineral en solución

Reacción de reducción (en que se reduce el oxidante):



Donde:

$ne^{-}$  : número de electrones

A temperatura ambiente estas reacciones son lentas, por lo que se usan temperaturas superiores a 100 °C, bajo presión de unas 4 a 10 atmósferas, Es el caso de los siguientes sulfuros:  $NiS$ ,  $CoS$ ,  $ZnS$  y  $FeS$ . Como levemente soluble se señala a la pirita:  $FeS_2$ . Por otra parte , son totalmente insolubles:  $PbS$ ,  $CuS$ ,  $As_2S_3$ ,  $Sb_2S_3$  y  $CdS$ .

Cuando estos sulfuros son sometidos a la lixiviación con un ácido, se produce normalmente liberación de ácido sulfhídrico,  $H_2S$ , según se aprecia en la ecuación genérica (Ecuación 2.4)



#### **2.4.1. Medios de lixiviación para minerales sulfurados**

Existen una cantidad importante de investigaciones publicados acerca de la lixiviación de sulfuros principalmente acerca de la calcopirita, un mineral altamente refractario donde los métodos más comunes son: sulfato, férrico, amoniacal, nítrico, cloruro y biolixiviación.

#### 2.4.1.1. Medio Sulfato

El medio sulfatado es uno de los procesos más importantes para la extracción del cobre vía lixiviación, este se realiza principalmente en presencia de iones férricos y a altas temperaturas (Hackl, Dreisinger, Peters, & King, 1995). Además, presentan la ventaja de poder ser procesados a través de plantas SX-EW de forma sencilla y resulta atractivo por los bajos costos de inversión y operacionales (Hiroyoshi, Kitagawa, & Tsunekawa, 2001).

Sin embargo, para el caso de la calcopirita el desarrollo de esta técnica ha estado limitado debido a una lenta cinética de lixiviación que provoca una disolución incompleta del mineral (Cordoba E., Muñoz, Blazquez, Gonzalez, & Ballester, 2008a) (Al-Harashsheh, Kingman, & ALHarashsheh, 2008). Las velocidades iniciales de la reacción tienden a disminuir rápidamente debido a la formación de una capa pasivante en la superficie de la calcopirita.

#### 2.4.1.2. Medio Amoniacal

La disolución de la calcopirita en medios amoniacales, presenta la ventaja en selectividad y trabajar en soluciones básicas en donde logra que otros compuestos metálicos precipiten permitiendo que el cobre quede en la solución, otro punto favorable de este medio es evitar la corrosión causada por otros agentes lixiviantes. Se han investigado diferentes oxidantes como bromatos, cloratos, oxígeno, peróxidos y persulfatos. (Velasquez, 2008).

Este método además presenta cinéticas favorables y se da la formación de hematita el proceso consume altas cantidades de amonio debido a la formación de  $(NH_4)_2SO_4$  el cual se debe descomponer en una etapa posterior, pero lo favorable de este reactivo es su selectividad ya que permite recuperar el cobre a pH básico formando complejos estables de aminas de cobre soluble (Al-Harashsheh, Kingman, & AL-Harashsheh, 2008).

Este proceso se desarrolla bajo condiciones controladas de presión y agitación con presencia de oxígeno.

#### *2.4.1.3. Nitrato*

La lixiviación de minerales sulfurados y concentrados utilizando ácido nítrico es bastante atractiva debido a que es un fuerte agente oxidante y disuelve los minerales sulfurados a cinéticas aceptables. (Al-Harashsheh, Kingman, & AL-Harashsheh, 2008).

El principal inconveniente de este método es el alto costo del reactivo, por lo que pequeñas pérdidas en el proceso generan un impacto negativo en la economía global del proceso. (Habashi, 1978) Citado en (Al-Harashsheh, Kingman, & AL-Harashsheh, 2008).

#### *2.4.1.4. Biolixiviación*

La biolixiviación es un proceso por el cual se disuelven especies minerales a través del uso de bacterias. Los microorganismos involucrados en este proceso son: Thiobacillus, Thiooxidans y Thiobacillus Ferrooxidans. La calcopirita en particular puede ser oxidado por Thiobacillus Ferrooxidans (Gomez, Roman, Blazquez, & Ballester).

Este proceso es utilizado generalmente para el tratamiento de minerales sulfurados de cobre y rípios de baja ley (Pradhan et al., 2008), debido a las ventajas que posee al ser un proceso de baja inversión y costo de operación, además, permite el tratamiento de grandes volúmenes de mineral.

La principal desventaja de la biolixiviación de la calcopirita es la lenta cinética de disolución (Watling, 2006), Se han realizado múltiples estudios para mejorar las velocidades de extracción probando con nuevas bacterias como es el caso de Biosigma que nace en el año 2002 con la participación de Codelco y JX- Nippon Mining and Metals Corp con el objetivo de crear nuevas tecnologías para el aislamiento, crecimiento y biomonitoreo de microorganismos biomineros, generando procesos exitosos para biolixiviar minerales sulfurados de cobre secundario y primario. Biosigma ha logrado validar sus tecnologías en una operación industrial de la División Radomiro Tomic de CODELCO- Chile, obteniendo buenos resultados usando microorganismos nativos.

#### 2.4.1.5. Medio Clorurado

Se han realizado varias investigaciones sobre la lixiviación en medios clorurados, principalmente para la calcopirita (Carneiro & Leao, 2007), (Lu, Jeffrey, & Lawson, 2000a), (Lu & Jeffrey, 2000b), (Dutrizac J., 1990). En estos estudios se llega a la conclusión que las cinéticas de lixiviación son mayores en este medio en comparación con las obtenidas de soluciones sulfatadas. Se han obtenido extracciones de cobre de 98% en presencia de iones cloruro a 95°C y de sólo el 30% en ausencia de estos. (Lu, Jeffrey, & Lawson, 2000a).

Se ha planteado también el uso de un medio mixto, cloruro-sulfato como  $H_2SO_4$  y  $NaCl$  (Carneiro & Leao, 2007), (Lu, Jeffrey, & Lawson, 2000a), (Lu & Jeffrey, 2000b), los cuales poseen un costo más bajo de operación que utilizar reactivos como HCl. Las velocidades de disolución obtenidas utilizando  $HCl$  son similares a las obtenidas con la combinación  $H_2SO_4$ - $NaCl$  (Velasquez, 2008)

La utilización de  $NaCl$  posee la ventaja de poder utilizar agua de mar, debido principalmente a la escasez del recurso hídrico en el norte del Chile, que ha llevado a las empresas mineras a estudiar la posibilidad de utilizar agua de mar en sus procesos. El agua de mar posee en su composición  $NaCl$  y una concentración promedio de 20 g/L de  $Cl^-$ . (Moreno, et al., 2011).

#### 2.4.2. Lixiviación en medios clorurados

Existen diversos métodos de lixiviación de minerales sulfurados de cobre, como lixiviación en medio sulfato, en medio amoniacal, nitrato, biolixiviación las que son usadas de manera muy incipiente en la minería. El proceso de lixiviación que se relaciona con esta memoria es en medios clorurados.

Los cloruros poseen un poder altamente oxidante (sustancia utilizada para disolver otra) debido a su alta electronegatividad, que significa que tienen la capacidad de atraer electrones por lo que se han utilizado en diversas investigaciones también agregando distintos agentes



como iones cúpricos, férricos, oxígeno, etc. Para el tratamiento hidrometalúrgico de minerales sulfurados (Hernández, 2013).

Existen un consenso en el hecho de que la lixiviación en medios clorurados genera mayores extracciones de cobre que la lixiviación realizada en soluciones sulfatadas (Velásquez, 2008). Por otra parte, la facultad que tienen los procesos de lixiviación con cloruro de generar azufre elemental, sin alterar la pirita, los hace muy útiles para el tratamiento de sulfuros pírnicos complejos (Herrerros, 2007) (citado por Paz Rebolledo).

Otros estudios han comprobado la generación de una ventana de potencial, el cual permitiría realizar la lixiviación de estos minerales sin el peligro de generar una capa pasiva que impida la lixiviación completa. Dentro de los estudios más destacados se encuentra el de Velásquez (2008), quien comprueba que trabajar entre 560 – 620 (mV) (*SHE*) evita la formación de una capa pasiva, el cual se basa en pruebas realizadas con 0,2 M *HCl*; 0,5 g/L de  $Cu^{2+}$ ; 35°C.

El uso de iones cloruro en la solución lixivante involucra la acción de un par redox  $Cu^{2+}/Cu^{+}$ , lo que es ventajoso, debido a la naturaleza agresiva de la lixiviación y la estabilidad del ion cuproso gracias a la formación de cloro-complejos, siendo estos más efectivos que el método convencional en medio sulfato con iones férricos como agente oxidante. Las posibles razones de este fenómeno son una velocidad más alta de transferencia de electrones en soluciones cloruradas y la reducción de la pasivación del mineral (Ibáñez et al., 2013).

El cloruro mejoraría la lixiviación, debido a tres razones principales: la formación de cloro-complejos, la generación de una mayor actividad anódica en el medio cloruro y cambios en la morfología de la superficie y de los productos de reacción (Carneiro & Leão, 2007). Complementando, la formación de cloro-complejos con iones metálicos presentes en el mineral, produce la transformación en los agentes lixivantes y son continuamente regenerados durante el proceso de lixiviación (Herrerros, 2007).

Finalmente, la lixiviación en medios clorurados es ventajosa, debido a la favorable cinética de lixiviación en condiciones atmosféricas, ya que mejora la actividad del protón y el efecto catalítico de los iones cloruros, debido a la complejación con iones metálicos (Senanayake, 2007).

### 2.4.3. Complejos de cloro

Los medios clorurados presentan grandes mejoras frente al proceso de lixiviación de minerales sulfurados de cobre, debido a que forma complejos fuertes con iones cuprosos, permitiendo a los iones cúpricos actuar como agentes oxidantes de algunos sulfuros primarios (Carneiro, Leão, 2007).

Winand (1991), propone que estos iones son estabilizados a través de la formación de complejos con iones cloruro, además plantea que una de las reacciones claves durante la lixiviación con cloruro férrico de la calcopirita es la oxidación de iones cúpricos por iones *Fe (III)*. Sin embargo *Carneiro y Leão (2007)* no concuerdan con esta aseveración ya que observaron que la única especie de cobre presente en solución era *Cu (II)* y que las concentraciones de *Cu (I)* eran muy bajas y no pueden explicar las altas disoluciones de la calcopirita en presencia de cloruro.

Velásquez (2008), afirma que en soluciones cloruradas de iones de  $Cu^+$  se estabilizan formando complejos fuertes con iones cloruro, por lo tanto, los iones  $Cu^{2+}$  quedan disponibles para la reacción de la calcopirita, siendo finalmente el oxidante principal frente al  $Fe^{3+}$ , el cual también formaría complejos fuertes con los iones cloruro por lo cual no estaría disponible para a reacción.

Gupta y Mukheriee (1990), afirma que los cloro-complejos actúan como oxidantes, facilitando la oxidación del ion férrico por la reducción química del ion cúprico, inestable en dicho medio. Con esto, ocurre una expansión de la zona de estabilidad del ion férrico (como  $FeCl_2^+$  y similares) y se reduce la zona de estabilidad de jarositas.

Han encontrado que la presencia del par en diferentes formas de cloro-complejos, dependiendo de la concentración del ion cloruro, puede promover la disolución de los sulfuros de cobre de acuerdo a las reacciones presentadas en la Tabla 2.1 (Quispe, 2014).

Tabla 2.1. Reacciones esperadas durante la lixiviación de los principales sulfuros de cobre en medio cloruro – ácido sulfúrico (Valore calculaos por HSC)

<i>Reacción</i>	$\Delta G^\circ$ (KJ mol <sup>-1</sup> )
$\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{CuS} + 2\text{CuCl}$	-46,3
$\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuCl}^+ + \text{Cl}^- = \text{CuS} + 2\text{CuCl}$	-43,5
$\text{CuS} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- = 2\text{CuCl} + \text{S}$	-25,8
$\text{CuS} + \text{CuCl}^+ + \text{Cl}^- = 2\text{CuCl} + \text{S}$	-23,0
$\text{CuFeS}_2 + 3\text{Cu}^{2+} + 6\text{Cl}^- = 4\text{CuCl} + \text{FeCl}_2 + 2\text{S}$	-73,4
$\text{CuFeS}_2 + 3\text{CuCl} + 3\text{Cl}^- = 4\text{CuCl} + \text{FeCl}_2 + 2\text{S}$	-65,3

#### 2.4.4. Capa pasivante

La pasivación es la formación de una película relativamente inerte sobre la superficie de un material, que lo enmascara en contra de la acción de agentes externos. Aunque la reacción entre el material, que lo enmascara en contra de la acción de agentes externos. Aunque la reacción entre el material en cuestión y el agente externo sea termodinámicamente factible a nivel macroscópico, la capa o película pasivante no permite que estos puedan interactuar, de tal manera que la reacción química o electroquímica se ve reducida o completamente impedida (Mckay, 1993).

Se han realizado investigaciones con respecto a la pasivación de la calcopirita, todas ellas concuerdan en que se produce una capa pasivante sobre la superficie del mineral, la cual es la responsable de disminuir la velocidad de disolución. Los estudios electroquímicos del comportamiento de la calcopirita han sido de ayuda para facilitar información adicional sobre la pasivación (Hackl a, Dreisinger, Peters a, King, 1995). Estudios realizados por Velásquez (2008) demuestran que esta capa se produce sobre un potencial crítico de 620 mV, que está

influenciado por la concentración de cloruro, la temperatura y la presencia de algunas impurezas (pruebas realizadas con 0,2 M  $HCl^-$ ; 0,5 g/L de  $Cu^{2+}$ ; 35°C.). Complementando, Cheng y Lawson (1991a) indican que el papel del ion cloruro es interrumpir la capa de azufre pasivante sobre la superficie de la partícula, probablemente promoviendo la formación de azufre cristalino en lugar de un producto criptocristalino o amorfo. Se cree que el efecto complejante del cloruro con iones de cobre es de importancia secundaria.

## 2.5. Mecanismos de disolución de la calcopirita en medios clorurados

Resulta controversial el establecer el mecanismo de disolución de la calcopirita tanto en medios clorurados como sulfatados, debido a las diferentes maneras de ejecutar los experimentos. Se han propuesto diferentes alternativas de mecanismos que representan el comportamiento de la disolución de calcopirita (Velásquez et al., 2010c). El modelo electroquímico se basa en las siguientes reacciones:

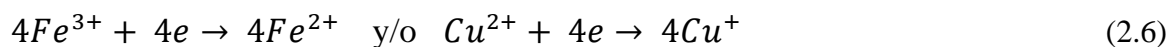
### 2.5.1. Disolución oxidante

La disolución de la calcopirita en soluciones cloruradas con presencia de ion férrico o cúprico, se puede representar según un modelo propuesto por Jones y Peters (1976) y Miller et al. (1981) (citado por Nicol et al., 2010). El modelo electroquímico se basa en las siguientes reacciones (Ecuación 2.5 y 2.6):

Reacción anódica

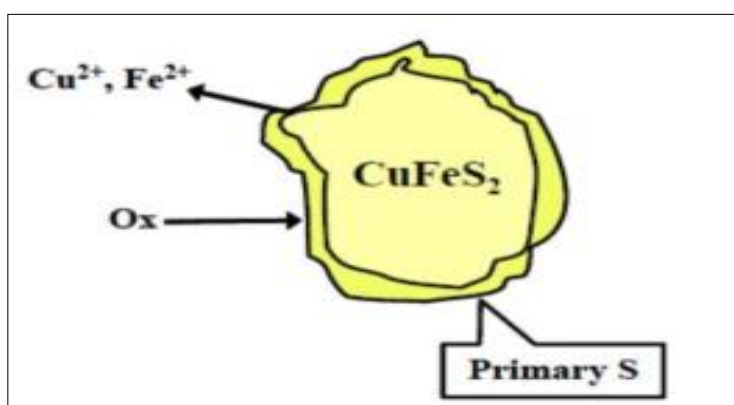


Reacción catódica



La principal característica de este modelo es la rápida disolución inicial la cual se vuelve lenta a tiempos prolongados esto es debido a la formación de una capa pasivante de azufre elemental sobre la superficie de la calcopirita (Figura 2.6).

La formación de esta capa pasivante sobre la superficie de la calcopirita se asocia con los altos valores de potencial de solución. Dutrizac (1981) (citado por Nicol et al., 2010) sugiere la variación de la temperatura podría ayudar a retrasar la formación de la capa de sulfuro elemental en la superficie de la calcopirita, la que dificulta la lixiviación.

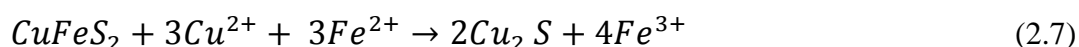


*Figura 2.6. Mecanismo de disolución oxidante de la calcopirita en medios de ácido férrico y cloruro cúprico (Velásquez, 2008)*

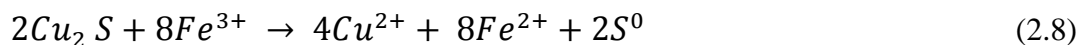
### 2.5.2. Disolución reductora/oxidante

Este modelo es propuesto por Hiroyoshi et al (2000,2001), y se basa en la lixiviación de la calcopirita, por medio de la adición de iones cúpricos y férricos en la solución. Los investigadores se basan en el modelo convencional de disolución oxidante y proponen un nuevo modelo basándose en una disolución reductora/oxidante. Este nuevo modelo de disolución ocurre en dos etapas las cuales se describen a continuación:

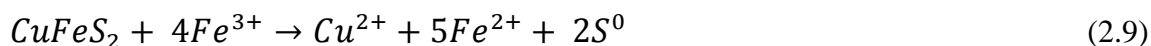
La primera etapa es una etapa reductora en la cual los iones ferrosos reducen la calcopirita a calcosina en presencia de iones cúpricos (Ecuación 2.7).



La segunda etapa es oxidante, en donde la calcosina es oxidada a iones cúpricos por la presencia de iones férricos (Ecuación 2.8).



La calcosina  $Cu_2S$ , se oxida mucho más rápido que la calcopirita y esto hace que la extracción de cobre mejore a bajos potenciales en presencia de iones cúpricos y ferrosos. Este modelo propuesto por Hiroyoshi et al., (2001) y la suma de las reacciones 2.7 y 2.8 da como resultado la siguiente reacción (Ecuación 2.9):



Sin embargo, el modelo presenta aspectos discutibles, que se entregan a continuación: (Velásquez et al., 2008)

- No hay evidencias que sustenten la reducción de calcopirita a calcosina para potenciales bajo 0,5 V.
- La termodinámica de esta reacción no es apropiada dado que la oxidación de  $Cu_2S$  procede a través de la información intermedia de  $CuS$  y el potencial de equilibrio para la oxidación de la covelina es de unos 70 mV más positivo que el de la oxidación de la calcosina.
- Un mecanismo en el que el hierro (II) actúa como un agente reductor y simultáneamente el  $Fe$  (III) como oxidante es poco probable.

### 2.5.3. Disolución no oxidativa

La disolución de calcopirita en soluciones ácidas bajo condiciones fue sugerida por Parker et al., (1981), Dutrizac (1992) y Ammou- Chokroum et al. (1981). La reacción global del proceso es (Ecuación 2.10):



Los investigadores Nicol y Lázaro (2003) revelaron que el mecanismo no es termodinámicamente probable bajo condiciones normales. La falta de estudio se debe principalmente a dos razones; las bajas concentraciones de disolución de las especies en la solución hacen difícil su análisis, y que los autores Ammou-Chokroum (1981) y Hiroyoshi et al., (2001) sugirieron que este era un mecanismo de disolución no oxidante, atribuido a la disolución causada por el oxígeno residual disuelto. Pero de acuerdo a Nicol y Lázaro (2003) las concentraciones de oxígeno son tan pequeñas que no tienen influencia, además, la cinética de reducción del oxígeno es muy lenta en la superficie de la calcopirita en condiciones ambientales.

#### **2.5.4. Disolución no oxidante/oxidante**

Nicol y Lázaro (2003), estudiaron el modelo no oxidativo e incluyeron el modelo oxidante formando un proceso global que se aprecia en la ecuación 2.11.



Este modelo predice que la tasa de disolución de la calcopirita no aumentaría de manera significativa con la adición de iones férricos o por la presencia de concentraciones mayores de ácido, sin embargo, predice que la disolución debiese disminuir con la adición de iones ferrosos.

Velásquez et al. (2010c) reafirma este mecanismo, pero aplicado a condiciones cloruradas, el cual se basa en pruebas realizadas con 0,2 M *HCl*; 0,5 g/L de  $\text{Cu}^{2+}$ ; 35°C dentro de un rango de potencia de 560 a 620 mV (SHE). Este mecanismo propone que la calcopirita se disuelve en dos etapas. En la primera etapa la calcopirita se convierte en covelina o se disuelve liberando iones de cobre y sulfuro de hidrogeno como se muestra en las siguientes reacciones (Ecuación 2.12 y 2.13):



En la segunda etapa el sulfuro de hidrogeno disuelto en la primera etapa es oxidado por las siguientes reacciones (Ecuación 2.14 y 2.15):



La oxidación de  $\text{H}_2\text{S}$  en soluciones cloruradas por oxígeno disuelto es muy lenta en ausencia de un catalizador, además, el azufre elemental se formaría sobre la superficie de la calcopirita si la velocidad de reacción es más rápida en comparación con el transporte de masa del  $\text{H}_2\text{S}$  desde la superficie, llamándolo en este caso azufre primario. Si ocurre la situación contraria, el azufre se forma fuera de la superficie de la calcopirita y es llamado azufre secundario. En los análisis mineralógicos, los investigadores siempre observaron la presencia de azufre en su forma secundaria. La figura 2.7 muestra el esquema del mecanismo descrito.

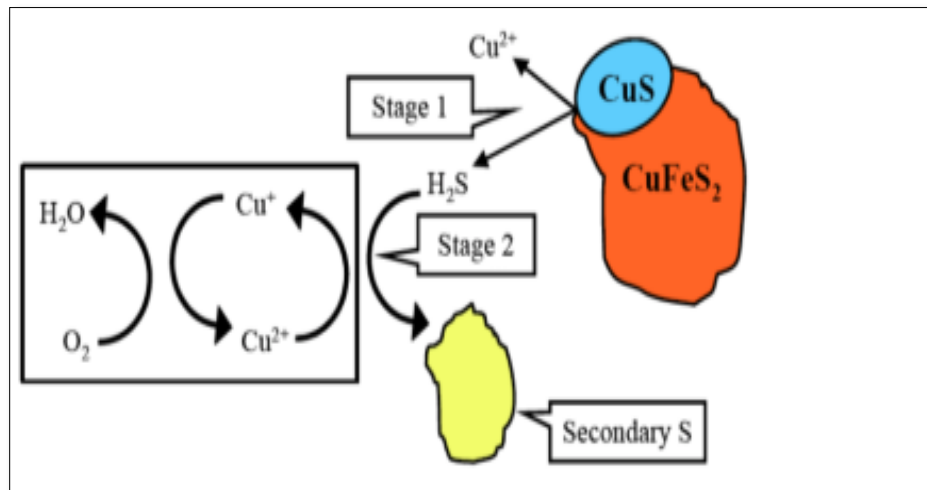


Figura 2.7. Esquema del Mecanismo alternativo de disolución de la calcopirita no oxidante/oxidante (Velásquez, 2008)



## 2.6. Cinética de disolución de sulfuros de cobre

La cinética proporciona el soporte conceptual necesario para establecer las condiciones de operación determinando cuanto tiempo va a demorar una determinada transformación, para así extrapolar los valores a las operaciones industriales. Así, para casos de una cinética lenta se requerirán equipos de mayor tamaño. Por el contrario, en casos de cinética rápida los equipos requeridos serán de menor tamaño.

Un adecuado modelo cinético debe representar de la mejor manera posible el comportamiento del proceso real y debe poseer una expresión matemática simple y fácil de manejar. El modelo del núcleo sin reaccionar (NSR) considera que la reacción ocurre primero en la superficie externa de la partícula, formándose una zona superficial de reacción, que se mueve hacia el interior del sólido. Una vez que la reacción avanza, existirá en cualquier instante una zona reaccionada porosa de material completamente convertido y una zona interna de material no reaccionado, que se reduce de tamaño a medida que avanza la lixiviación del sólido (Levenspiel, 1981 y Ulloa, 2017).

Debido a que los minerales de cobre presentan una mineralización relativamente homogénea, a través de la ganga es posible aplicar el modelo núcleo sin reaccionar (NSR), considerando las etapas de difusión (transporte) a través de la capa reaccionada o ganga y de reacción (de ataque químico) en la superficie del mineral. Dado que los minerales de cobre y de la ganga contienen distintas especies mineralógicas, las cuales tienen cinéticas diferentes, la etapa limitante durante la lixiviación puede ser la reacción o la difusión al interior de la partícula, o en ciertos casos ambas (Levenspiel, 1981 y Ulloa, 2017).

De acuerdo a lo anterior, las etapas son:

- 1) Difusión de los reactivos (agente lixivante) a través de la interfase sólido-líquido.
- 2) Difusión de los reactivos sobre la superficie del mineral, hacia la zona de reacción.
- 3) Reacción química entre la superficie del mineral y los reactivos, se forman productos de la reacción.
- 4) Difusión de los productos de la reacción hacia la superficie del sólido.

5) Difusión de los productos soluble a través de la interface sólido-líquido al seno de la solución.

El tiempo que emplean las etapas 1 y 5 es controlado por las velocidades de difusión, mientras que las etapas 2, 3 y 4 están controlados por la rapidez de los procesos químicos. Por lo tanto, si la difusión es muy lenta, una mayor agitación permitirá acelerar la reacción y si ésta es retardada por los procesos químicos, se debe incrementar la temperatura.

A pesar de la gran cantidad de literatura disponible sobre la cinética de lixiviación en soluciones cúpricas, no existe un acuerdo entre los diversos autores sobre la velocidad de reacción, la energía de activación ( $Ea$ ) y la dependencia de esta con la concentración del agente lixivante en la solución. Una alta energía de activación, por lo general indica que la velocidad de la reacción es controlada por un mecanismo químico o electroquímico, mientras que una baja energía de activación sugiere un mecanismo de control por difusión. La energía de activación puede variar entre 3,6 - 32,3  $kcal\ mol^{-1}$ , reportándose incluso energías más altas. El valor de la  $Ea$  depende de la temperatura estudiada y del valor de la relación  $Cu^{2+}/Cu^+$  presente en el sistema (Bonan et al, 1981 citado por Ulloa, 2017).

### 2.6.1. Arrhenius y el cálculo de la energía de activación ( $Ea$ )

La ecuación de Arrhenius es una expresión matemática que relaciona la constante de velocidad con la temperatura, para una determinada reacción química (Ecuación 2.16):

$$K = A * e^{\frac{Ea}{R*T}} \quad (2.16)$$

Donde A es una constante que tiene las mismas unidades que la constante de velocidad k,  $Ea$  es la energía de activación (unidades de energía) y R es la constante de los gases que se expresa en unidades compatibles con las de la energía de activación. En forma logarítmica, la ecuación puede expresarse en la ecuación 2.17:

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R} * \frac{1}{T} \quad (2.17)$$

Que es la ecuación de una recta, con ordenada al origen  $\ln A$  y pendiente  $-\frac{Ea}{R}$ . En los choques moleculares, parte de la energía cinética puede convertirse en energía potencial. Para que un choque entre las moléculas sea efectivo, es necesario que la energía cinética de las moléculas sea superior a la energía de activación. Como sabemos, la velocidad de casi todas las reacciones químicas aumenta con la temperatura. Basándonos en esto, muchas reacciones químicas de importancia industrial se llevan a cabo a temperaturas superiores a la ambiental, ya que, en esas condiciones, la velocidad de la reacción permite que su explotación sea viable desde el punto de vista económico. (Chang, 2002).

Por otra parte, para que cualquier reacción química se lleve a cabo, es necesario que se efectúen choques perfectamente eficaces entre los átomos, moléculas o iones presentes en la reacción, por lo cual, se requiere que los átomos, moléculas o iones de los reactivos posean suficiente energía cinética para que al chocar puedan romper enlaces y formar otros nuevos. A la energía mínima requerida para que los reactivos formen el complejo activo se le conoce como energía de activación, y representa la barrera de energía que los átomos, moléculas o reactivos deben superar para que la reacción ocurra y se transformen en productos. (Chang, 2002).

Posteriormente al construir la gráfica de Arrhenius para determinar el valor de la energía de activación, en donde se relacionan el logaritmo de las constantes cinéticas  $\ln(K)$  en el eje de las ordenadas, con respecto al inverso de la temperatura  $1/T$  en el eje de las abscisas. A partir de la gráfica se procede a evaluar el valor de la energía de activación mediante dos criterios si la energía de activación es menor a  $25 \text{ kJ/mol}$  significa que la relación es rápida y el control del proceso es difusional, mientras que si la energía de activación es mayor a  $40 \text{ kJ/mol}$  significa que se desarrollará un proceso bajo control químico (Navarro, 2014).

## 2.7. Agua de mar

El agua de mar lleva en suspensión y disuelta una gran cantidad de sólidos y gases. La proporción de cada uno de estos elementos disueltos es diferente, pero se tiene el conocimiento que la proporción es de 96,5% de agua y 3,5% de sales, estas últimas varían en sus porcentajes en función de la zona de mar de que se trate. Para determinar las distintas sales y elementos presentes es muy difícil, y por eso normalmente se reportan datos ya medidos por diferentes autores. Incluso algunos elementos son difíciles de cuantificar porque aparecen en concentraciones muy bajas, a pesar de eso, autores han determinado las sales disueltas presentes en el mar y son estas las responsables de las propiedades fisicoquímicas, termodinámicas complejas y variables que el agua de mar tiene.

El cloro y el sodio son los constituyentes fundamentales del agua de mar y se encuentran en forma de cloruro de sodio que se conoce como sal común. Después del cloro y el sodio, el magnesio es el elemento más abundante en el agua de mar, el que se encuentra combinado con otros elementos. Además de las sales el agua de mar contiene gases en disolución. Todos los gases atmosféricos se encuentran en el agua de mar, siendo los más abundantes nitrógeno, oxígeno y bióxido de carbono, de los cuales el último se encuentra principalmente como carbonato y bicarbonato porque reacciona químicamente con el agua marina. En las Tablas 2.1 y 2.2. muestran los principales componentes en el agua de mar (Millro et al., 2006) (Singh et al., 1973).

Cabe destacar que la salinidad del agua de mar no es igual en todos los océanos y la variación de esta se ve influida por los elementos de mezcla y transporte, sobre todo a nivel superficial de olas, mareas y corrientes. En ello contribuyen diferentes factores como el derretimiento de las masas de hielo en los polos, las desembocaduras de los ríos, la propia evaporación, la lluvia, las nevadas, el viento, el movimiento de las olas y las corrientes marinas. Todos estos factores hacen referencia a la cantidad de sal que contiene el agua de mar. Al variar la salinidad de los mares sus propiedades cambiarán, aumentando o disminuyendo su valor, algunas de esas propiedades son densidad, viscosidad, tensión superficial, índice de refracción, conductividad eléctrica, pH entre otras (Cisterna et al., 2014)

Tabla 2.2. Componentes principales del agua de mar en mol/kg de solución (Millro et al, 2016)

<b>Componentes</b>	<b>Unidades/mol/kg</b>
<i>NaCl</i>	0,410
<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	0,028
<i>KCl</i>	0,009
<i>CaCl<sub>2</sub></i>	0,010
<i>MgCl<sub>2</sub></i>	0,053
<i>NaF</i>	$7,00 \times 10^{-5}$
<i>KBr</i>	$8,4 \times 10^{-4}$
<i>SrCl<sub>2</sub></i>	$9,00 \times 10^{-5}$
<i>NaHCO<sub>3</sub></i>	$2,1 \times 10^{-3}$
<i>B(OH)<sub>3</sub></i>	$4,2 \times 10^{-4}$

Tabla 2.3. Composición del agua de mar, asumiendo total ionización (Singh et al., 1973).

<b>Elemento</b>	<b>%</b>
<i>Cloruro, Cl<sup>-</sup></i>	55,0
<i>Sodio, Na<sup>+</sup></i>	30,6
<i>Sulfato, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></i>	7,69
<i>Magnesio, Mg<sup>2+</sup></i>	3,69
<i>Calcio, Ca<sup>2+</sup></i>	1,16
<i>Potasio, K<sup>+</sup></i>	1,10
<i>Bicarbonato, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></i>	0,40
<i>Bromuro, Br<sup>-</sup></i>	0,17
<i>Estroncio, Sr<sup>2+</sup></i>	0,03
<b>Total</b>	<b>99,978</b>

## 2.8. Características del agua de mar

Como fue antes mencionado, el agua de mar tiene diversas características tanto en el ámbito físico como químico que varían en el interior de esta, incluso algunas características físicas varían dependiendo del lugar de origen.

A modo de facilitar el análisis de las características del agua de mar, se detallan las más importantes separadas en las siguientes categorías:

Características físicas del agua de mar

- Temperatura del agua de mar
- Densidad del agua de mar
- Viscosidad
- pH del agua de mar
- Conductividad eléctrica del agua de mar

Características químicas del agua de mar

- Características de salinidad presentes en el agua de mar
- Componentes químicos presentes en el agua de mar

De todas estas características, hay algunas que tiene mayor relevancia en el ámbito de los procesos industriales y principalmente en el que se relaciona con este estudio que es el procesamiento de minerales, estas son las características químicas del agua de mar, ya que son estas características las que intervienen con los procesos y reacciones químicas.

Luego de haber nombrado las características, se dará una pequeña explicación de las más relevantes.

Temperatura del agua de mar, depende del balance energético entre el calor recibido-radiaciones solares, gases de efecto invernadero y el reflejado, pese a esas influencias en la temperatura se pueden diferenciar dos capas de temperatura en los océanos, la primera de ella es una capa superficial de agua templada que esta entre un rango de 12°C a 30°C, esta llega hasta una profundidad de 400 a 500 metros, mientras que tenemos otra capa de agua fría con un rango de temperatura que va desde 5° a -1°C.

Estas temperaturas pueden ser variadas, y esto se debe a los diferentes fenómenos que pueden ocurrir en los océanos, como corrientes marinas, volcanes submarinos, entre otros fenómenos.

Densidad del agua de mar es un parámetro, cuya variación es leve a distintas temperaturas y salinidad. Mientras más baja sea la temperatura más densa será el agua, sin embargo, los efectos de las variables de salinidad y temperatura son distintos. Un cambio de salinidad de 1 % tiene más efecto en la densidad que un cambio de 1 °C, pero en aguas superficiales del océano donde puede haber grandes variaciones térmicas (entre -2 y 35°C), el efecto de la temperatura es más importante.

Para calcular la densidad se debe usar la ecuación internacional de estado del agua de mar a presión atmosférica (Ecuación 2.18)

$$\rho(s, t, p) = \frac{\rho(s, t, 0)}{1 - \frac{p}{K_t(s, t, p)}} \quad (2.18)$$

$$\rho(s, t, 0) = A + Bs + Cs^{\frac{3}{2}} + Ds^2$$

$$K_t(s, t, p) = E + Fs + Gs^{\frac{3}{2}} + \left( H + Is + Js^{\frac{3}{2}} \right) p + (M + Ns)p^2$$

Con A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, M, N son polinomios

La densidad típica del agua de mar (agua salada con un 3,5% de sales disueltas) suele ser de 1,02811 a los 0°C.

La viscosidad del agua de mar es una propiedad que afecta su tratamiento y su empleo. Esta es una medida de la fricción interna, es decir, de la fricción de una capa de moléculas que se mueven sobre otra. Al aumentar la temperatura del agua, esta fricción interna disminuye.

pH del agua de mar: el agua es ligeramente alcalina, su valor de pH fluctúa entre 7,5 y 8,4. Su variación depende de los factores como la temperatura, salinidad y actividad vital de organismos marinos. Si la temperatura aumenta, el pH disminuye y tiende a la acidez; con el incremento de  $CO_2$  las aguas superficiales han incrementado la formación de ácidos leves como el ácido carbónico que han alterado el pH en 0,1.

Conductividad eléctrica del agua de mar: su conductividad eléctrica es elevada, esto se debe a la polaridad del agua y la abundancia de los iones presentes. Las sales son disueltas en iones y su conductividad varía de una manera destacada con la temperatura y salinidad (directamente proporcionales).

La salinidad del agua de mar, tiene amplia relación con las sales minerales disueltas en el agua oceánica, siendo las principales los cloruros, carbonatos y sulfatos, pero el conjunto de estas puede ser muy variado, es por esta razón que la salinidad suele ser estimada a partir de la medición de un solo parámetro, la conductividad eléctrica, el índice de refracción o la concentración de uno de sus componentes, generalmente  $Cl^-$ . Cabe mencionar que los factores que afectan esta propiedad son en primer lugar la temperatura, ya que si es elevada provoca una evaporación intensa y por lo tanto un incremento en la salinidad resultante de la concentración de sales, en segundo lugar, los aportes de agua dulce, que por dilución disminuye la salinidad.

Adicionalmente el aporte de  $NaCl$ , en el agua de mar se puede encontrar todo tipo de elementos, la mayor parte aportados por erosión de la corteza terrestre y su cantidad de agua de mar que es variable.



## CAPÍTULO III: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se muestran los principales reactivos químicos empleados durante la ejecución de las pruebas de lixiviación agitadas, así como también los principales equipos utilizados en la reducción de tamaño del mineral y en el desarrollo de las pruebas experimentales, junto con ello las características del mineral empleado. Finalmente, se describe, las técnicas experimentales y de planificación empleadas durante esta investigación.

### 3.1. Reactivos químicos y equipos

#### 3.1.1. Reactivos

Todos los reactivos utilizados en las distintas pruebas, son manipulados directamente sin ser purificación o tratados previamente.

➤ **Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ )**

El ácido sulfúrico utilizado para las pruebas de lixiviación es de marca winkler grado P.A. Entre sus características técnicas destaca una pureza de 95-97%, una densidad de 1,84 kg/L y un peso molecular de 98,08 g/mol

Tabla 3.1. Principales iones presentes en el agua de mar

Especies Iónicas ( $mg * L^{-1}$ )									
$Na^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$K^+$	$B^{3+}$	$Cu^{2+}$	$NO_3^-$	$Cl^-$	$HCO_3^-$	$SO_4^{2-}$
9480	1190	386	374	4,6	0,07	2,05	18765	142	2771

➤ **Sulfato de cobre (II) pentahidratado ( $CuO_4S * 5H_2O$ )**

Para obtener una concentración inicial de cobre en la solución lixivante, se utilizará sulfato de cobre (II) pentahidratado, el cual es de grado P.A. de marca winkler, con un peso molecular informado de 249,68 g/mol.

➤ Cloruro de Sodio ( $NaCl$ )

Para obtener la concentración deseada de cloruro ( $Cl^-$ ) en las distintas soluciones lixiviantes, se utilizará cloruro de sodio marca winkler, grado P.A. con un peso molecular informado de  $58,44\text{ g/mol}$ .

➤ Agua de mar recolectada desde las costas de la séptima región

El agua de mar natural es parte de la solución lixiviante y aportara concentraciones de cloruro ( $Cl^-$ ), recolectada en el puerto de Constitución, región del Maule, Chile. El agua es extraída y almacenada en un bidón de 20 litros. La composición de los principales iones presentes en el agua de mar, se muestra en la Tabla 3.1

### 3.1.2. Equipos

➤ Balanza analítica Boeco modelo BXX,

Utilizada para masar los reactivos necesarios para la realización de las pruebas de lixiviación, es una balanza con mayor precisión de  $\pm 0.07$  y alcanza los 220 g. Además, posee un sistema de calibración automático (Figura 3.1.).



*Figura 3.1. Balanza Analítica*

➤ Balanza electrónica Toms modelo STC60001

Utilizada para pasar la cantidad de material retenido en los tamices luego de realizarse los análisis granulométricos, esta balanza tiene una capacidad de 6 kg (Figura 3.2.).



*Figura 3.2. Balanza Electrónica*

➤ Bascula electrónica Jadever modelo JWI-3000

Utilizada para pesar masas grandes y voluminosas, tiene una capacidad de 150 kg (Figura 3.3.).



*Figura 3.3. Bascula Electrónica*

➤ pH- metro

Meter modelo PHS-3BW, tiene un rango de pH 0.00 a 14.00 pH Antes de cada uso este equipo es calibrado con solución buffer estándar a pH 4,00; 6,86 y 9,18 (Figura 3.4.).



*Figura 3.4. Equipo para medir pH*

➤ Medidor de potencial Eh

STAlab modelo PL-700AL, tiene un rango de mV de -1999 a -200 mV, -199,9 a +499,9 mV y +500 a +2000 mV, compuesto por un electrodo de potencial  $Ag/AgCl$  3,5 M  $kCl$  (Figura 3.5.).



*Figura 3.5. Equipo para medir potencial.*

➤ Agitador termo calefaccionado

Se utiliza este tipo de agitador mecánico, el cual tiene la capacidad de regular la velocidad de agitación y la temperatura en su interior. El agitador utilizado es de marca HES, modelo SWB-110X12, con un rango de control de revoluciones de 20 a 200 rpm y un rango de control de temperatura de hasta 99.9 °C. (Figura 3.6.).



*Figura 3.6. Agitador termo calefaccionado*

### **3.1.3. Muestra de mineral**

El mineral utilizado en las pruebas de lixiviación fue un mineral sulfurado de cobre proveniente de la mina Chépica, ubicada en la comuna de Penciahue, Talca. Este mineral fue extraído de forma manual por el profesor Francisco Rivas a principio del 2018.

Una vez que el mineral fue recibido en las instalaciones de la Escuela de Ingeniería Civil de Minas, comenzó la primera etapa del proceso de conminución para reducir el tamaño del mineral, pasando por una serie de equipos trituradora de mandíbula, pulverizador y molino de bolas, con la finalidad de obtener la granulometría deseada para las pruebas de lixiviación agitada, para este tipo de lixiviación se requiere una granulometría de un  $P_{80}$  bajo las 53 $\mu$ m.

Terminando el proceso de conminución, se realiza roleo y cuarteo de la totalidad de la muestra, con el objetivo de obtener la cantidad necesaria de mineral para trabajar en las pruebas de lixiviación el cual es de 1,064 kg para la totalidad de los ensayos. Posteriormente se extrae una muestra homogeneizada por la técnica de roleo y cuarteo de 266 gramos para ser llevada al Ro-Tap con el objetivo de conocer la granulometría del mineral con que se trabajara en las pruebas de lixiviación y realizar la curva granulométrica. Una vez conocido la granulometría de la muestra, por la misma técnica antes empleada se extraen 15,45 gramos para enviarla al Centro de estudio Mineralógico Geoatacama el cual se encarga de realizar análisis de difracción de rayos X, fluorescencia, mineralogía automatizada entre otros análisis para conocer la composición química y mineralógica de la muestra de estudio y de esta manera tener un conocimiento para saber cómo se comportará el mineral en las pruebas de lixiviación.

El análisis químico para cuantificar la cantidad de los elementos y minerales presentes en la muestra se lleva a cabo mediante fluorescencia de rayos X (Tabla 3.2). Para establecer la caracterización mineralógica del material, se lleva a cabo la técnica de mineralogía automatizada equipada con el software TIMA que consta de un microscopio electrónico de barrido (TESCAN), equipado con cuatro detectores de rayos X, electrones secundarios y de dispersión de energía (Tabla 3.3 y Figura 3.8). De esta manera se determinan la estructura y composición de las rocas a nivel microscópico. Dicha caracterización muestra que estamos en presencia de un mineral sulfurado de cobre, donde el mineral de cobre más abundante en la muestra es calcopirita  $CuFeS_2$  con un 99,71% (Tabla 3.4)

Tabla 3.2 Composición del material sulfurado de cobre, resultados FRX

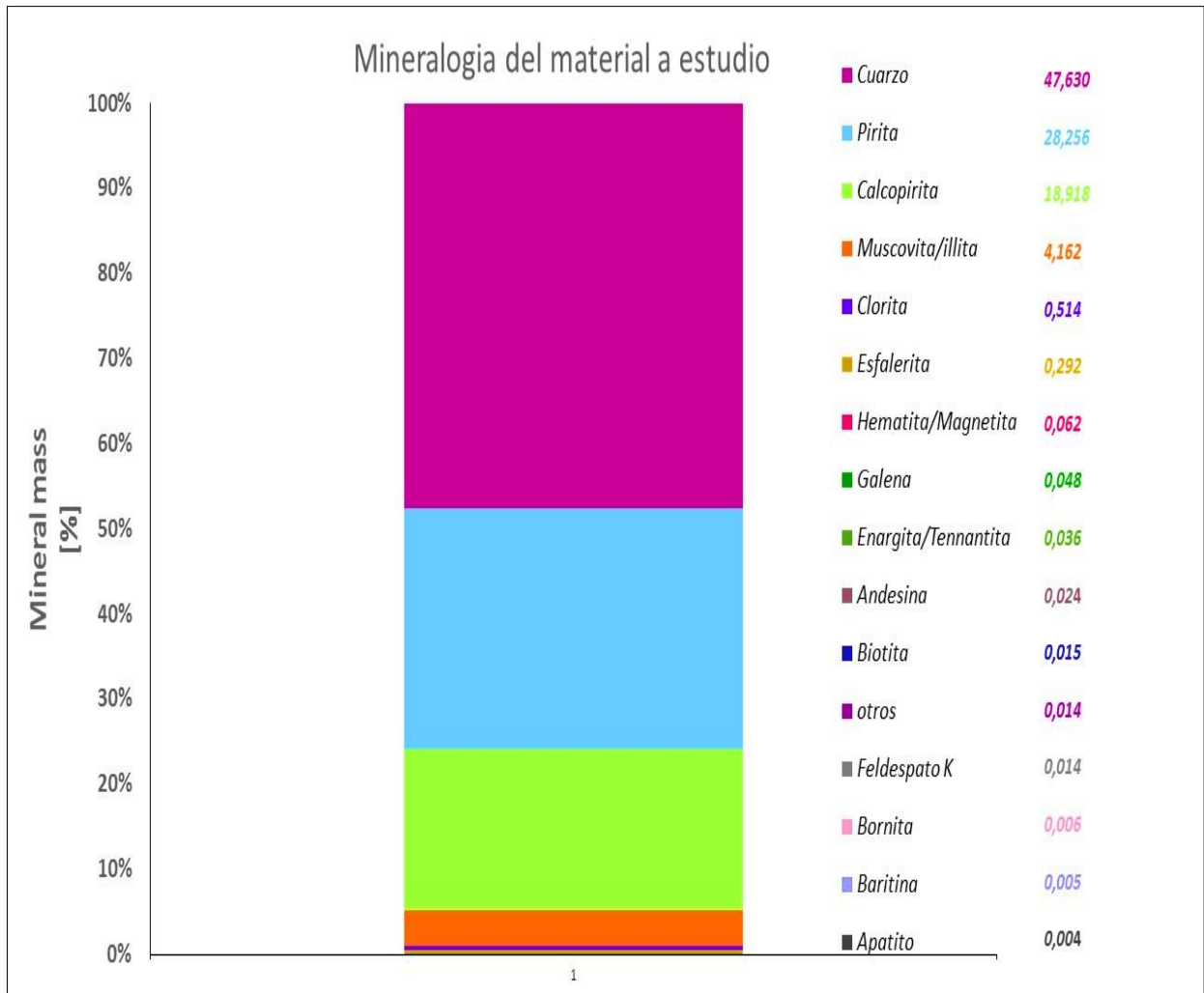
<i>Elemento</i>	<i>Concentración [%]</i>
<i>Cu</i>	5,78
<i>Fe</i>	16,09
<i>S</i>	16,58

Tabla 3.3. Composición mineralógica de la muestra estudiada

<i>Especie</i>	<i>Composición Química</i>	<i>Concentración [%]</i>
<b>Mineralógica</b>		
Cuarzo	$SiO_2$	47,63
Pirita	$FeS_2$	28,36
Calcopirita	$CuFeS_2$	18,92
Moscovita	$KAl_2[Si_3AlO_{10}](OH, F)_2$	4,16
Clorita	$(Mg, Fe)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 * (Mg, Fe)_3(OH)_6$	0,51
Esfalerita	$ZnS$	0,29
Óxidos de Hierro	$Fe_2O_3$	0,06
Galena	$PbS$	0,05
Enargita	$Cu_3AsS_4$	0,04
Andesina	$(Na, Ca)(Si, Al)_4O_8$	0,02
Biotita	$K(Mg, Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH, F)_2$	0,02
Feldespato K	$KAlSi_3O_8$	0,01
Bornita	$Cu_5FeS_4$	0,01
Baritina	$BaSO_4$	0,01
Apatito	$Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)$	0,00
otros	-----	0,01

Tabla 3.4. Minerales de Cobre presentes en la muestra de estudio

<i>Minerales de Cobre</i>	<i>Concentración [%]</i>
$CuFeS_2$	99,71
$Cu_3AsS_4$	0,23
$Cu_5FeS_4$	0,06
<b>Total</b>	<b>100,0</b>



*Figura 3.7. Distribución de minerales de acuerdo a análisis mineralógico*

## **3.2. Procedimiento experimental**

### **3.2.1. Disminución de tamaño del mineral**

El mineral sulfurado entregado, se recibió con un tamaño medido de 13 cm de diámetro aproximadamente (Figura 3.8.). Esta reducción de tamaño se lleva a cabo a través de un proceso de conminución en el que se utilizan tres equipos: Triturador de mandíbula, pulverizador y molino de bolas. Estos equipos pertenecen al laboratorio de procesamiento de



minerales del departamento de Ingeniería Civil de Minas de la Universidad de Talca. Con el objetivo de obtener un tamaño de  $P_{80}$  por debajo de los 53  $\mu\text{m}$  ya que, para pruebas de lixiviación en reactores, el tamaño debe ser fino, esto facilitará el contacto del ácido con el mineral. (Ver Figura 3.9 y 3.10).

Luego de la reducción de tamaño se extraen 1,064 kg de material por la técnica de roleo y cuarteo, ya que esta es la cantidad de mineral que se utilizara para todos las pruebas de lixiviación a continuación, se procede a realizar nuevamente dicha técnica para toma una muestra significativa de 266 g y llevarla al ro-tap (Figura 3.11 y 3.12) para realizar un análisis granulométrico y conocer si se obtuvo el tamaño de partícula adecuado para realizar las pruebas de lixiviación agitada, dicho análisis se puede observar en la Figura 3.14.

La curva granulométrica muestra un  $P_{80}$  de 51  $\mu\text{m}$ , granulometría adecuada para realizar las pruebas de lixiviación agitada, luego se procede a guardar y repartir el material en bolsas selladas y rotuladas de 25 gramos c/u de esta manera están listas para realizar las pruebas de lixiviación.



*Figura 3.8. Mineral de Cabeza*



*Figura 3.9. Circuito de equipos de reducción de tamaño para el mineral de estudio*



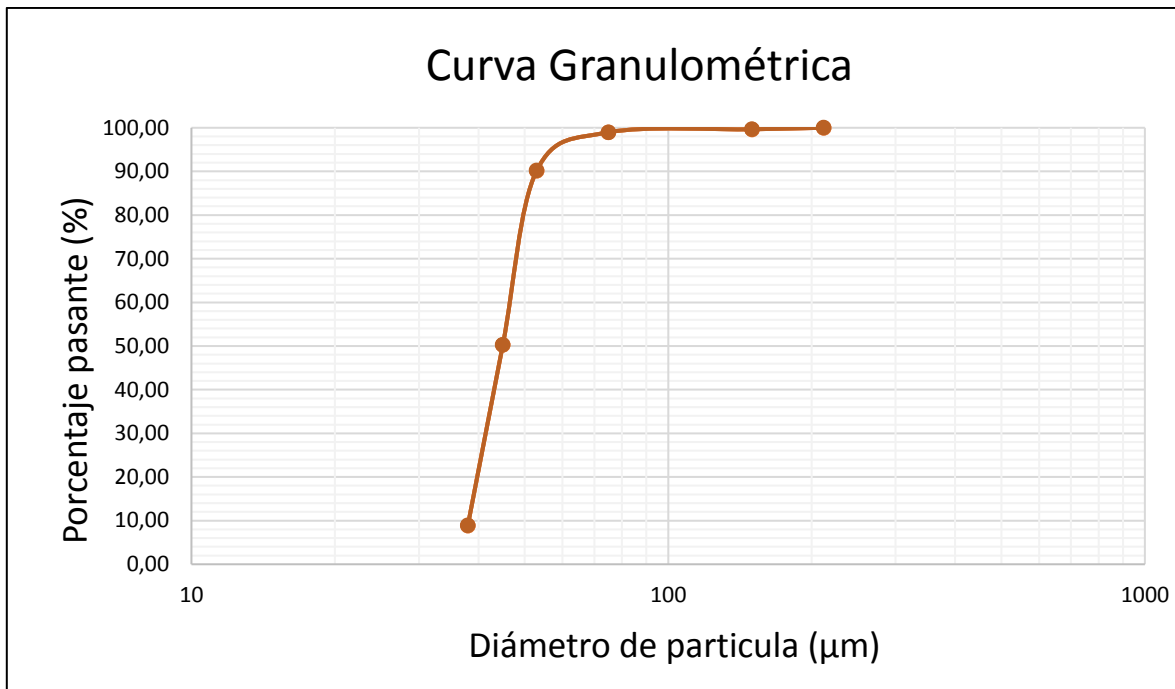
*Figura 3.10. Diferencia de tamaño del mineral después de los procesos de chancado y molienda*



*Figura 3.11. Toma de muestra mediante la técnica de roleo y cuarteo*



*Figura 3.12. Análisis granulométrico en ro-tap*



*Figura 3.13. Curva de distribución granulométrica del mineral sulfurado de cobre*

### 3.2.2. Pruebas de lixiviación agitada

#### 3.2.2.1 Preparación de solución lixivante

Las soluciones lixiviantes se preparan en matraces aforados de 250 mL agregando primero agua potable o agua de mar según corresponda hasta 1/3 del matraz, para luego agregar la cantidad de el ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) calculado con anterioridad según lo requerido en el ensayo, seguido de esto se agregan los demás reactivos como cloruro de sodio ( $NaCl$ ) y sulfato de cobre (II) pentahidratado ( $CuO_4S * 5H_2O$ ) según las condiciones de estudio. Los matraces son agitados hasta observar que todos los reactivos se encuentren en solución, luego se agrega agua potable o agua de mar según corresponda hasta el aforo y se almacenan las soluciones sellando el matraz y rotulándolo con las condiciones que corresponda.

### 3.2.2.2. Lixiviación en agitador termo calefaccionado

Se realizan las primeras seis pruebas de lixiviación en el agitador termo calefaccionado a una temperatura de 35 °C y en un periodo de tres semanas, este set de pruebas se realiza con agua de mar y agua potable junto con ello, se realizan variaciones en la concentración de cloruro de sodio, manteniendo constante la concentración de ácido sulfúrico y sulfato de cobre pentahidratado. El objetivo de estas primeras pruebas es para darnos cuenta cuales son las pruebas con mayor recuperación de cobre, las que se realizaron con agua de mar o las que se realizaron con agua potable. Las siguientes pruebas se realizan en set de cuatro a cinco ensayos solamente con agua de mar, ya que en las pruebas anteriores se obtuvo un mejor resultado con agua de mar, se mantienen la misma temperatura y concentración de sulfato de cobre pentahidratado, pero modificando las concentraciones de cloruro de sodio a 20, 50, 100 y 160 g/L y ácido sulfúrico en 0,2; 0,5 y 1 mol respectivamente. (Tabla 3.5)

Las pruebas se realizaron en botellas de vidrio de 500 mL a una velocidad de agitación de 105 rpm a 35°C en un equipo termo calefaccionado, con el cual es posible trabajar en simultaneo con aproximadamente 8 botellas, la masa de mineral utilizada es de 25 g y el volumen de la solución lixivante de 250 mL (concentración de solido de 10%). Se toman muestras 2 veces a la semana en un periodo de tres semanas, junto con la toma de muestras se mide el pH y Eh de la solución, con el objetivo de llevar un control de cada solución. Adicionalmente, todas las botellas fueron selladas con su respectiva tapa a las que se le realizaron dos perforaciones en cada extremo dejando la aguja de una jeringa de 5 mL adheridas a las perforaciones, con el objetivo de generar el ingreso de oxígeno en el sistema (Figura 3.14, Figura 3.15 y Figura 3.16). En el transcurso de las pruebas se adiciona agua potable o agua de mar según corresponda a las botellas según sea necesario producto de la evaporación de esta para mantener siempre el mismo volumen inicial en la solución. Cabe mencionar que las muestras que se extraían de la solución lixivante eran de 5 mL, la cual se filtraba y se enviaba a análisis químicos por Cu (Figura 3.17).

A base del mejor resultado del total de pruebas a 35 °C, se realizarán dos pruebas con la mejor condición variando su temperatura a 50 °C y 70 °C junto con ello el tiempo de lixiviación se reducirá de tres semanas a solo una. (Tabla 3.6)

El objetivo de estos experimentos es visualizar la disolución de cobre contenido en el mineral sulfurado bajo diferentes condiciones de lixiviación en medios clorurados, los cuales sirvieron para tener un respaldo experimental sobre el comportamiento disolutivo del mineral en los diferentes medios. Para esto, se realizó la preparación de las soluciones de acuerdo a las condiciones requeridas.



*Figura 3.14. Botellas para pruebas de lixiviación*



*Figura 3.15. Tapa de botella con perforaciones para el ingreso de oxígeno*



*Figura 3.16. Montaje de botellas en agitador termo calefaccionado*



*Figura 3.17. Muestras filtradas para análisis químicos*

Tabla 3.5. Matriz Experimental de pruebas de lixiviación a 35 °C

<i>Numero de Pruebas</i>	<i>Concentración H2SO4 (mol)</i>	<i>Concentración Cl (g/l)</i>		<i>Concentración CuSO4 (g/l)</i>
		<i>Agua de mar</i>	<i>Sin agua de mar</i>	
1	0,1			0,5
2	0,1	20		0,5
3	0,1		20	0,5
4	0,1	50		0,5
5	0,1		50	0,5
6	0,1	100		0,5
7	0,1		100	0,5
8	0,2			0,5
9	0,2	20		0,5
10	0,2	50		0,5
11	0,2	100		0,5
12	0,2	160		0,5
13	0,5			0,5
14	0,5	20		0,5
15	0,5	50		0,5
16	0,5	100		0,5
17	1,0			0,5
18	1,0	20		0,5
19	1,0	50		0,5
20	1,0	100		0,5

Tabla 3.6. Matriz Experimental de la mejor prueba con variación de temperatura

<i>Numero de pruebas</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Concentración H2SO4 (mol)</i>	<i>Concentración Cl (g/l)</i>	<i>Concentración CuSO4 (g/l)</i>
21	50	0,2	100	0,5
22	70	0,2	100	0,5

## CAPÍTULO IV: RESULTADOS

En el presente capítulo, se darán a conocer los resultados más relevantes obtenidos durante la ejecución experimental de las pruebas de lixiviación en medios clorurados a través del agitador termo calefaccionado.

### 4.1. Agua de Mar v/s Agua potable con una variación de concentración de cloruro, con tres semanas de lixiviación a 35 °C

En las Figuras 4.1 se aprecian dos gráficas que muestran los porcentajes de extracción de cobre desde el mineral sulfurado inicial en un tiempo de tres semanas a una temperatura de 35°C, estos ensayos se realizaron con agua de mar y agua potable con el objetivo de comparar ambas recuperaciones, estas soluciones lixiviantes tienen una concentración de ácido sulfúrico de 0,1 M, 20 g/L de NaCl y contienen una adición de iones cúpricos iniciales de 0,5 g/L, se puede observar que aunque las recuperaciones en ambos ensayos son bajas, estas son alcanzadas al final del periodo de prueba, también se aprecia que en la gráfica que no contiene agua de mar, alcanza valores de recuperación de un 18,3%, mientras que para la prueba que contiene agua de mar se obtiene una recuperación de 16,8%.

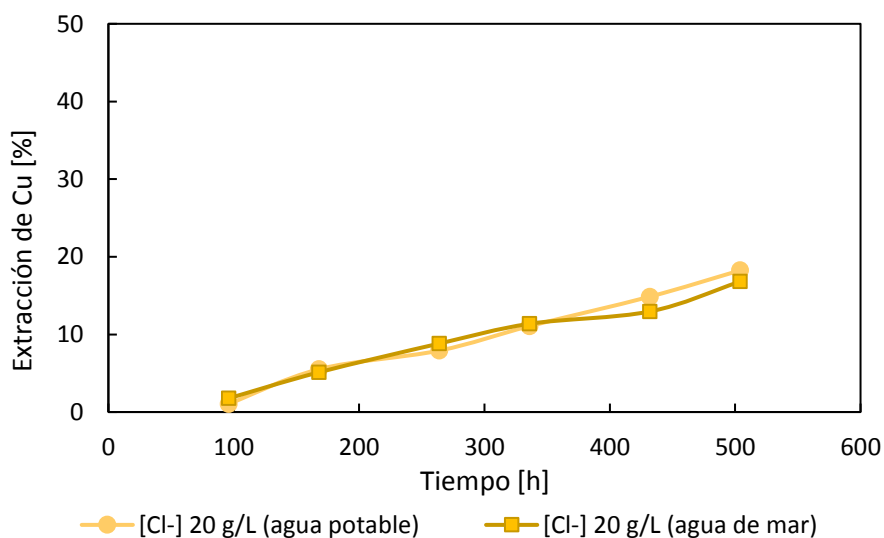
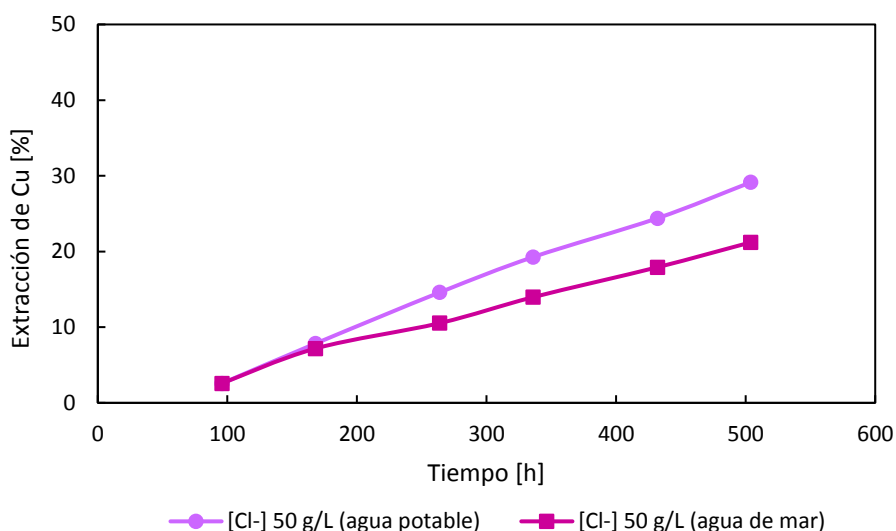


Figura 4.1. Recuperación de Cu a 35 °C, usando 20 g/L de NaCl, 0,2 de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0,5 g/L Cu<sup>2+</sup> en botellas agitadas por 504 horas.



En la Figura 4.2, se observan dos nuevas graficas que representan la recuperación de cobre en un periodo de tres semanas de lixiviación, estas pruebas se realizaron una con agua de mar y agua potable con una concentración de NaCl de 50 g/L, 0,1 M de ácido sulfúrico y una adición inicial de iones  $Cu^{2+}$ , se puede apreciar que a diferencia de la gráfica anterior, las recuperaciones aumentaron considerablemente llegando a una recuperación de 29,1% con agua potable y 21,2% con agua de mar.



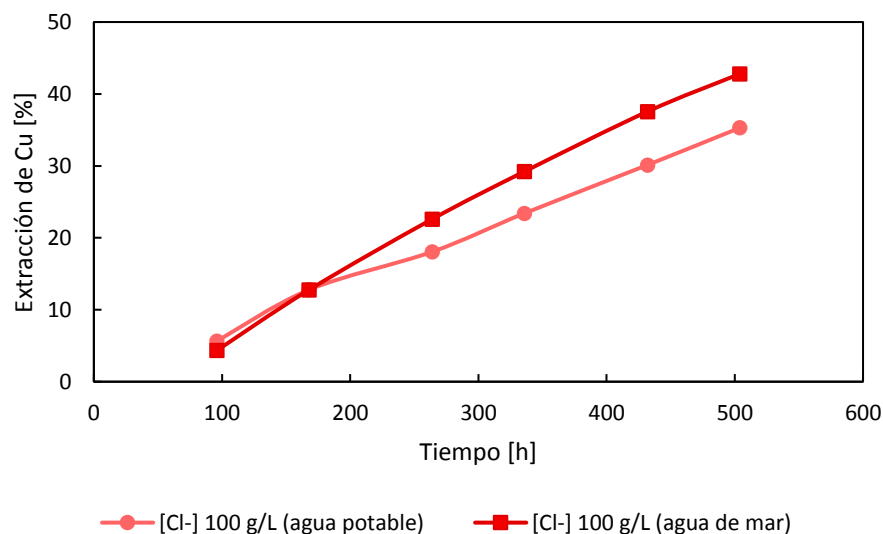
*Figura 4.2. Recuperación de Cu a 35 °C, usando 50 g/L de NaCl, 0,2 de  $H_2SO_4$  y 0,5 g/L  $Cu^{2+}$  en botellas agitadas por 504 horas.*

En la Figura 4.3 al igual que las gráficas anteriores muestra el porcentaje de extracción en relación al tiempo transcurrido en las pruebas, los parámetros utilizados en estos ensayos fueron a 100 g/L de NaCl, 0,1 de ácido sulfúrico y 0,5 g/L de iones  $Cu^{2+}$  a una temperatura de 35 °C.

Se puede apreciar como ambas graficas a los 14 días ya superan las recuperaciones mostradas en la figura 4.1, junto con ello podemos darnos cuenta que la prueba realizada con agua de mar obtuvo mejores recuperaciones que la que se realizó con agua potable, siendo esta de 42,8% y 35,3% respectivamente. Cabe destacar que a pesar de no alcanzar un 50% o más de recuperación de Cu, fueron recuperaciones bastante altas para tratarse de un sulfuro primario



como es la calcopirita, mineral utilizado en las pruebas, el cual tiene como característica la formación de una capa pasivante que dificulta su oxidación, esta capa es la responsable de la velocidad de disolución en el tiempo del mineral a lixiviar (Hackl a, Dreisinger, Peters a, King, 1995).



*Figura 4.3. Recuperación de Cu a 35 °C, usando 100 g/L de NaCl, 0,2 de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0,5 g/L Cu<sup>2+</sup> en botellas agitadas por 504 horas.*

Con las pruebas antes señaladas en las que se contrastan ensayos con agua de mar y con agua potable, comenzamos a variar dos parámetros la concentración de NaCl y la concentración de ácido sulfúrico, todas las pruebas que se realizarán serán con agua de mar ya que el objetivo de este estudio es conocer efecto que tiene el emplear agua de mar en el proceso de lixiviación.

#### **4.2. Variación de concentración de Cloruro a 0,2 de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con tres semanas de lixiviación a 35 °C**

Con los resultados planteados anteriormente y lo mencionado en el capítulo II se explica como el aumento de la concentración del ion cloro afecta de manera positiva la disolución de la calcopirita (Carneiro & Leão, 2007), (Velásquez et al., 2010b), lo que concuerda con las

pruebas experimentales realizadas en esta investigación, en donde se aprecia en la Figura 4.4. la variación de concentración de cloruro de 0, 20 y 50 g/L todos estos ensayos se realizaron en botellas agitadas en un agitador termo calefaccionado a 35 °C con una concentración de 0,2 M de ácido sulfúrico y 0,5 g/L de iones  $Cu^{2+}$  en un periodo de tres semanas, la diferencia de ambas graficas es muy notorio que a mayor concentración de cloruro aumenta la disolución de la calcopirita, obtenido recuperaciones de 10% en el caso de 0 g/L de  $Cl^-$ , 19% a 20 g/L y 34 % con 50 g/L de  $Cl^-$ .

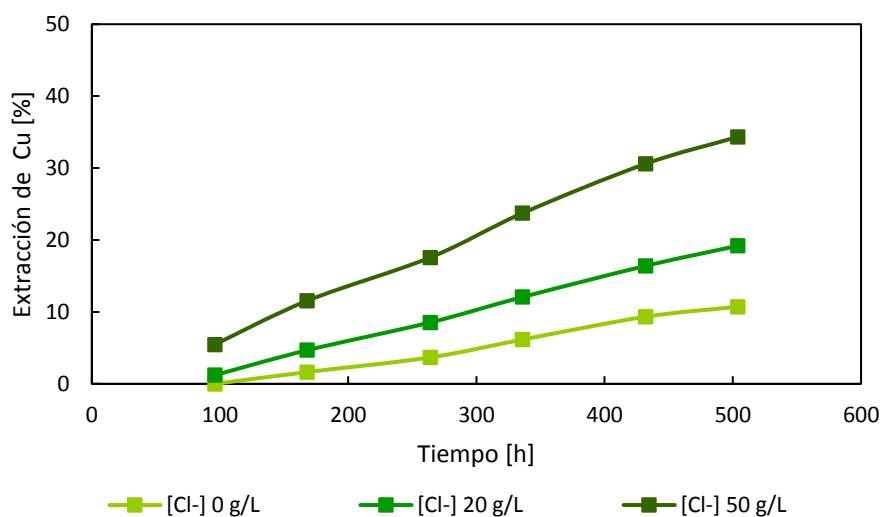


Figura 4.4 Recuperación de Cu a 35 °C, usando 0 g/L, 20 g/L y 50 g/L de NaCl, 0,2 de  $H_2SO_4$  y 0,5 g/L  $Cu^{2+}$  en botellas agitadas por 504 horas.

Se puede observar que los primeros cuatro días la disolución de Cu es lenta esto se debe a que el mineral utilizado en los ensayos es calcopirita un sulfuro primario, por lo que su cinética en el proceso de lixiviación es lenta ( Miki, Nicol, Velásquez-Yévenes, 2010), pero es por esta razón que se utilizan algunos oxidantes que forman complejos y de esta manera ayudan en el proceso y aceleran la cinética como es el caso de los iones  $Cu^{2+}$  (Carneiro, Leão, 2007). a medida que los días pasan las recuperaciones van en aumento esto ocurre ya cumpliéndose la segunda semana de lixiviación donde los porcentajes alcanzan el 23% en el caso de los 50 g/L de  $Cl^-$ .

En la figura 4.5 se observan las gráficas de recuperación de cobre, de los ensayos realizados a 100 y 160 g/L de cloruro incluyendo la gráfica base a 0 g/L de  $Cl^-$ , son en estas graficas

donde se puede ver con mayor claridad la importancia de adicionar cloruro en el proceso de lixiviación para estos tipos de minerales, en donde se puede observar la máxima extracción de cobre la que se consigue a 100 g/L de cloruro y es de 50,16% de Cu. Además, los primeros días se puede ver que el proceso de disolución del mineral es más rápido alcanzando 8% mientras que en los 160 g/L de cloruro es de solo el 2%, ya para la primera semana se consigue extraer 16% y 13% respectivamente. Con los valores de recuperación obtenidos podemos analizar que un aumento de la concentración de cloruro sobre los 100 g/L su efecto no es tan significativo en la disolución del mineral de interés considerando una diferencia de 6,72%, para un tiempo de lixiviación de tres semanas.

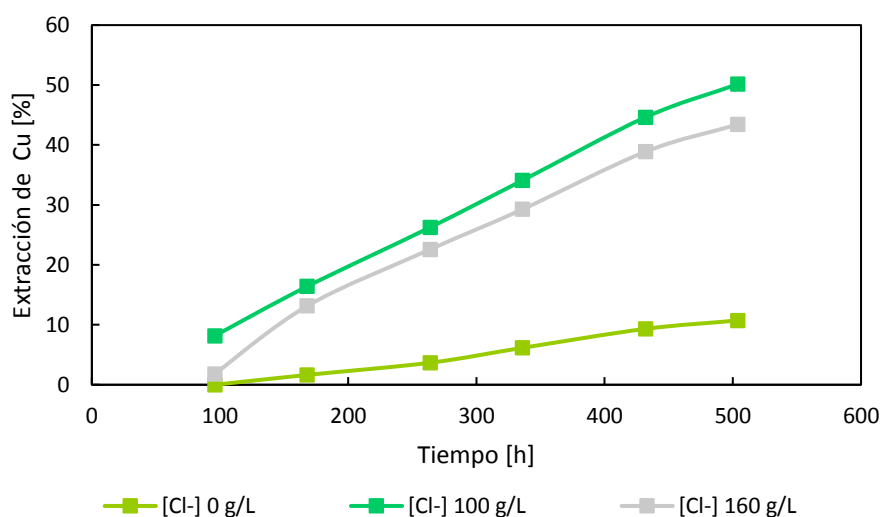


Figura 4.5. Recuperación de Cu a 35 °C, usando 0 g/L, 100 g/L y 160 g/L de NaCl, 0,2 de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 0,5 g/L Cu<sup>2+</sup> en botellas agitadas por 504 horas.

### 4.3. Variación de concentración de Cloruro a 0,5 de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, con tres semanas de lixiviación a 35 °C

En la Figura 4.6 se muestran los porcentajes de extracción de cobre en los ensayos de lixiviación realizados en botellas agitadas en un periodo de tres semanas, con una concentración inicial de 0,5 M de ácido sulfúrico, 0,5 g/L de iones cúpricos, a diferentes concentraciones de iones cloruro 0, 20,50 y 100 g/L respectivamente. Podemos observar que

la primera semana de prueba con el aumento en la concentración de ácido, la recuperación a 0 g/L de cloruro aumenta al doble en comparación con las pruebas realizadas a 0,1 M de ácido mostrado en la gráfica anterior (figura 4.4), lo mismo ocurre para los 20 g/L alcanzando una recuperación de 6,7% la primera semana de prueba. Al finalizar las tres semanas de ensayo las recuperaciones de cobre en la gráfica a 20 g/L de cloruro aumenta en comparación con la gráfica de la figura 4.4 obteniendo una recuperación del 21%.

Con estos resultados mostrados en las gráficas podemos darnos cuenta que la mayor recuperación vuelve a ocurrir a los 100 g/L de  $Cl^-$  siendo esta de 39,7%, también, el aumento en la concentración de ácido desde 0,1 a 0,5 M aumenta la extracción de cobre, pero este incremento es más notorio cuando se utiliza 0,2 M de ácido.

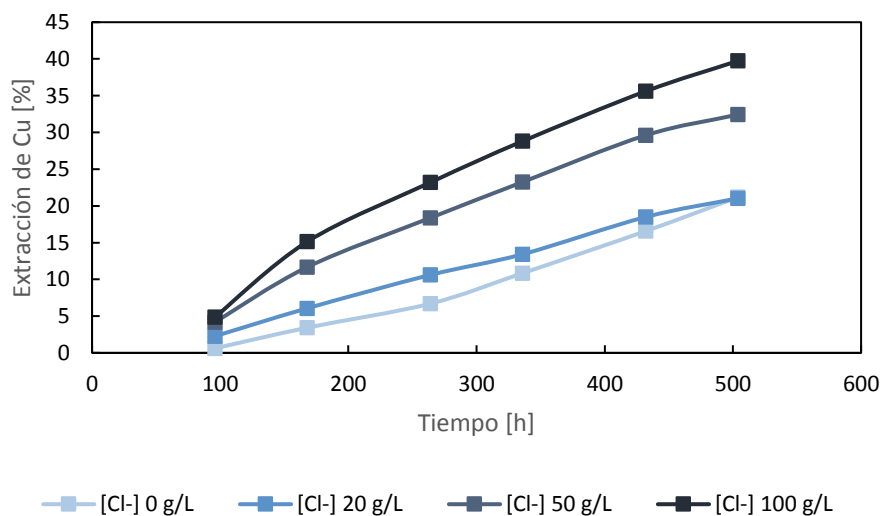
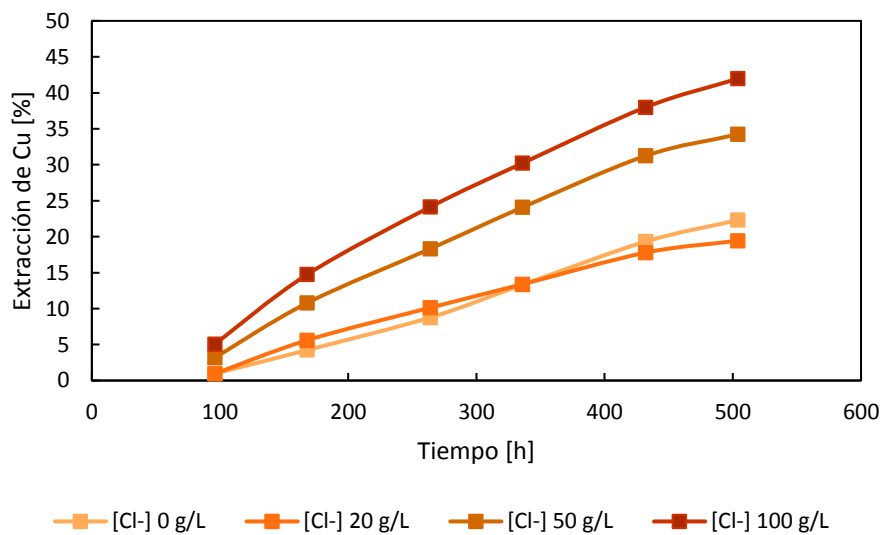


Figura 4.6. Recuperación de Cu a 35 °C, usando 0 g/L, 20 g/L 50 g/L y 100 g/L de NaCl, 0,5 de  $H_2SO_4$  y 0,5 g/L  $Cu^{2+}$  en botellas agitadas por 504 horas.

#### 4.4. Variación de concentración de Cloruro a 1,0 de $H_2SO_4$ , con tres semanas de lixiviación a 35 °C

En la Figura 4.7 muestra la extracción de cobre obtenido al lixiviar la muestra de calcopirita utilizando dosificaciones de cloruro de sodio desde 0, 20, 50 y 100 g/L y concentración inicial

de 1,0 M de  $H_2SO_4$  y 0,5 g/L de iones cúpricos, durante tres semanas a 35 °C. Se puede observar que la extracción de cobre, crece al aumentar la concentración de cloruro, obteniendo alrededor de 42% de extracción con una dosificación de 100 g/L de  $NaCl$  al igual que las gráficas anteriores las mayores recuperaciones ocurren a esta concentración de cloruro, también podemos agregar que a pesar del aumento en la concentración de ácido sulfúrico las recuperaciones en la primera semana son menores que las obtenidas a una concentración de 0,5 M de ácido. Otra cosa por agregar en relación a la gráfica a 20 g/L de cloruro en los últimos días de recuperación, la gráfica comienza a estabilizarse por lo que continuar con la lixiviación no nos genera ningún beneficio en la obtención de cobre, si esto lo llevamos a una escala industrial seguir lixiviano significaría una pérdida económica. En relación a la estabilidad de la curva se puede asociar al fenómeno de pasivación que es la formación de una capa inerte que se ubica sobre la superficie del mineral, la cual es la responsable de disminuir la velocidad de disolución en este caso de cobre.



*Figura 4.7. Recuperación de Cu a 35 °C, usando 0 g/L, 20 g/L 50 g/L y 100 g/L de NaCl, 1,0 de  $H_2SO_4$  y 0,5 g/L  $Cu^{2+}$  en botellas agitadas por 504 horas*

A modo de análisis general luego de ser mostradas y analizadas una por una cada grafica con la relación entre la recuperación obtenidas y la concentración de  $NaCl$  en las pruebas de lixiviación, podemos darnos cuenta la importancia que tiene el ion cloruro en el proceso, donde al comparar las gráficas de 0 g/L de cloruro v/s las gráficas de 100 g/L en las distintas

concentraciones de ácido se logran diferencias de recuperación de cobre desde el doble hasta cinco veces más incluyendo *NaCl* en la solución lixivante. Otro punto a destacar es el aumento en la dosificación de ácido sulfúrico, donde se esperaría que al aumentar tales concentraciones esto sería directamente proporcional a la recuperación de cobre, pero se pudo observar en las gráficas mostradas que esto no es así, ya que la mayor recuperación se obtuvo a los 0,2 M de ácido sulfúrico.

#### **4.5. Efecto del potencial de la solución en la extracción de cobre en pruebas a diferentes concentraciones de $H_2SO_4$ y *NaCl***

En las Figuras 4.8, 4.9 y 4.10 se observa los potenciales de oxidación de las pruebas a diferentes concentraciones de ácido las que se relacionan con las recuperaciones de cobre obtenida en un periodo de 7, 14 y 21 días de lixiviación respectivamente. A medida que las pruebas se desarrollan podemos observar como el potencial aumenta junto con la disolución de cobre, los primeros 7 días para la prueba a 0,2 M de ácido podemos notar como las recuperaciones no alcanzan el 20% esto es de esperar ya que estamos en presencia de un mineral sulfurado que contiene principalmente calcopirita como mineral inicial, en relación al potencial de solución en estos primeros días se encuentra entre el rango 581-608 mV (SHE), donde los valores de potencial más bajos se muestran en las pruebas de 20 g/L, para la prueba de 0,5 M de ácido se obtiene una recuperación de 15% para el ensayo de 100 g/L de cloruro y el rango de potencial se encuentra entre 596-642 mV (SHE), finalmente si hablamos de la prueba a 1,0 M de ácido podemos observar cómo su potencial se encuentra en el rango de 635-650 mV (SHE), en ambas pruebas a medida que la concentración de cloruro aumentaba también el potencial de la solución lixiviada se acrecienta (figura 4.8).

En el transcurso de las pruebas podemos notar como el potencial va aumentando, superando los rangos establecidos en la investigación de Velásquez, et al., (2010) en la que se plantea una ventana óptima para la lixiviación de un mineral sulfurado, para extraer un mayor porcentaje de cobre la que se encuentra entre los 560-620 mV (SHE). En la Figura 4.9 se observan los potenciales y recuperaciones obtenidas en 14 días de lixiviación, donde la prueba a 0,2 M de ácido alcanza un 34% de recuperación muy aceptable para el mineral de

estudio, en cuanto al potencial de la solución se encuentra en un rango de 577-616 mV (SHE). Para las pruebas de 0,5 M y 1,0 M de ácido el rango de potencial es bastante elevado los que se encuentran entre los 585-673 mV (SHE) y 631-671 mV (SHE) respectivamente, donde los potenciales más alto se presentan en las pruebas con una mayor cantidad de cloruro estos son los ensayos de 100 g/L de Cloruro. Los altos potenciales de oxidación se deben a las altas concentraciones de cloruro presentes en las pruebas, esto queda demostrado en la investigación de Velásquez, Nicol & Miki (2010a), donde se plantea que debido a la concentración elevada de cloruro puede ampliar la ventana de potencial a valores más altos como 554 – 657 mV (SHE).

En la Figura 4.10 se muestra el potencial y recuperación obtenida a 21 días de lixiviación, se puede ver que las mayores recuperaciones de cobre son en los ensayos con 100 g/L del ion cloruro para todos los casos, estas recuperaciones alcanzan el 50%, 41% y 39% para las pruebas a 0,2; 0,5 y 1,0 M de ácido sulfúrico respectivamente, en cuanto al potencial de oxidación los valores van en aumento alcanzando un rango de 610-657 mV (SHE ) para las pruebas a 0,2 molar de ácido, 623-667 mV (SHE) para las pruebas a 0,5 M de ácido y finalmente 632-666 mV (SHE) para las pruebas a 1,0 M de ácido. Los potenciales más bajos se obtienen en las pruebas a 0 g/L de cloruro mientras que los máximos potenciales de oxidación se obtienen en las pruebas de 100 g/L del ion cloruro.

Con el aumento del potencial de oxidación en el último periodo de prueba y su mayor recuperación obtenida, se demuestra que al igual que lo planteado por Hiroyoshi et al (2000,2001) en su investigación, la disolución de la calcopirita aumenta con el aumento en el potencial de la solución lixivante, alcanzando un valor máximo que se define como un potencial crítico a valores mayores que este potencial, la velocidad de disolución de la calcopirita comienza a disminuir.

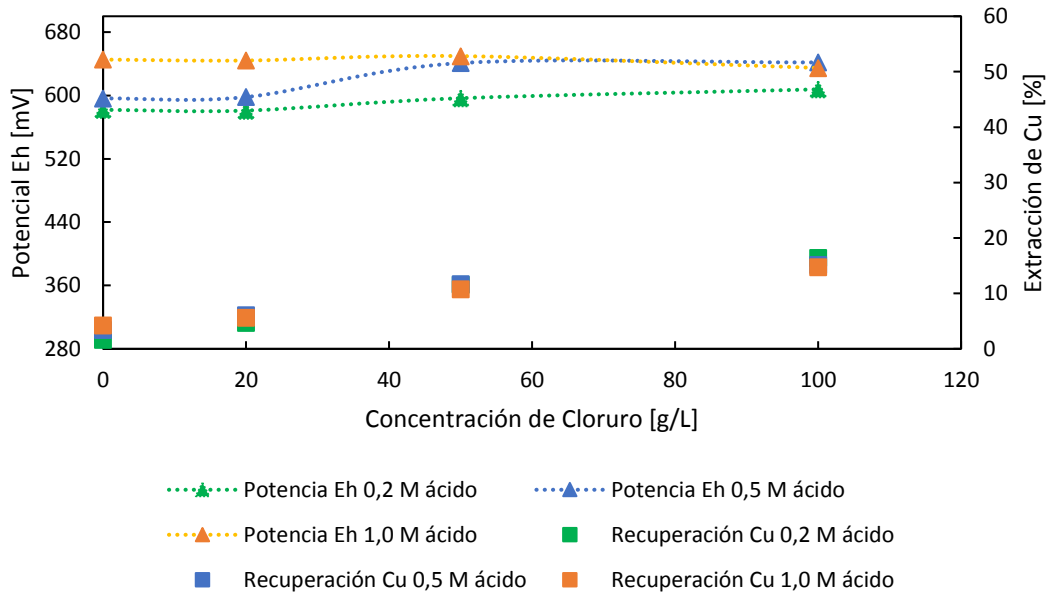


Figura 4.8. Efecto del potencial sobre la disolución de Cu a 7 días. Dosificación 0,5 g/L  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,2-0,5-1,0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y diferentes concentraciones de NaCl.

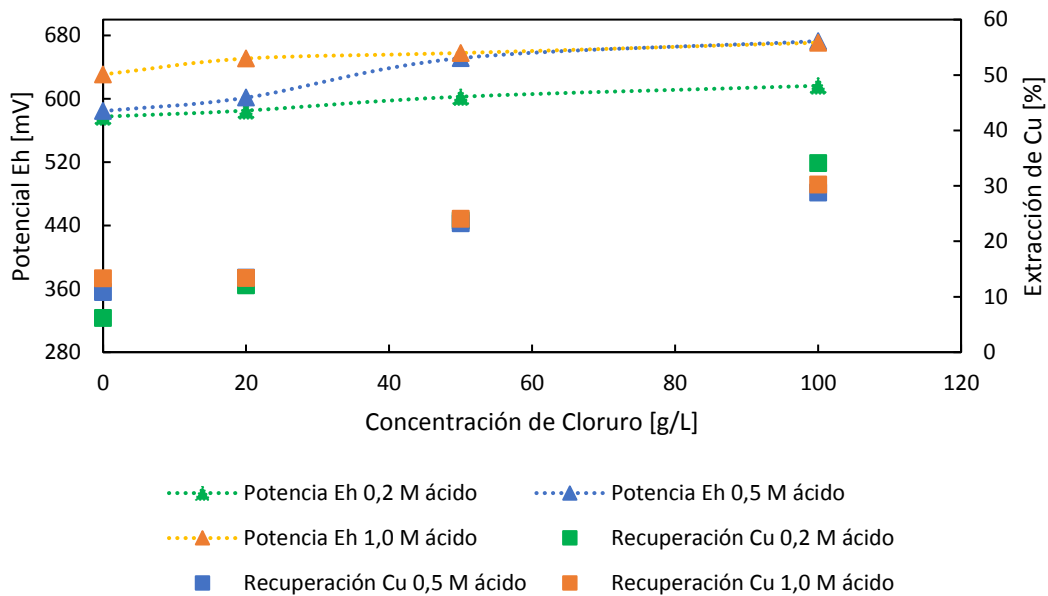
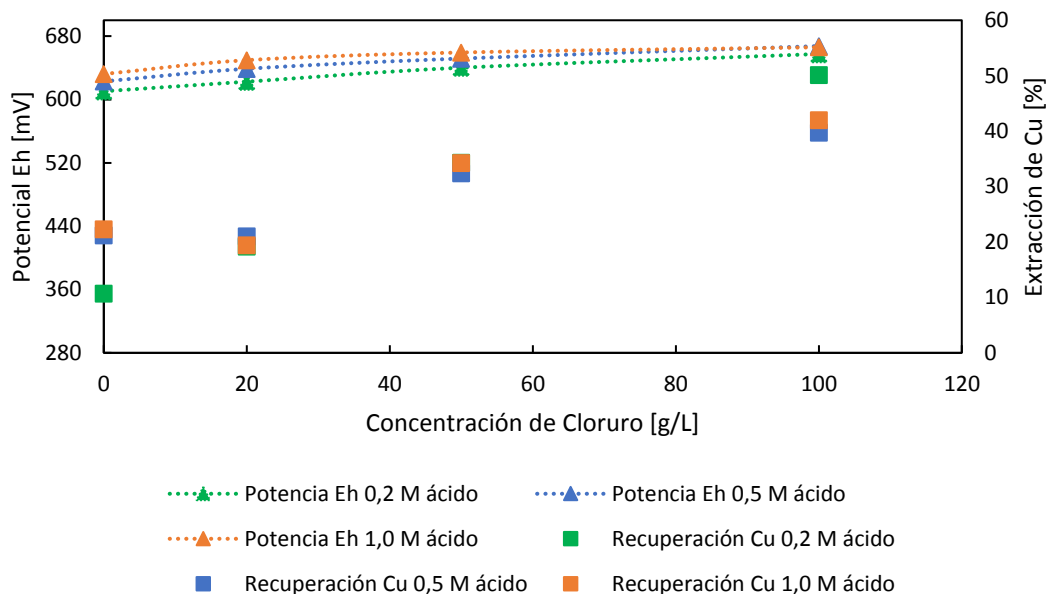


Figura 4.9. Efecto del potencial sobre la disolución de Cu a 14 días. Dosificación 0,5 g/L  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,2-0,5-1,0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y diferentes concentraciones de NaCl.





*Figura 4.10. Efecto del potencial sobre la disolución de Cu a 21 días. Dosificación 0,5 g/L  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y diferentes concentraciones de NaCl.*

#### 4.6. Efecto del pH en la extracción de cobre

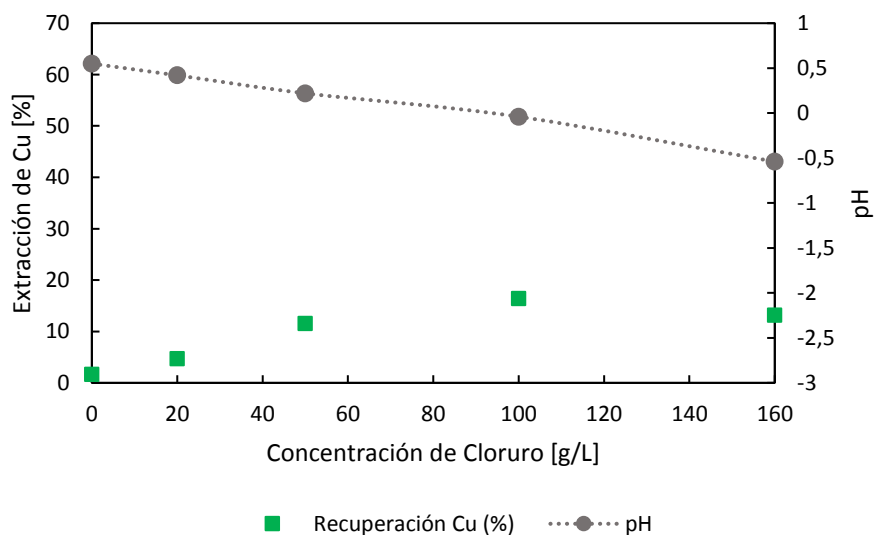
Las Figuras 4.11, 4.12 y 4.13 muestran la variación de la acidez de la solución para la prueba a 0,2 M de ácido 0,5 g/L de ion cúprico a diferentes concentraciones de cloruro en un periodo de 7, 14 y 21 días respectivamente. A medida que las concentraciones de cloruro aumentaban la acidez de la solución lixivante en las pruebas era cada vez más acida. Esto podemos darnos cuenta al comparar la prueba a 0 g/L de cloruro con un pH los primeros 7 días de 0,55 mientras que para la prueba de 160 g/L de cloruro su pH es de -0,54 (figura 4.11).

Se puede observar que a mayor concentración de cloruro en la solución, la diferencia de pH a medida que transcurre el periodo de prueba son menores a las mostradas a menores concentraciones de cloruro, para la prueba a 0 g/L de cloruro a 14 días su pH es de 0,22 y a los 21 días de ensayo su pH es de 0,25 mientras que a una mayor concentración como es el caso de 160 g/L de cloruro a los 14 días su pH es de -0,24 y a un periodo de 21 días su pH aumento a -0,20 (figura 4.12 y 4.13). Esto se debe a los iones de cloruro que aumentan la

actividad del protón, por lo tanto, el pH se mantiene bajo, esto significa una importante ventaja debido a que no se requiere añadir más ácido para mantener el pH bajo.

A medida que el periodo de prueba avanza en todos los casos con las diferentes concentraciones de cloruro su pH aumenta, lo cual se da a entender que se produce la lixiviación y por ende se consume el ácido en la reacción química del proceso.

La acides en la solución lixiviante de las pruebas es variada al transcurrir los días de lixiviación, pero en ninguna de las pruebas realizadas supera pH 1 siempre se encuentra por debajo de este, lo que favorece la disolución de cobre en el proceso. Para el ensayo de 160 g/L de cloruro el pH se encuentra en el rango de -0,54 a -0,20 una solución bastante ácida, esto se aprecia en el color verde intenso de la solución, al contrario de lo que sucedía con la prueba a 0 g/L de cloruro donde su pH se encuentra en un rango de 0,55 a 0,75 y el color de la solución es un tono más claro (figura 4.14 y 4.15).



*Figura 4.11. Efecto del pH sobre la disolución de Cu a 7 días. Dosificación 0,5 g/L  $Cu^{2+}$ , 0,2 M  $H_2SO_4$  y concentración de NaCl variado.*

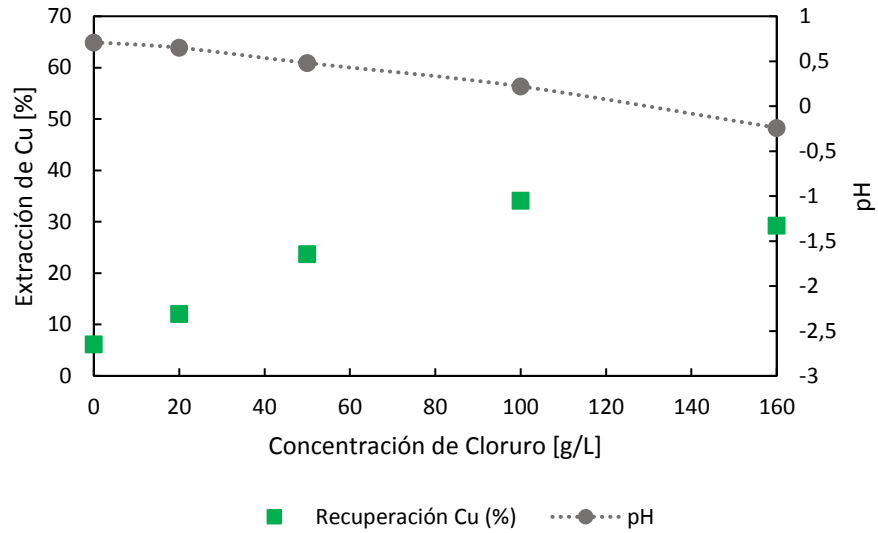


Figura 4.12. Efecto del pH sobre la disolución de Cu a 14 días. Dosificación 0,5 g/L  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y concentración de NaCl variado.

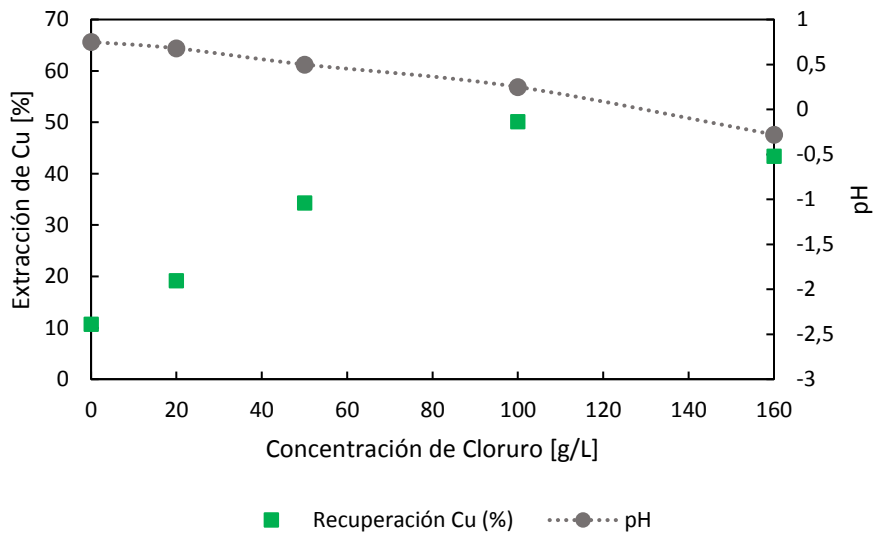
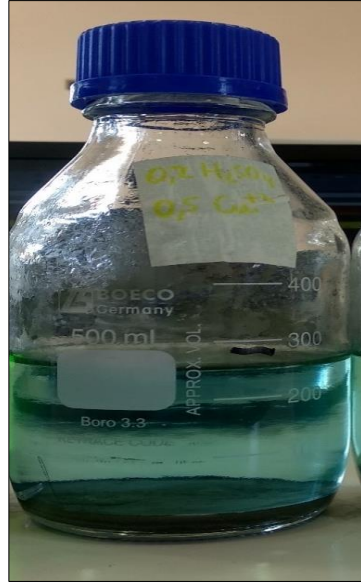
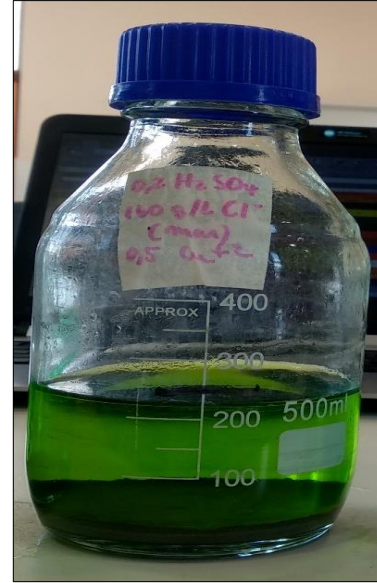


Figura 4.13. Efecto del pH sobre la disolución de Cu a 21 días. Dosificación 0,5 g/L  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y concentración de NaCl variado.



*Figura 4.14. PLS con dosificación 0,2  $H_2SO_4$  0,5 g/L  $Cu^{2+}$  a 35°C por 21 días*

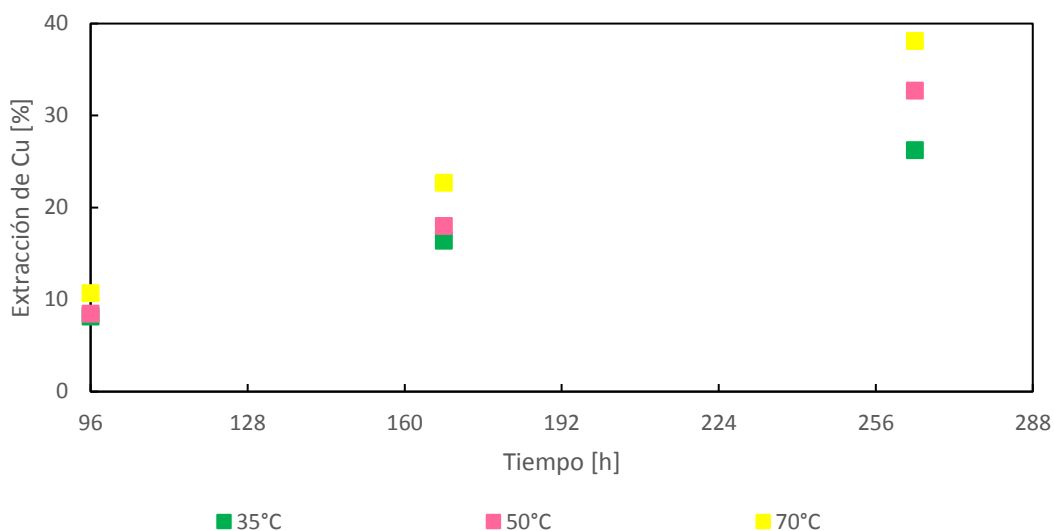


*Figura 4.15. PLS con dosificación 0,2  $H_2SO_4$  0,5 g/L  $Cu^{2+}$  a 35°C por 21 días*

#### **4.7. Efecto de la temperatura en la extracción de cobre en pruebas a 35, 50 y 70 °C**

Para estudiar el efecto que puede tener la temperatura en la cinética de lixiviación, se realizaron ensayos de lixiviación de la misma muestra de mineral (98% calcopirita) a 50 y 70 °C durante 11 días para ser comparadas con la prueba realizada a 35 °C la que tiene por dosificación 0,5 g/L  $Cu^{2+}$ , 0,2 M  $H_2SO_4$  100 g/L Cloruro.

La Figura 4.16 muestra la extracción de cobre a partir del mineral de calcopirita inicial a distintas temperaturas manteniendo constante los parámetros de ácido sulfúrico ion cúprico y cloruro. Se puede apreciar que un aumento en la temperatura ayuda de manera significativa en la cinética de disolución de cobre en la muestra de mineral inicial lo cual concuerda con los estudios presentados por un sinnúmero de investigadores. (Velasquez, Nicol, & Miki, 2010b), (Dutrizac, J.E., 1981)



*Figura 4.16. Efecto de la temperatura sobre la cinética de disolución de Cu en el mineral de calcopirita a 0,5 g/L  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100 g/L Cloruro.*

A partir de los valores que se desprenden de la Figura 4.17, se obtienen las constantes cinéticas para cada temperatura estudiada en estos ensayos, estos datos se pueden observar en la Tabla 4.1. Con estos valores y utilizando la ecuación de Arrhenius que es una expresión matemática, la cual se utiliza para comprobar la dependencia de la constante de velocidad o cinética de una reacción con respecto a la temperatura. La ecuación de Arrhenius depende de la constante de velocidad, temperatura y energía de activación, con esta última variable se permite conocer si la reacción es rápida y el control del proceso es difusional para valores menores a 25 kJ/mol o tiene un significado en el que se desarrolla un proceso bajo control químico donde su valor debe ser mayor a 40 kJ/mol, si el valor se encuentra dentro de estos dos rangos podemos decir que estamos en presencia de un proceso mixto.

Una vez conocidos los valores se procede a realizar el gráfico de Arrhenius (figura 4.18) el que muestra el logaritmo de las constantes cinéticas  $\text{Ln } k$  en el eje de las ordenadas con respecto al inverso de la temperatura  $1/T$  en el eje de las abscisas, el que se obtienen una línea recta, desde la cual se determina la energía de activación, que es la mínima energía

imprescindible para que se inicie la reacción la cual es de 10,30 kJ/mol, por lo que se encuentra dentro de los rangos fijados, donde la reacción es rápida y el control del proceso es difusional.

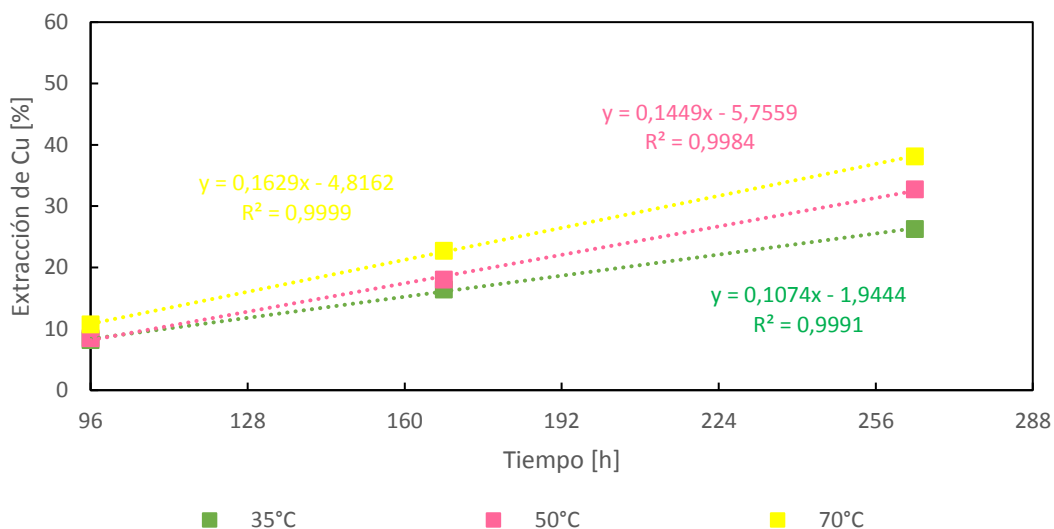


Figura 4.17. Cálculo de constantes cinéticas ( $k$ ) en el mineral de calcopirita 0,5 g/L  $Cu^{2+}$ , 0,2 M  $H_2SO_4$  100 g/L Cloruro para distintas temperaturas.

Tabla 4.1. Constantes cinéticas en función de la temperatura para el mineral de calcopirita

<b>Temperatura</b>		<b>Factor K</b>	<b>Ln k</b>	<b>1/T</b>
<b>°C</b>	<b>°K</b>	<b>% Cu s-1</b>		
<b>35</b>	308,15	0,1074	-2,23	3,25
<b>50</b>	323,15	0,1449	-1,93	3,09
<b>70</b>	343,15	0,1629	-1,81	2,91

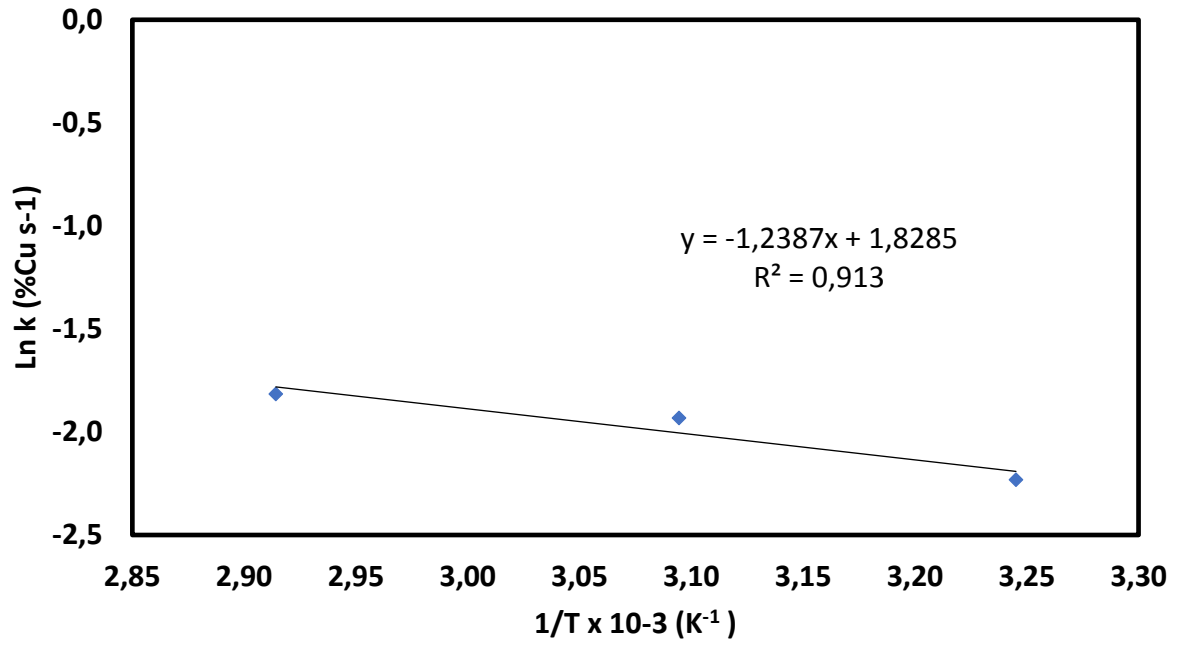


Figura 4.18. Gráfico de Arrhenius para la disolución de cobre de un mineral de calcopirita entre 35 y 70 °C a 0,5 g/L  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 100 g/L Cloruro.

## CAPÍTULO V: CONCLUSIONES

Como primer punto se puede concluir que los objetivos propuestos en este estudio fueron logrados a cabalidad, logrando realizar un minucioso estudio de lixiviación de un mineral sulfurado el que contenía un alto porcentaje de calcopirita, se logró caracterizar la muestra para finalmente recuperar el 50% del cobre presente en el mineral por medio del proceso hidrometalúrgico lixiviación agitada con la ayuda de un agitador termo calefaccionado. Además, queda demostrado como el efecto del agua de mar es beneficioso en la recuperación de cobre en minerales sulfurados.

La caracterización química del material utilizado indico que la ley de cobre fue alta 5,78 % en peso, más de lo esperado para ser un mineral de cabeza. El análisis mineralógico indico que la mena principal de cobre fue la calcopirita, mientras que las impurezas principales fueron la pirita y la sílice.

La utilización de agua de mar en este estudio fue muy acertada esto se debe a que contiene iones cloruro aproximadamente 20 g/L además, en los ensayos se adicionaron más iones cloruro a la solución lixivante con el objetivo de ver su efecto en la recuperación de cobre. De acuerdo a los ensayos realizados en esta investigación, se estableció que la máxima disolución del mineral se alcanzó en la prueba a 0,2 M  $H_2SO_4$ , 0,5 g/L  $Cu^{2+}$ , 100 g/L  $NaCl$  donde se obtiene 50% de recuperación de cobre en el proceso en 504 horas con un tamaño de partícula  $P_{80}$  53 $\mu$ m a una temperatura de 35 °C.

En cuanto a la recuperación alcanzada de 50% en un periodo de 21 días a una temperatura de 35 °C podemos decir que es un resultado muy aceptable, debido a que se trabajó con un mineral sulfurado el que contenía un 98% de calcopirita; mineral altamente refractario con una cinética muy lenta. Si lo observamos de una manera industrial, es un plazo de lixiviación corto para una recuperación como la obtenida en esta investigación.



El agua de mar como parte de la solución lixivante sin ser tratada previamente más la adición de los iones cloruro, favorecieron la cinética de disolución del mineral sulfurado de cobre gracias a la formación de complejos de cloruro cobre, manteniendo concentraciones moderadas de ácido sulfúrico. Contribuyendo también con la porosidad de la capa pasivante del mineral permitiendo una mejor difusividad del reactivo a que alcance el centro de la partícula.

En relación con la dosificación de  $H_2SO_4$ , la variación en la concentración de esta comprueba que un incremento de 0,2 a 0,5 M no aumenta significativamente la extracción de cobre, es por esto que se recomienda utilizar una mayor concentración de ion cloruro con el fin de mantener un menor gasto de ácido en la lixiviación.

Durante la lixiviación se registraron valores de potencial redox entre 577 – 672 mV (SHE). Se verifica que las altas concentraciones de cloruro y el aumento de la temperatura extiende la ventana del potencial redox a valores más altos esto propuesto por Velásquez, L., Nicol, M., & Miki, H. (2010b).

El aumento en la temperatura en la lixiviación del mineral sulfurado a tamaño de partícula  $P_{80}$  53  $\mu$ m afecta de manera positiva la disolución de los minerales de cobre, comparadas las pruebas de 35 y 70 °C se ve un aumento del 12% en las recuperaciones de cobre y utilizando la ecuación de Arrhenius se llega a una energía de activación de 10,30 kJ/mol esto nos indica que la velocidad de disolución bajo las condiciones es intervenida por un control difusional.

Los resultados del presente trabajo muestran un uso potencial para futuros trabajos en esta área e incluso representan información relevante para continuar con la recuperación de cobre u otro mineral en las siguientes etapas productivas del proceso hidrometalúrgico.

## CAPÍTULO VI: RECOMENDACIONES

Para futuras investigaciones realizar pruebas con diferentes muestras de agua de mar, efectuando un análisis químico detallado para determinar las cantidades de las distintas sales presentes en ella, y ver el efecto que tienen en el proceso de lixiviación.

Efectuar las pruebas a temperatura 50 y 70 °C por un periodo de tiempo más extenso debido a las proyecciones se espera obtener mejores resultados.

Estudiar la implementación de un pretratamiento al mineral para disminuir el tiempo de lixiviación y con ello aumentar las recuperaciones a un menor tiempo y probablemente a temperatura ambiente.

Caracterizar los sólidos residuales de las pruebas de lixiviación para conocer los minerales que reaccionan y las reacciones químicas que ocurren durante el proceso.

Realizar pruebas con adición de otros oxidantes como  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  a la solución inicial con el fin de disminuir el tiempo de lixiviación.

Debido a la importancia que tiene el potencial en la solución para mejorar la cinética de lixiviación es importante poder controlar este parámetro en medios clorurados para futuras investigaciones.

Se recomienda realizar un estudio de extracción por solvente y Electroobtención para ver el efecto que produce el PLS clorurado en esta etapa

## BIBLIOGRAFÍA

Al-Harashseh, M., Kingman, S., & AL-Harashseh, A. (2008). Ferric chloride leaching of chalcopyrite: Synergetic effect of  $\text{CuCl}_2$ . *Hydrometallurgy* (91), 89-97.

Ammou-Chokrum, M., Sen, P., & Fouques, F. (1979). Electrooxidation of chalcopyrite in acid chloride medium: Kinetics, Stoichiometry and reaction mechanism. *s.l* , s.n.

Bonan, M., Demarthe, J., Renon, H., & Baratin, F. (1981). Chalcopyrite leaching by  $\text{CuCl}_2$  in strong NaCl solutions. *Metallurgical and Materials transactions.*, 12B: 269-274.

Carneiro, V.A. Leão. (2007). The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate., *Hydrometallurgy* 87., 73–82.

Chang, R. (2002). *Química*. México D.F., México: McGraw-Hill.

Chavez, W.X. (2000). Supergene Oxidation of Copper Deposits: Zoning and Distribution of Copper Minerals. *SEG Newsletter*, Number 41, April 2000.

Cheng, C.Y., Lawson, F., (1991a). The kinetics of leaching covellite in acidic oxygenated sulphate–chloride solutions. *Hydrometallurgy* 27, 269–284.

CHERKAEV, A. (2010). *Mathematical and Computer Modelling of Heap Leaching at the Agglomerate Scale with Application to Chloride Leaching of Chalcopyrite*. Tesis para optar al grado de Master of Science in Engineering. Department of Chemical Engineering. University of Cape Town.

COCHILCO. (2009). *Biolixivación: Desarrollo Actual y sus Expectativas*. Dirección de Estudios y Políticas Públicas. Obtenido de <https://boletin.cochilco.cl/descargas/estadisticas/recopilacion/2009.pdf>

COCHILCO, SONAMI, Informe consumo de agua en minería (2016): 2017 encontrado en: <http://www.sonami.cl/site/wp-content/uploads/2018/04/Consumo-de-Agua-en-Miner%C3%ADa-VF.pdf>

COCHILCO, Informe de consumo de agua en la minería del cobre al 2018.

Cordoba, E., Muñoz, J., Blazquez, M., Gonzalez, F., & Ballester, A. (2008a). Leaching of

chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. *Hydrometallurgy* (93), 81-87.

Dirección de estudio y políticas públicas (2018). Consumo de agua en la minería del cobre al 2017. Comisión Chilena del Cobre.

Domic, E. M. (2001). *Hidrometalurgia, fundamentos, procesos y aplicaciones*. Santiago, Chile: Ellis Horwood Limited

Dutrizac, J.E., (1981). The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media. *Metallurgical Transactions B*, 12B: 371-378.

Dutrizac, J. (1992). The leaching of sulphide minerals in chloride media. *Hydrometallurgy* (29), 145.

Gomez, C., Roman, E., Blazquez, M., & Ballester, A. SEM and AES studies of chalcopyrite bioleaching in the presence of catalytic ions. *Minerals Engineering* (8), 825-835.

Gupta, C.K., Mukherjee, T.K., (1990). *Hydrometallurgy in Extraction Processes*, vol. 1. CRC Press, Boca Raton. 225 pp.

Hackl, R., Dreisinger, D., Peters, E., & King, J. (1995). Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media. *Hydrometallurgy* (39), 25-48.

Hernández, P. (2013). Estudio del equilibrio sólido-líquido de sistemas acuosos de minerales de cobre con agua de mar, aplicado a procesos de lixiviación. Antofagasta: Universidad de Antofagasta. Tesis para optar al grado de Doctor en Ingeniería de Procesos de Minerales.

Herreros, O. (2007). Leaching of sulfide copper ore in a NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> media with acid pre-treatment. *Hydrometallurgy* 89, 260–268.

Herreros, O. (2012). *Hidrometalurgia avanzada*. Universidad de Antofagasta Antofagasta, Chile.

Hiroyoshi, N., Kitagawa, H., & Tsunekawa, M. (2001). Enhancement of chalcopyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions. *Hydrometallurgy* (60), 185-197.

Ibáñez J.P., Ipinza J., Guerrero F., González and Vásquez J. I. (2013). Copper concentrate leaching in chloride-sulfate medium. Paper, Universidad Técnica Federico Santa María, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales, Valparaíso. Informe Técnico.

Jaramillo y Acevedo (2017). Escenarios Hídricos 2030, Radiografía del agua, brecha y riesgo hídrico en Chile 75.

Jones, D.L. and Peters, E. (1976). The leaching of chalcopyrite with ferric sulfate and ferric chloride, in: J.C. Yannopoulos, J.C. Agarwal Eds., Extractive Metallurgy of Copper, AIME, New York, pp. 633–654.

Levenspiel, o. (1981). Ingeniería de las reacciones químicas. Barcelona: Reverté S.A.

Lowell, J.D., y Guilbert, J.M., (1970), Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry copper ore deposits: Economic Geology, v. 65, p. 373-408.

Lu, Z., Jeffrey, M., & Lawson, F. (2000a). An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. . Hydrometallurgy (56), 145-155.

Lu, Z., & Jeffrey, M. L. (2000b). The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. Hydrometallurgy (56), 189-202.

Luis Cisternas.; Luis Moreno., El Agua de Mar en la Minería; Fundamentos y aplicaciones., Santiago: RIL, editores. 2014.

Mckay, D. (1993). The direct electrorefining of copper matte. *JOM*, 44-48.

Miki, H., Nicol, M. (2010). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions. IV. The kinetics of the auto-oxidation of copper(I). Murdoch. Hydrometallurgy 105, 246–250.

Miller, J., McDonough, P., & Portillo, H. (1981). Electrochemistry in silver catalysed ferric sulfate leaching of chalcopyrite.

Millero, F. J.; Graham, T. B.; Huang, F.; Bustos-Serrano, H.; Pierrot, D. (2006), Dissociation constants of carbonic acid in seawater as a function of salinity and temperature. Marine Chemistry 2006, 100 (1–2), 80-94.

Moreno, P., Aral, H., Cuevas, J., Monardes, A., Adaro, M., Norgate, T., et al. (2011). The use of seawater as process water at Las Luces Copper-Molybdenum beneficiation plant in Taltal (Chile) . Minerals Engineering (24), 852-858.

Navarro, P. (2014). Apuntes de cinética metalúrgica. Santiago, Chile: Universidad de Santiago de Chile.

Nicol, M.J. y Lazaro, I. (2003). The role of EH measurements in the interpretation of the kinetics and mechanisms of the oxidation and leaching of sulphide minerals. *Hydrometallurgy* 63, 15– 22.

ONU. (2019). *www.un.org*. Obtenido de <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/water-action-decade/>

Parker, A., Paul, R., & Power, G. (1981). Electrochemical aspects of leaching copper from chalcopyrite in ferric and cupric salt solutions. *Australian journal of chemistry* , 1 (34), 13-34.

Parker, A., Paul, R., & Power, G. (1981). Electrochemistry of the oxidative leaching of copper from chalcopyrite. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* , 118, 305316.

Prasad, S., & Pandey, b. (1998). Alternative processes for treatment of chalcopyrite. *Minerals Engineering* (8), 763-781.

Parra, V. (2016). Apuntes Hidrometalurgia. Universidad de Talca, Chile.

Quispe, N. M. (2014). Estudio electroquímico preliminar del mecanismo cinético de la lixiviación de la calcopirita en medio ácido sulfúrico – cloruro de sodio. Tesis pregrado, Universidad Técnica Federico Santa María, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales, Valparaíso.

Rebolledo, (2017). Disolución en medios clorurados de polvos de mineral sulfurados de cobre provenientes del chancador primerio. Tesis de pregrado, Universidad de Santiago de Chile.

Senanayake, G. (2007). Review of theory and practice of measuring proton activity and pH in concentrated chloride solutions and application to oxide leaching. *Minerals Engineering*. 7, 634–645.

Sillitoe, R. H. (2010). Porphyry Copper Systems. *Economic Geology*, Society of Economic Geologists, v. 105, pp. 3-41.

Singh, D.; Bromley, L. A. (1973). Relative enthalpies of sea salt solutions at 0.deg. to 75.deg. *Journal of Chemical & Engineering Data* 1973, 18 (2), 174-181.

Ulloa, F. T. (2017). Pretratamiento con NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y lixiviación de un concentrado de cobre en medio cloruro sulfato. Tesis de pregrado, Universidad Técnica Federico Santa María. Valparaíso.

Velásquez, L. (2008). The kinetics of the dissolution of chalcopyrite in chloride media. Tesis Doctoral, Murdoch University, Australia, Murdoch.

Velasquez, L. (2008). The kinetics of dissolution of chalcopyrite in chloride media. Tesis doctoral, Universidad de Murdoch.

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

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

Wisskirchen, C. W., J.; Vásquez, F., WIM (2012) Proceeding of 3rd International Congress on Water Management in the Mining Industry, In *Considerations for seawater in mining: Approaches to evaluate ARD and metals leaching potential.*, Valenzuela, F. W., J., Ed. Santiago, Chile, 2012; pp 524-534.

Winand, R & Berger, J., (1984). Solubilities, densities and electrical conductivities of aqueous copper (I) and copper (II) chlorides in solutions containin gother chlorides such as iron, zinc, sodium and hydrogen chloride. *Hydrometallurgy*. 12, 61– 81.