



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

**“ALTERNATIVA DE LIXIVIACIÓN AGITADA PARA  
EXTRAER COBALTO DESDE UN ARSENIURO EN  
UN MEDIO ÁCIDO, AMONIACAL O BACTERIANO”**

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

**PABLO ALEXIS PEREIRA ALCÁNTARA**

PROFESORA GUÍA

DRA. LILIAN VELÁSQUEZ YÉVENES

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

MG. FRANCISCO RIVAS SALDAÑA

MG. KENJI NAITO CHIANG

**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.



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

Curicó, 2022

## Resumen

Debido al gran ímpetu por el uso de energías renovables y más amigables con el medio ambiente, actualmente, ha habido una creciente demanda de elementos clave en el almacenamiento de energía eléctrica para diferentes sistemas y dispositivos. En este punto, el cobalto juega un papel importante y, a pesar de tener una amplia gama de usos a lo largo de la historia, es en la industria de la electromovilidad donde este elemento ha tenido una demanda exponencial en los últimos años. A su vez, se proyecta que el cobalto sea un recurso que continuará aumentando en términos de uso y demanda. Por este motivo, ya se han investigado alternativas para su procesamiento, y la hidrometalurgia parece ser una gran alternativa.

En esta investigación, se buscó una alternativa para extraer cobalto de un arseniuro mediante lixiviación agitada. La muestra del estudio contenía 11.76% de cobalto y 72.15% de arsénico. Las pruebas se llevaron a cabo en matraces de 100 ml en los que se depositó una solución de lixiviación con una cantidad representativa de mineral como resultado de una etapa de roleo, de modo que más tarde, cada recipiente se colocó en agitadores magnéticos durante períodos de 7 y 15 días a temperatura ambiente y 35 °C. Además, los experimentos se lograron distribuir en ácido, amoníaco y lixiviación bacteriana, que al final de cada período se analizaron químicamente para las especies de interés, considerando también controles periódicos de pH y potencial de oxidación. Por otro lado, las mejores extracciones se obtuvieron usando  $101.9 \times 10^6$  cel./mL de bacterias *ferrivorans* con 5 g/L de  $Fe^{+2}$  a temperatura ambiente durante 15 días, logrando un 43% de Co. Para este caso, se operó a un pH cercano a 2.0 y un potencial de 490 a 510 mV vs SHE. A su vez, cuando se usaron las mismas condiciones, pero durante un período de 7 días, fue posible extraer 49% de arsénico.

La investigación arroja resultados atractivos con respecto a la extracción de cobalto considerando el mineral que se procesó, la cinética de lixiviación y la cantidad de metal disuelto. Lo que deja un estímulo para futuras pruebas considerando las mejores condiciones logradas en este trabajo.

**Palabras Clave:** cobalto, arsénico, escuterudita, hidrometalurgia, medios de lixiviación, métodos de lixiviación, agitación magnética.

## Abstract

*Due to the great impetus for the use of renewable and more environmentally friendly energies. Currently, there has been an increasing demand for key elements in the storage of electrical energy for different systems and devices. At this point, cobalt plays a key role and, despite having a wide range of uses throughout history, it is in the electric mobility industry where this element has had exponential demand in recent years. In turn, cobalt is projected to be a resource that will continue increase in terms of use and demand. For this reason, alternatives for its processing have already been investigated, and hydrometallurgy seems to be a great alternative.*

*In this investigation, an alternative was sought to extract cobalt from an arsenide by agitated leaching. The study sample contained 11.76% cobalt and 72.15% arsenic. The tests were carried out in 100 mL flasks in which a leaching solution with a representative amount of mineral was deposited as a result of a "roleo" step, so that later, each container was placed in magnetic stirrers for periods of 7 and 15 days at room temperature and 35 °C. In addition, the experiments were managed to distribute in acid, ammonia and bacterial leaching, which at the end of each period were chemically analyzed for the species of interest, also considering periodic controls of pH and oxidation potential. On the other hand, the best extractions were obtained by using  $101.9 \times 10^6$  cel./mL of bacteria ferrivorans with 5 g/L of  $\text{Fe}^{+2}$  at room temperature for 15 days, achieving 43% Co. For this case, it operated at a pH close to 2.0 and a potential of 490 to 510 mV vs SHE. In turn, when the same conditions were used, but a period of 7 days, it was possible to extract 49% of arsenic.*

*The research yields attractive results regarding the extraction of cobalt considering the mineral that was processed, the leaching kinetics and the amount of metal dissolved. Which leaves a stimulus for future tests considering the best conditions achieved in this work.*

**Keywords:** *cobalt, arsenic, skuteruditte, hydrometallurgy, leaching media, leaching methods, magnetic stirring.*

## **Agradecimientos**

*Agradecer en primer lugar a Dios por la oportunidad de haber vivido este hermoso proceso, donde su gracia y amor me sostuvo en momentos que la capacidad humana no daba la talla, impulsándome siempre a seguir adelante. Sin duda, él es una torre fuerte y amplio refugio, quien cumple planes en nuestras vidas que son de bienestar a fin de darnos un futuro y una esperanza. Suya es la gloria y la honra.*

*“¡Den gracias al Señor porque él es bueno!, su fiel amor perdura para siempre”.*

*(Salmos 136:1)*

*A Haydeé Santos, por cada palabra de aliento, muestra de apoyo, ser una amiga, compañera y la mujer de mi vida en la cual veo el favor de Dios inmerecido. Además de su amor incondicional pese a toda circunstancia.*

*Agradecer a mis padres, por todo su esfuerzo, sacrificio y dedicación para que nada me faltara, inculcándome valores y principios para ser más que un profesional, una persona de bendición para otros, sin importar estatus social, cultural o económico.*

*A la Dra. Lilian Velásquez, por cada oportunidad brindada en beneficio de mi investigación y desarrollo académico, su excelente disposición y actitud desinteresada para colaborar en todo el proceso de trabajo.*

*A Sebastián Malverde por su ayuda, paciencia e inmensa colaboración en todo momento en relación a parte importante de mi investigación práctica.*

*Al docente Francisco Rivas, por su apoyo y buena disposición.*

*Agradecer a cada uno de mis seres queridos, por su preocupación y aliento en momentos de cansancio o desánimo, especialmente a Jorge Santos, por su amistad incondicional y sus incansables oraciones.*

## Indice General

|  |    |
|--|----|
| CAPÍTULO 1: Introducción.....                                      | 1  |
| 1.1 Introducción.....  | 1  |
| 1.2 Objetivo General .....   | 3  |
| 1.3 Objetivos Específicos .....                                    | 3  |
| 1.4 Alcances.....  | 3  |
| CAPÍTULO 2: Marco Teórico .....                                    | 5  |
| 2.1 Antecedentes del arsénico .....                                | 5  |
| 2.1.1. Usos del arsénico.....                                      | 6  |
| 2.1.2. Efectos del arsénico en el Medio Ambiente.....              | 7  |
| 2.1.3. Efectos del arsénico en la Salud .....                      | 7  |
| 2.1.4. Arseniuro para elementos estratégicos como el cobalto ..... | 9  |
| 2.2 Antecedentes del cobalto .....                                 | 9  |
| 2.2.1. Mineralogía del cobalto.....                                | 11 |
| 2.2.2. El cobalto en la naturaleza.....                            | 12 |
| 2.2.3. Usos del cobalto .....                                      | 12 |
| 2.3 La fiebre del cobalto .....                                    | 15 |
| 2.4 Principales depósitos de cobalto .....                         | 17 |
| 2.5 Minería del cobalto.....                                       | 18 |
| 2.5.1. Minería y explotación alrededor del mundo.....              | 18 |
| 2.5.2. Minería de cobalto en Chile.....                            | 21 |
| 2.6 Potenciales de cobalto en Chile .....                          | 23 |
| 2.6.1. Yacimientos Potenciales de cobalto como Mena Primaria ..... | 23 |

|   |   |    |
|---|---|----|
| 2.6.2.                                    | Yacimientos Potenciales de cobalto como Subproducto .....   | 24 |
| 2.6.3.                                    | Relaves Potenciales de cobalto .....  | 25 |
| 2.7                                       | Metalurgia extractiva del cobalto .....   | 25 |
| 2.7.1.                                    | Obtención de cobalto a partir de Mena Primaria de cobre .....   | 26 |
| 2.7.2.                                    | Obtención de cobalto a partir de Mena Primaria de níquel.....   | 27 |
| 2.7.3.                                    | Pirometalurgia del cobalto .....  | 28 |
| 2.7.4.                                    | Vapometalurgia del cobalto .....  | 29 |
| 2.7.5.                                    | Hidrometalurgia del cobalto.....  | 29 |
| CAPÍTULO 3: Metodología Experimental..... |   | 46 |
| 3.1                                       | Muestra mineral a usar.....   | 46 |
| 3.2                                       | Reactivos a utilizar en pruebas de lixiviación .....  | 48 |
| 3.2.1.                                    | Descripción de Otros Reactivos Usados .....   | 48 |
| 3.3                                       | Equipos Utilizados en Prácticas Experimentales.....   | 49 |
| 3.3.1.                                    | Agitadores Magnéticos.....  | 49 |
| 3.3.2.                                    | Medidor de pH y Potencial .....   | 51 |
| 3.4                                       | Práctica Experimental .....   | 52 |
| 3.4.1.                                    | Preparación de Soluciones Lixiviantes .....   | 52 |
| 3.4.2.                                    | Pruebas en Agitadores Magnéticos.....   | 53 |
| 3.4.3.                                    | Toma de Muestras para cada Prueba .....   | 55 |
| CAPÍTULO 4: Resultados y Discusiones..... |   | 57 |
| 4.1                                       | Resultados en pruebas de lixiviación ácida a una temperatura de 35 °C durante un periodo de 7 días .....            | 57 |
| 4.1.1.                                    | Análisis del pH en la lixiviación ácida para extraer cobalto a 35 °C durante un periodo de 7 días .....             | 58 |
| 4.1.2.                                    | Potencial de oxidación en lixiviación ácida para la extracción de cobalto a 35 °C durante un periodo de 7 días..... | 60 |

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| 4.2         | Resultados en pruebas de lixiviación amoniacal a una temperatura cercana a los 35 °C durante un periodo de 7 días.....                           | 61 |
| 4.2.1.      | Efecto del pH en la lixiviación amoniacal para extracción de cobalto a 35 °C durante 7 días.....   | 63 |
| 4.2.2.      | Efecto del potencial de lixiviación amoniacal en la extracción de cobalto a 35 °C durante 7 días .....   | 64 |
| 4.3         | Resultados en pruebas de biolixiviación a temperatura ambiente a 7 días y 15 días .....  | 65 |
| 4.3.1.      | Efecto del pH en la biolixiviación para extracción de cobalto a temperatura ambiente durante un periodo de 7 días y periodos de 15 días ...      | 69 |
| 4.3.2.      | Efecto del potencial de biolixiviación en la extracción de cobalto a temperatura ambiente durante un periodo de 7 días y periodos de 15 días ... | 71 |
| 4.4         | Mejores extracciones de cobalto respecto al total de las pruebas durante 7 días .....  | 72 |
| 4.5         | Resultados en la extracción de arsénico en cada proceso lixivante .....  | 73 |
| CAPÍTULO 5: | Conclusiones.....  | 76 |
| CAPÍTULO 6: | Recomendaciones .....  | 78 |
| CAPÍTULO 7: | Referencias Bibliográficas.....  | 79 |

## Indice de Figuras

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 2.1:</b> Cáncer de piel producto de la ingesta prolongada de agua con arsénico (Lillo, 2008).....  | 8  |
| <b>Figura 2.2:</b> Loza y vidriería pigmentada con cobalto (Alves, 2009; Vargas, 2018)14   |    |
| <b>Figura 2.3:</b> Esquema básico de una batería de ion litio (LIB) (Isasi & Pérez, 2009) .....  | 16 |
| <b>Figura 2.4:</b> Producción global de cobalto según tipo de mineral (ton de Co) (CRU, 2018) .....  | 20 |
| <b>Figura 2.5:</b> Principales productores de cobalto en el mundo al año 2019 (TECHNOLOGY, 2019) .....   | 21 |
| <b>Figura 2.6:</b> Procesamiento de menas de cobre – cobalto (CRU, 2018) .....   | 27 |
| <b>Figura 2.7:</b> Procesamiento de menas de níquel – cobalto (CRU, 2018).....   | 28 |
| <b>Figura 2.8:</b> Diagrama Eh vs pH para el sistema Fe, H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , Ni y Co (Miranda, 2016) .....   | 40 |
| <b>Figura 2.9:</b> Diagrama de pourbaix para un sistema de cobalto (0.01 mol) a 25 °C (software HSC 5.1) .....   | 45 |
| <b>Figura 3.1:</b> Mineral a Procesar Compuesto de escuterudita y ramelsberguita .....   | 46 |
| <b>Figura 3.2:</b> Curva Granulométrica .....  | 47 |
| <b>Figura 3.3:</b> Agitador Magnético MS-H-S10.....  | 50 |
| <b>Figura 3.4:</b> Agitador Magnético HI 190M .....  | 51 |
| <b>Figura 3.5:</b> Medidor de pH y Potencial de Oxidación.....   | 52 |
| <b>Figura 3.6:</b> Esquema Básico de un Agitador Magnético (Modificación propia).....  | 55 |
| <b>Figura 3.7:</b> Cilindros de muestras con Carbonato de Amonio .....   | 56 |
| <b>Figura 4.1:</b> Extracción de cobalto en medios ácidos variando condiciones de Cl <sup>-</sup> y considerando la participación de Fe <sup>+2</sup> y un reductor, a una temperatura de 35 °C durante 7 días. .... | 58 |
| <b>Figura 4.2:</b> pH en pruebas de lixiviación ácida a una temperatura de 35 °C durante 7 días.....   | 59 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 4.3:</b> Potencial de oxidación en pruebas de lixiviación ácida a una temperatura de 35 °C durante 7 días. ....   | 61 |
| <b>Figura 4.4:</b> Extracción de cobalto utilizando 3.0 M de componentes amoniacales, uno para cada prueba, considerando una temperatura de 35 °C durante un periodo de 7 días..... | 62 |
| <b>Figura 4.5:</b> pH en pruebas de lixiviación amoniacal a una temperatura de 35 °C durante 7 días. ....   | 64 |
| <b>Figura 4.6:</b> Potencial de oxidación en pruebas de lixiviación amoniacal a una temperatura de 35 °C durante un periodo de 7 días. ....   | 65 |
| <b>Figura 4.7:</b> Extracción de cobalto mediante biolixiviación con un inóculo ferrooxidans y uno ferrivorans a temperatura ambiente durante periodos de 7 y 15 días.....          | 67 |
| <b>Figura 4.8:</b> Comportamiento de la densidad de población del inóculo ferrooxidans para una prueba de 7 días de lixiviación. ....   | 68 |
| <b>Figura 4.9:</b> Comportamiento de la densidad de población del inóculo ferrooxidans y ferrivorans para pruebas de 15 días de lixiviación. ....                                   | 69 |
| <b>Figura 4.10:</b> pH en pruebas de biolixiviación a temperatura ambiente durante periodos de 7 y 15 días. ....  | 70 |
| <b>Figura 4.11:</b> Potencial de oxidación en pruebas de biolixiviación a temperatura ambiente durante periodos de 7 y 15 días. ....  | 71 |
| <b>Figura 4.12:</b> Mejores resultados en la extracción de cobalto tomando en cuenta cada tipo de lixiviación a sus respectivas condiciones de temperatura y tiempo. .              | 73 |
| <b>Figura 4.13:</b> Extracción de arsénico en cada una de las pruebas luego de 7 días ordenadas de menor a mayor. ....  | 74 |
| <b>Figura 4.14:</b> Extracción de arsénico en pruebas con 15 días de procesamiento. .   | 75 |

## Indice de Tablas

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabla 2.1:</b> Características del arsénico (Pino, 2005) .....                    | 5  |
| <b>Tabla 2.2:</b> Características del cobalto (Corp, 2020).....                      | 10 |
| <b>Tabla 2.3:</b> Minerales que contienen cobalto (Survey, 2009).....                | 11 |
| <b>Tabla 3.1:</b> Composición Mineralógica de la Muestra a Lixiviar. ....            | 47 |
| <b>Tabla 3.2:</b> Composición Química de la Muestra a Lixiviar. ....                 | 48 |
| <b>Tabla 3.3:</b> Reactivos para Pruebas de Lixiviación .....                        | 48 |
| <b>Tabla 3.4:</b> Condiciones propuestas para pruebas de Lixiviación Ácida .....     | 53 |
| <b>Tabla 3.5:</b> Condiciones propuestas para pruebas de lixiviación amoniacal ..... | 54 |
| <b>Tabla 3.6:</b> Condiciones propuestas para pruebas de Biolixiviación .....        | 54 |

# **CAPÍTULO 1: Introducción**

## **1.1 Introducción**

A lo largo de la historia, y más en las últimas décadas, el desarrollo de la minería en Chile ha impactado de manera positiva al país, beneficiando tanto a regiones mineras, como aquellas que no están directamente relacionadas con esta actividad. El aumento en la empleabilidad, el aporte en tecnología de punta a diferentes sectores, como la medicina, obras de construcción, agricultura y muchos otros, son algunos de los ejemplos en que la minería ha colaborado exponencialmente en el desarrollo y crecimiento del país (Betancour, 2013).

La explotación de minerales de alto valor económico, sumado a las especies que en la actualidad se exploran, son factores que han impulsado el reconocimiento de Chile como un país minero, en donde los métodos extractivos a usar suelen ser preponderantes en la extracción de las especies valiosas. En este aspecto, el cobre es uno de los principales protagonistas dentro de la vasta variedad de especies minerales en el territorio nacional (Ortiz, 2015). Metales como el litio, níquel, y el cobalto, hasta hace unos años, pasaban inadvertidos en comparación con la potente industria del cobre. Sin embargo, la creciente demanda por tecnologías más limpias y amigables han aumentado el interés por componentes que reemplacen la energía convencional por una energía más sustentable y limpia. En este punto, la fabricación de baterías industriales en la electromovilidad, resulta ser una atractiva alternativa conforme a lo ya señalado, y es el cobalto, quien se lleva uno de los papeles protagónicos.

Las propiedades que el cobalto tiene a altas temperaturas pueden prevenir el sobrecalentamiento en el sistema y optimizar el proceso energético. Estas razones, han promovido el aumento en la demanda del cobalto, generando que un 45% de la producción mundial se destine a la producción de baterías con expectativas que

este porcentaje aumente a un 60% o 70% (Minería Chilena, 2018). Paralelo a esto, los países como China, Corea del Sur y Japón concentran el mayor uso de cobalto para baterías a escala industrial, lo que provocaría que estas naciones ofrecieran la gran mayoría por aumento de la demanda (CRU, 2018). En Chile, existen antecedentes que entre los años 1844 al 1944 del siglo pasado, se desarrolló minería del cobalto que además de ser a muy baja escala, no se conocen procesos metalúrgicos para la extracción de este (Townley et al., 2017). Por otro lado, la súbita alza del valor del cobalto presupuestado en la Bolsa de Metales de Londres, indica una llamativa oportunidad de reactivar yacimientos del siglo pasado en la recuperación de minerales de cobalto. Sin embargo, los métodos predominantes para la extracción de esta especie, es en el área de la pirometalurgia, caracterizada por ser la más antigua y por trabajar a altas temperaturas que promueven procesos mucho más rápidos, pero que en contra parte, resulta ser altamente contaminante para el medio ambiente (Bocanegra, 2015). Estudios de Perez (2017), revela que Chile se encuentra dentro de los 5 países con peor desempeño ambiental capturando un bajo nivel de  $SO_2$ , y que al considerar la crisis ambiental que se vive en estos tiempos, la balanza se tiende a inclinar por procesos hidrometalúrgicos, que a pesar de no promover una gran rapidez como la pirometalurgia, tiene la gran ventaja de no generar altos estándares de contaminación al medio ambiente, bajo capital y bajos costos de operación, alta pureza de los productos, fácil control, ausencia de polución, entre otros (Lovera, 1999; Doyle, 2005; Habashi, 2005).

En concordancia a lo anterior, la presente investigación propone lixiviación agitada para procesar una muestra mineral de arseniuro, la cual contiene arsénico y cobalto, considerando factores de temperatura, variedad y concentraciones de reactivos, periodos de lixiviación, entre otros. A fin de encontrar las mejores condiciones para la extracción del cobalto, sin excluir la participación del arsénico y los efectos que este pueda generar a la investigación.

## **1.2 Objetivo General**

- Desarrollar un estudio teórico-experimental de la lixiviación de un arseniuro de cobalto, para la extracción de cobalto y arsénico bajo condiciones de temperatura en distintos medios acuosos.

## **1.3 Objetivos Específicos**

- Generar una matriz experimental con diferentes medios acuosos y condiciones para ensayos de lixiviación.
- Mediante agitadores magnéticos llevar a cabo pruebas preliminares de lixiviación para un mineral de cobalto.
- Caracterizar los productos que se obtengan a fin de analizar el contenido de cobalto y arsénico en solución.
- Mediante los resultados arrojados por las pruebas definir las mejores condiciones para la lixiviación de cobalto y arsénico.

## **1.4 Alcances**

En esta investigación, se pretende analizar la posibilidad de disolver cobalto en soluciones acuosas a través del método de lixiviación agitada. Al considerar este tipo de proceso, se puede inferir que el enfoque preponderante será en materias de la hidrometalurgia, no incluyendo el análisis de etapas previas o posteriores, como etapas de conminución o procesos de la electroquímica. Tampoco se tomará en cuenta una evaluación de índole económica en la extracción de cobalto por técnicas de lixiviación, dado que el fin mayoritario, es ampliar el campo de alternativas hidrometalúrgicas en la extracción de esta especie que tanta relevancia ha adquirido en este último tiempo.

Por otro lado, el trabajo experimental realizado es desarrollado en el Laboratorio de hidrometalurgia del Departamento de Ingeniería en Minas de la Universidad de Santiago de Chile (USACH), liderado por la Dra. Lilian Velásquez. A su vez, los contenidos de cobalto analizados en dicho establecimiento, serán presentados por cobalto y arsénico total, tomando en cuenta las características que la muestra pueda presentar antes de realizar el proceso de lixiviación, como después de ejecutarlo, y así, evaluar los contenidos de las especies antes y después del proceso.

# CAPÍTULO 2: Marco Teórico

## 2.1 Antecedentes del arsénico

El arsénico fue descubierto en el año 1250 por el químico medieval Alberto Magno, y desde épocas antiguas se le considera en grupos de sulfuros y óxidos minerales. Este elemento, resulta ser un metaloide con propiedades cristalinas y cierto grado de fragilidad. A su vez, se pueden hallar alotropos con tonalidad amarilla, negro y gris similar al acero (Pino, 2005). En la Tabla 2.1 se muestran características que complementan la descripción del arsénico.

**Tabla 2.1:** *Características del arsénico (Pino, 2005)*

| Ítems                         | Características |
|-------------------------------|-----------------|
| Símbolo                       | As              |
| Número Atómico                | 33              |
| Masa Atómica                  | 74.92 g/mol     |
| Números de Oxidación          | -3, +3, +5      |
| Densidad (g/cm <sup>3</sup> ) | 5.73            |
| Punto de Fusión (°C)          | 817             |
| Punto de Ebullición (°C)      | 603             |

Lenntech et al., (2019), señala que en la naturaleza, es común encontrar al arsénico asociado con el cobalto, sin embargo, también se puede hallar combinado con azufre o con metales de manganeso, hierro, níquel, plata o estaño. La arsenopirita (FeAsS) es el principal mineral del arsénico conteniendo cerca del 46% de este elemento. Este último, también puede hallarse en arseniuros metálicos como la lollinguita (FeAs<sub>2</sub>), nicolita (NiAs), el cobalto brillante (CoAsS), la esmaltita (CoAs<sub>2</sub>) y la escuterudita (CoAs<sub>3</sub>). Entre los minerales que contienen azufre, destaca la realgarita (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) y el oropimente (As<sub>4</sub>S<sub>6</sub>), mientras que de los óxidos, la arsenolita

(As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>) es el más importante (Lenntech, 2019). También es posible hallar arseniatos como la eritrina (Co<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*8H<sub>2</sub>O) y la escorodita (Fe<sup>+3</sup>(AsO<sub>4</sub>) \*2H<sub>2</sub>O).

### **2.1.1. Usos del arsénico**

Según Muñoz et al., (2016), pese a su alto riesgo de toxicidad, el arsénico es uno de los pocos minerales útiles con un 99.99% de pureza. Como se menciona en el párrafo anterior, la arsenopirita (FeAsS) es el principal mineral de arsénico, lo cual es respaldado por su amplio apoyo en áreas de pintura, tratamiento de maderas, anticorrosivos, productos agrícolas, bronceadores de piel, cerámicas, alimento para animales, gases venenosos de uso militar, entre otros (Aguilar, 2019). En áreas de medicina, el Manual de Materia Médica 1899 de Merck, indica un importante uso de arsénico para tratar padecimientos de diabetes, bronquitis y malaria, además de neuralgias, gastralgias y desórdenes uterinos, señalando al tónico de Fowler (sal que se obtiene al disolver el óxido de arsénico (III) con una disolución de carbonato de potasio) como un reconocido medicamento para esos años, pero que actualmente es utilizado como raticida (Silva, 2013). Por otro lado, el óxido de arsénico destaca en la producción de vidrios, mientras que para pigmentos y juegos pirotécnicos los sulfuros de arsénico resultan esenciales (Aguilar, 2019; Lenntech, 2019). En el estado sólido, destaca el arseniuro de galio (GaAs) empleado frecuentemente en las placas de energía solar. Sin embargo, es en los satélites artificiales que ha tenido su mayor éxito, ya que se logra justificar la eficiencia que ofrece comparado al alto costo que demanda. Además, el GaAs se ha masificado en materiales láser, es parte fundamental de dispositivos celulares, i-Pods, reproductores digitales, y como agente acelerador en la producción de varios otros aparatos (Silva, 2013; Lenntech, 2019).

### **2.1.2. Efectos del arsénico en el Medio Ambiente**

El arsénico es un elemento natural que puede ser encontrado en el medio ambiente. Se puede hallar en la superficie terrestre en rangos que van desde los 0.2 a los 40 mg / Kg (Amaibi, Entwistle, Kennedy, & Cave, 2019) logrando entrar al aire a través de las tormentas de polvo, y a las aguas por medio del escurrimiento de las mismas (Lenntech, 2019). Al comportarse como un compuesto móvil, se pueden evitar grandes concentraciones de este elemento en un sitio específico, sin embargo, debido a su fácil esparcimiento la contaminación por arsénico resulta en una delicada situación. Por otro lado, a causa de las emisiones por la industria del cobre, la producción de plomo, zinc, la actividad de fundiciones y la agricultura, el arsénico se ha desplazado a lugares donde naturalmente antes no existía y se ha depositado en grandes cantidades en el ambiente y en organismos vivos. En agua dulce, por ejemplo, las plantas absorben con facilidad al arsénico, lo que perjudica el material genético de los peces que se alimentan de ellas, poniendo en riesgo a las aves y seres humanos que consuman estos organismos marinos (Lenntech, 2019).

### **2.1.3. Efectos del arsénico en la Salud**

El arsénico puede llegar a ser un elemento extremadamente tóxico para el ser humano. Según Amaibi et al., (2019), debido a que este elemento se puede encontrar en el ambiente terrestre y acuoso, puede llegar a ser el mayor riesgo para la salud. La exposición a altas concentraciones de arsénico causa daños agudos que pueden llegar a ser letales. De la misma manera, como muestra la Figura 2.1, la exposición e ingesta prolongada a concentraciones relativamente bajas de arsénico, resulta en efectos negativos a la piel, daños crónicos, entre otros. Además, a largo plazo, la exposición al arsénico puede causar diferentes tipos de cancer que dañan la piel, pulmones, hígado, vejiga, y otros efectos como la pérdida de peso (Lillo, 2008; Amaibi, Entwistle, Kennedy, & Cave, 2019). Para la elaboración del agua potable se permite una concentración máxima de arsénico igual a 0.01 mg / L,

al superar esta concentración de igual manera, el riesgo de cancer al ser humano aumenta.



**Figura 2.1:** *Cáncer de piel producto de la ingesta prolongada de agua con arsénico (Lillo, 2008)*

Individuos que trabajan con arsénico directamente, personas que beben significantes cantidades de vino, se rodean de conservantes de la madera o aquellos que viven en sitios donde el arsénico de los pesticidas ha sido aplicado, son algunos ejemplos donde existe una alta exposición al arsénico (Lenntech, 2019). Existen reportes en varias regiones del mundo donde la contaminación por arsénico a repercutido en enfermedades crónicas, países como la India, Chile, Taiwán, Nepal y Vietnam son de los más significantes (Amaibi, Entwistle, Kennedy, & Cave, 2019).

Por otra parte, la exposición puede ser frente a un arsénico de tipo orgánico o inorgánico. Este último, además de los daños mencionados en párrafos anteriores, puede provocar daños a la salud como la irritación de estómago e intestinos, disminución de glóbulos rojos y blancos, irritación de los pulmones, y daños más

ceveros a la medida que el individuo se exponga a concentraciones mayores, tales como infertilidad, abortos, perturbación en el corazón, graves daños al cerebro, cáncer y efectos negativos al ADN. En contraparte, el arsénico orgánico no posee el mismo grado de toxicidad. Este no puede causar cáncer ni daños al ADN, pero a grandes dosis puede generar lesiones al sistema nervioso y dolores de estómago (Lenntech, 2019).

#### **2.1.4. Arseniuro para elementos estratégicos como el cobalto**

A pesar de presentar problemas importantes, el arsénico en calidad de arseniuro, resulta ser un recurso valioso para la lixiviación de elementos estratégicos como el cobalto, que en 2017 fue calificado por la Comisión de la Unión Europea como un elemento crítico (Giebner, 2019). Algunos minerales de arseniuro como la saflorita ( $\text{CoAs}_2$ ) y la escuterudita ( $\text{CoAs}_3$ ) podrían ser un recurso fundamental para la obtención del cobalto. Los arseniuros a pesar de ser minerales raros, pueden ser hallados en ciertos depósitos alrededor del mundo, tales como; el Distrito de Cobalt Ontario (Canadá), Pirineos Centrales (España), Cárpatos (Eslovaquia), Spessart (Alemania) y el más importante, el Distrito de Bou Azzer (Marruecos).

La producción de cobalto a partir de arseniuros es insignificante hasta ahora, lo que impulsa prácticas de investigación y pruebas experimentales.

## **2.2 Antecedentes del cobalto**

A lo largo de la historia, se reconoce al químico minerólogo de Suecia Georg Brandt como el descubridor del cobalto entre los años 1730 y 1735, considerándolo como un elemento químico básico. Dentro de las características del cobalto (Survey, 2009), se destaca por ser un metal de aspecto brillante, grisáceo, plateado y quebradizo. Además, es muy duro y puede tener un alto brillo. En la tabla periódica, se sitúa entre el hierro y el níquel, posicionándose como un metal de transición, lo

que conlleva altos puntos de fusión y ebullición, además de ser un buen conductor térmico y de la electricidad (Corp, 2020). En sus propiedades presenta un comportamiento ferromagnético, lo que le brinda la capacidad de ser magnetizado. Además, por su capacidad de formar aleaciones con otros metales tiene una importante participación en la industria; impartiendo resistencia a temperaturas elevadas y la capacidad de mantener sus propiedades magnéticas a temperaturas cercanas a los 1121 °C. En la Tabla 2.2 se muestra un resumen de las principales características que se han mencionado del cobalto.

**Tabla 2.2:** *Características del cobalto (Corp, 2020)*

| <b>Ítems</b>                  | <b>Características</b> |
|-------------------------------|------------------------|
| Símbolo                       | Co                     |
| Número Atómico                | 27                     |
| Masa Atómica                  | 58,93                  |
| Números de Oxidación          | +2, +3                 |
| Densidad (g/cm <sup>3</sup> ) | 8.87                   |
| Punto de fusión (°C)          | 1495                   |
| Punto de Ebullición (°C)      | 2927                   |
| Orden Magnético               | Ferromagnético         |

Actualmente, no es posible hallar cobalto en estado puro en la naturaleza, pero sí de manera distribuida y ampliamente en la corteza terrestre, que en la mayoría de los casos se encuentran en promedio concentraciones cercanas a las 25 ppm. El cobalto, es común hallarlo como especie mineral junto al níquel en meteoritos de hierro, además de asociarse como subproducto del cobre y la plata. Pero en otras ocasiones, se pueden hallar variables porciones en plantas, animales y suelo. Sujeto a esto último, el cobalto es vital para la salud de muchos organismos y constituye una parte importante de la vitamina B12, que a menudo se administra como suplemento para los animales de pastoreo (Survey, 2009).

### 2.2.1. Mineralogía del cobalto

Hay muchos minerales que contienen cobalto o están relacionados con el mismo, a pesar de que varios son raros o exclusivos de localidades específicas. Existen principalmente 30 minerales que poseen cobalto y más de 100 que contienen proporciones menores de metal, o que contienen cobalto como sustituto de otros elementos. El cobalto se encuentra generalmente en el lugar del hierro y el níquel, ya que las propiedades entre estos suelen ser similares. Además, el cobalto puede cumplir el papel de metal de transición en muchos compuestos químicos y minerales.

Es muy común encontrar cobalto mineral en la forma de sulfuros, sulfosales, arseniuros y óxidos. Cada uno de los entornos en que se generan concentraciones de mineral cobalto pueden ser ejemplos muy diversos de mineralización, y cada concentración, debe ser lo suficientemente alta como para que su extracción sea económicamente rentable (Survey, 2009). La Tabla 2.3 menciona algunos minerales que contienen cobalto, que en el general de los casos sus cantidades no son muy significativas económicamente, sin embargo, los depósitos lateríticos e hidrotermales asociados a espinela y clorita resultan ser puntos atractivos en lo económico.

**Tabla 2.3:** *Minerales que contienen cobalto (Survey, 2009)*

| Nombre                   | Grupo      | Fórmula  | Contenido de Co% |
|--------------------------|------------|--|------------------|
| Eritrina                 | Arseniato  | $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$                              | 18.7 – 26.3      |
| Esmaltita (Escuterudita) | Arseniuro  | $(\text{Co},\text{Ni})\text{As}_3$   | 10.0 – 20.9      |
| Cobaltita                | Sulfosales | $\text{CoAsS}$   | 26.0 – 32.4      |
| Carrolita                | Sulfuro    | $\text{Cu}(\text{Co},\text{Ni})_2\text{S}_4$   | 35.2 – 36        |
| Linaeita                 | Sulfuro    | $\text{Co}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{S}_4$   | 58.0             |
| Asbolita (Asbolana)      | Óxido      | $(\text{Ni},\text{Co})_{2-x}\text{Mn}^{4+}(\text{O},\text{OH})_4\text{nH}_2\text{O}$ | 0.5 – 5.0        |

### **2.2.2. El cobalto en la naturaleza**

Hasta antes del año 1965, las únicas concentraciones de cobalto reportadas en la literatura se situaban en aguas costeras muy atípicas para las condiciones oceánicas. A grandes rasgos, se reportaban concentraciones de 100 a 700 ng Co/L, pero estudios posteriores mostraban cifras notoriamente más bajas y bastante variables. Un estudio (Baran, 2018), revela que las concentraciones superficiales en el Océano Pacífico Norte-Central están cercanas a los 10 ng Co/L, en el Océano Pacífico tropical NE alcanzan los 20 ng Co/L, mientras que el Mar de Bering y el Mediterráneo poseen valores de 30 y 20 ng Co/L respectivamente. Otras investigaciones (Townley et al., 2017), señalan que el cobalto se halla profusamente distribuido en la corteza terrestre en concentraciones cercanas a los 22 ppm, obteniendo el trigésimo lugar como el elemento más abundante en la superficie terrestre.

### **2.2.3. Usos del cobalto**

Dentro de los usos más atractivos que ofrece el cobalto, está la importante participación en la fabricación de baterías. La revolución de coches eléctricos durante los últimos 20 años ha generado que el cobalto sea protagonista en la demanda de los componentes necesarios para las tecnologías eléctricas (COCHILCO, 2018).

Sin embargo, el cobalto presenta una variada gama de aplicaciones que lo hace un mineral atractivo a escala industrial. Lo cual se puede ver en detalle según una investigación realizada por Mac (2019):

- Se han encontrado cerámicas y vidrios pigmentados por cobalto con hallazgos que se remontan 3.000 años a.c., catalogándolo como uno de los primeros usos de este mineral. Por otro lado, aunque suele ser un metal frágil y poco maleable en bruto, pasó a ser muy importante en la industria,

ya que al combinarlo con otros metales permite fabricar superaleaciones para la producción de motores y turbinas de avión, turbinas de gas y otros equipos que son sometidos a gran esfuerzo.

- También se usa en la fabricación de brújulas, sistema de bolsas de aire de los automóviles, fabricación de imanes que posteriormente son utilizados para la fabricación de audífonos de equipos musicales, así como micrófonos y otros equipos de sonido.
- Existe una alta demanda para fabricación de herramientas de corte, pues una gran parte de las cuchillas o discos de corte se hacen a base de estelita, que es una mezcla de cobalto, cobre y tungsteno muy resistente a la temperatura y fricción.
- En el mundo de la ortopedia, el cobalto tiene gran utilidad, pues al ser combinado con el titanio y el acero inoxidable puede usarse en la fabricación de prótesis de articulaciones y devolver la movilidad a miles de personas cuyas coyunturas han sido afectadas por enfermedades degenerativas, lesiones o por el paso de los años.
- Además, este metal resulta ser útil en el tratamiento de algunos tipos de cáncer a través de la técnica de radioterapia. Desde 1960, se comenzó a implementar en hospitales especializados para irradiar tumores y destruirlos sin comprometer en gran medida otras zonas del cuerpo. Para esto, es usada la forma cobalto-60.
- Por otra parte, el mundo de la agricultura y ganadería no está exento de los beneficios del cobalto, pues ya sea en forma de cloruro, acetato o nitrato, se puede utilizar para corregir deficiencias de minerales en los suelos donde pascan el ganado. Además de estimular el crecimiento de bacterias que fijan el nitrógeno en el suelo propiciándolo para el cultivo de cereales y leguminosas (Mac, 2019).

## Primeros usos del cobalto

Como se menciona más arriba, el cobalto se ha utilizado desde épocas muy antiguas (3000 a.C., según Mac et al., 2019). En aquellos tiempos, predominaba la pigmentación de cerámicas, vidrios y otros elementos para ornamentación. La Figura 2.2 muestra algunos ejemplos, donde se puede apreciar una vasija egipcia que data del 1640 a.C. La nación de Egipto, fue la primera en usar el cobalto con funciones de pigmentación, mientras que para el siglo IX a.C. los Asirios daban uso al cobalto a fin de lograr el tinto azul con el que pintaban sus frescos. Dicha técnica, consistía en pigmentos secos que eran mezclados con cal y agua para su aplicación (Negreira, 2015). Más adelante, en el siglo VI d.C. su uso ya alcanzaba al medio Oriente. Posteriormente, en Europa, la utilización del cobalto para pigmentación destaca en conocidas obras del siglo XVI, tales como; *Pirotecnia de Vannoccio Biringuccio (1540)* y *de Re Metalica de Georg Agrícola (1556)* según lo detalla Enrique Baran (2018).



**Figura 2.2:** Loza y vidriería pigmentada con cobalto (Alves, 2009; Vargas, 2018)

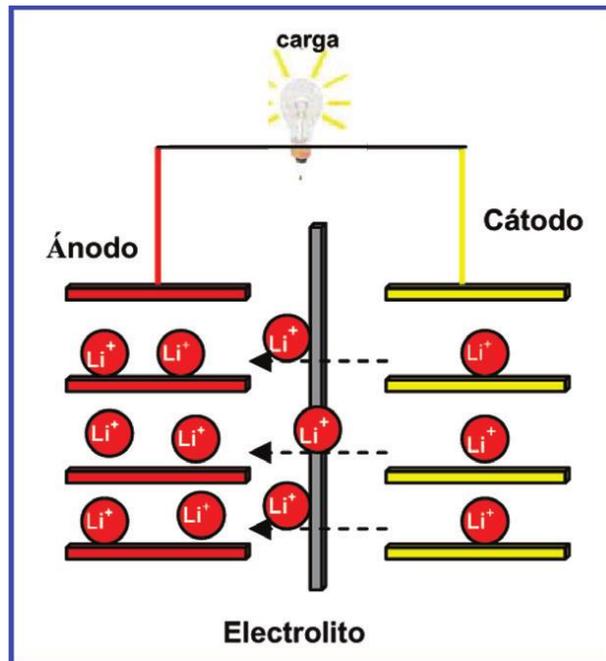
### **2.3 La fiebre del cobalto**

El mineral de cobalto hasta hace unos años, pasaba inadvertido en comparación a la fuerte industria del cobre como protagonista principal en la minería chilena. Hasta el año 2010, el consumo de cobalto se limitaba a diversos usos, siendo el más especial, las aleaciones de acero en motores y turbinas para la industria aeroespacial, la cual demanda alrededor de 55.000 ton anuales. Sin embargo, mediante la investigación desarrollada por la industria japonesa que se relaciona con la tecnología en el almacenamiento de energía, fue ampliado el uso del cobalto como un componente clave en la fabricación de cátodos para baterías de ion litio (LIB). Gracias a la resistencia que el cobalto tiene a altas temperaturas, su incorporación a las baterías ya señaladas, evita que los iones de litio formen dendritas, lo que previene un sobrecalentamiento en el sistema y optimiza el proceso energético. Esta, es la principal razón que ha generado un aumento en la demanda de cobalto y el resultado de que el 45% de la producción mundial se destine a baterías, con la expectativa de que ese porcentaje aumente a un 60% o 70%, según lo señala Ignacio Moreno, gerente de Chilean Cobalt Corporation (2018). Sumado a esto, la llegada de las baterías de ion litio y el auge de la electromovilidad, han contribuido al crecimiento sustancial en la demanda de cobalto. De hecho, algunas investigaciones (CRU, 2018), disciernen que este mineral sería un protagonista clave en los vehículos eléctricos (EV) y en la composición de baterías de litio-cobalto de alta densidad.

#### **Baterías de Ion Litio**

Este tipo de batería, también conocida como batería Li-Ion, consiste en un dispositivo diseñado para almacenar energía eléctrica mediante una sal de litio, la cual funciona como un electrolito a fin de conseguir los iones necesarios para la reacción electroquímica entre el cátodo y el ánodo del sistema. En los últimos años,

se han logrado considerables avances en baterías de ion litio, logrando ser las mejores candidatas para dispositivos portátiles, como teléfonos celulares, vehículos eléctricos y estaciones de almacenamiento de energías (Zhu, Hu, & Xu, 2019; Meng, 2019). La Figura 2.3 muestra un bosquejo básico de lo que trata una batería de ion litio, la cual genera procesos de descarga y carga a través del desplazamiento de los iones de un electrodo a otro.



**Figura 2.3:** Esquema básico de una batería de ion litio (LIB) (Isasi & Pérez, 2009)

La prevención de fallas mecánicas y electroquímicas en las baterías de ion litio, son importantes aspectos a considerar para el diseño y rendimiento de la misma. Las fallas internas son los factores de mayor gravedad, involucrando pérdidas en materiales de electrodos, deformación de la estructura y el crecimiento de la dendrita de litio (Meng, 2019). Esta última, resulta ser la situación de mayor peligro y riesgo. Al momento que la dendrita conecta el ánodo con el cátodo se provoca un cortocircuito en el sistema generando fenómenos de elevadas temperaturas, lo que resulta ser una seria cuestión de seguridad. Pero como se ha señalado en el ítem

anterior, debido a las propiedades que el cobalto ofrece, la participación de la dendrita en baterías de ion litio podría ser inhibida mejorando el dispositivo de almacenamiento energético. Isasi et al., (2009), señala que algunas de las baterías de ion litio compuestas por cátodos de  $\text{LiCoO}_2$  ya han aparecido en el mercado, las que pueden recargarse hasta 2500 veces y constituyen una alternativa atractiva de la electrónica de consumo debido a su bajo precio. Además (Isasi & Pérez, 2009), señala que dichas baterías, forman parte de una tecnología que se encuentra en un estudio progresivo.

Por otra parte, según estudios realizados por Chilean Cobalt Corp (2020), dentro de las formulaciones catódicas más potentes para baterías de ion litio resulta ser necesario el cobalto, entregando beneficios tales como; ligerosa en la batería, seguridad, estabilidad y longevidad de la batería, rápida recarga y alta densidad de potencia desde una pequeña cantida de espacio.

## **2.4 Principales depósitos de cobalto**

En los últimos 10 años, no ha variado mucho la base de recursos y reservas de las especies de cobalto. Según el Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS), las principales fuentes consideran en primer lugar; Depósitos Estratiformes de cobre en la región del Cinturón de cobre, principalmente en la República Democrática del Congo (RDC) y Zambia, en África. Estas localidades, albergan más del 50% de las reservas mundiales de cobalto. En segundo lugar, están los Depósitos de laterita de níquel en Australia, Indonesia, las Filipinas, Nueva Caledonia, Madagascar y Cuba. En un tercer puesto, se contemplan Depósitos de sulfuro de níquel en rocas máficas y ultramáficas en países de Canadá, Rusia y Australia Occidental. Por último, la USGS, también ha considerado relevante Depósitos en el lecho marino, al fondo del océano Atlántico, Pacífico e Índico, que debido al avance tecnológico marino y minero han aumentado las probabilidades de explotar dichos nódulos a futuro. Estos últimos, representan cerca de 120 millones de toneladas de cobalto, mientras que

los recursos terrestres identificados contienen cerca de 25 millones de toneladas del metal (CRU, 2018).

## **2.5 Minería del cobalto**

Los minerales de cobalto se agrupan principalmente en arseniuros, sulfuros, sulfoarseniuros y óxidos (Townley et al., 2017). Se pueden hallar en muchas rocas, suelos y agua de mar, aunque suelen estar a concentraciones muy bajas y los depósitos para explotación ocurren solo en algunos lugares. Townley et al., (2017), señala que la dependencia del tamaño, grado de mineralización, morfología y proximidad a la superficie, son los parámetros que definen si los yacimientos se explotan con métodos subterráneos, a rajo abierto o con la combinación de ambos. Mediante estas técnicas, los minerales que contienen cobalto no se extraen por el contenido de esta especie, sino que se obtienen como subproducto a partir de componentes como el cobre, níquel, plata, oro, plomo, y zinc (Rao, 2000). La producción de cobalto al año 2017 fue representada por un 66.4% y un 31.8% como subproducto de mineral de cobre y níquel respectivamente (CRU, 2018).

La Tabla 2.3 muestra los minerales de cobalto con mayor atractivo económico cuando este elemento es rentable extraerlo.

### **2.5.1. Minería y explotación alrededor del mundo**

A escala mundial, la minería que obtiene cobalto como subproducto del níquel se puede encontrar en todo el mundo, mientras que el cobalto que se recupera como subproducto del cobre se concentra principalmente en la zona de África Central. Sin embargo, existe un leve porcentaje de 1.8% que representa la producción global de cobalto como minería primaria, la cual es desarrollada en la mina Bou Azzer en Marruecos (CRU, 2018). En este depósito, los minerales principales son

escuterudita y eritrina, de los que se pueden obtener un concentrado de 10% Co considerando una alimentación de un 0.9% Co (Rao, 2000).

A pesar de que en Bou Azzer se extraiga el cobalto como mineral primario, aquí no es donde se genera la mayor producción. Este galardón, se lo lleva con creces la República Democrática del Congo (RDC), que en el 2018 llegó a producir 140 millones de toneladas métricas equivalentes al 60% del consumo mundial. En las provincias de Katanga, que alberga mineras como Tenke, Fungurume, Mutanda y Ruashi es donde la extracción del cobalto adquiere mayor protagonismo (TECHNOLOGY, 2019).

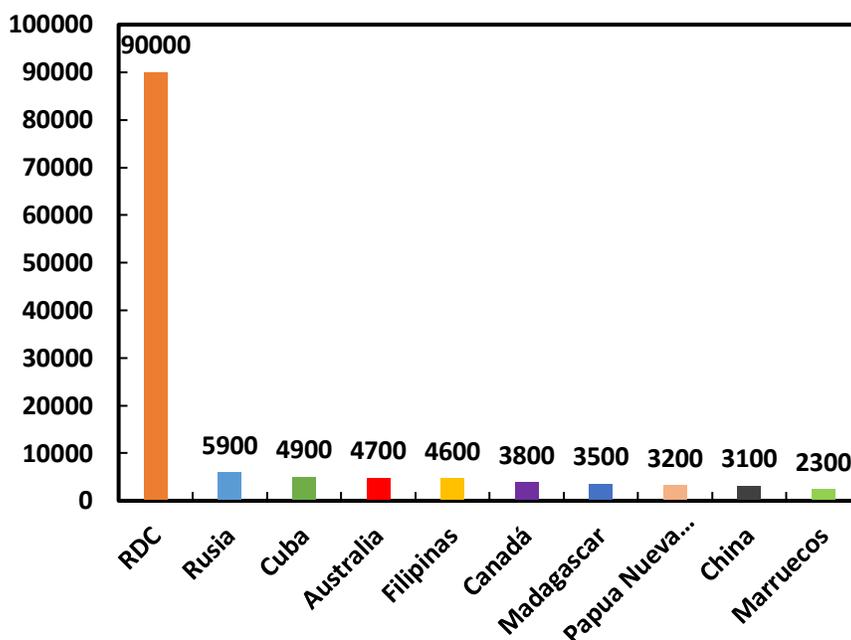
Según lo anunciado por COCHILCO (2018), la mina de cobre y cobalto Katanga Mining ubicada en la República D. del Congo, anunció en los primeros meses del año 2018, un aumento en la producción de cobalto con el fin de potenciar productivamente a este distrito e impulsar al país como el mayor productor del mundo.

Para el año 2018, la Figura 2.4 muestra los principales puntos de producción a nivel mundial, ya sea como subproducto o fuente primaria, además de señalar la cantidad de toneladas de cobalto producidas en cada zona.



**Figura 2.4:** Producción global de cobalto según tipo de mineral (ton de Co) (CRU, 2018)

Por otra parte, la Figura 2.5 muestra la producción anual de cobalto hasta el año 2019 (TECHNOLOGY, 2019). Al igual que el año 2018, la República D. del Congo lidera el podio, esta vez produciendo cerca de 90.000 toneladas de cobalto, y que por el momento, resulta en una cantidad inalcanzable para el resto de los países. Sin embargo, no es motivo para ignorar las atractivas cifras de otros países; La Figura 2.5 muestra que Rusia genera cerca de 5.900 toneladas al año, seguido de Cuba y Australia con 4.900 y 4.700 toneladas respectivamente. En cifras más bajas, pero no menos importantes, aparecen Filipinas, Canadá, China, entre otros. A su vez, Marruecos, a pesar de no generar cantidades como países anteriormente señalados, es el único que en la actualidad procesa cobalto desde una fuente primaria, además de tener reservas de 17.000 Mt de cobalto.



**Figura 2.5:** Principales productores de cobalto en el mundo al año 2019 (TECHNOLOGY, 2019)

Por otro lado, la producción de cobalto en el territorio nacional, resulta ser tan insignificante, que no alcanza si quiera a ser registrada en la gráfica anterior.

### 2.5.2. Minería de cobalto en Chile

Antecedentes históricos, documentan que la explotación de cobalto (Co) en Chile fue a partir del año 1844, finalizando en el siglo pasado, hasta el año 1944. Algunos de los yacimientos explotados se sitúan en la región de Atacama, de Coquimbo y Metropolitana, correspondientes en primer lugar a cuerpos de vetas, brechas y algunas veces en mantos. A través de la historia, son dos los distritos que han marcado la diferencia en la producción de cobalto como una mena primaria, los cuales son el distrito San Juan en la región de Atacama, y el distrito Tambillos en la región de Coquimbo. En el primero, presentándose mineralización primaria de

cobaltita frecuente en sistemas de vetas con leyes medias cercanas al 1.6% Co, siendo orientada parte de su producción a la explotación de menas secundarias (oxidadas) principalmente eritrina, con leyes cercanas al 6,4% Co. Además, análisis mineralógicos revelan que la consistencia de la mena primaria posee pirita, pirrotina, calcopirita y escuterudita, mientras que en la zona oxidada se puede apreciar presencia de crisocola, malaquita, azurita, antlerita, eritrina y óxidos negros de cobalto.

Por otra parte, en el distrito de Tambillos existen hallazgos de yacimientos mantiformes con menas primarias de cobalto (Co), donde su mineralogía presenta calcopirita, pirita, arsenopirita, esfalerita, galena y cobaltita como el mineral primario de cobalto por sobre los sulfuros ya mencionados. Dentro del distrito, se manipularon leyes de explotación en el año 1942 desde un 4% a un 5%, y una ley media reportada en el año 1968 de 1% Co (Townley et al., 2017). Mucha información de los recursos actuales en este distrito no se tiene, sin embargo, se presume que los escasos desmontes de mineras como el Buitre y Minillas debieran contener leyes inferiores al 1% de Co.

En otras zonas del territorio nacional, la región Metropolitana reporta históricamente explotación de cobalto en yacimientos de vetas en sectores de El Volcán y Río Maipo, con una mena primaria de sulfuros con leyes medias entre 0.5 y 0.7% Co, logrando tener leyes máximas de 2.4% a 2.58% Co. Por otro lado, el distrito de Carrizal Alto en la región de Atacama, es otro punto en el que se ha descrito explotación de cobalto con su respectiva mineralización, siendo la cobaltita el principal mineral. De este distrito, no se cuenta con algún tipo de información en cuanto a leyes de Co (Townley et al., 2017).

En Chile existen diversos prospectos de mineral de cobalto, los cuales resultan en atractivas fuentes de explotación mineral según lo demuestran los antecedentes históricos. Uno de los puntos de mayor interés, tanto nacional como internacional, es la localidad de la Cobaltera, ubicada en el distrito de San Juan (COCHILCO, 2018). En esta zona, a principios del año 2018 el fondo de inversión estadounidense Genlith asesorado por la organización de Chilean Cobalt Corporation, firmó un

contrato que comprende campañas de exploración y explotación con sus respectivos presupuestos. Además, se ha proyectado que la compañía podría comenzar a producir en el año 2022, luego de formular un proceso metalúrgico para el procesamiento del mineral de cobalto en la región. Otros proyectos, corresponden a una relación comercial entre la Empresa Nacional de Minería (ENAMI) y la compañía Red Metal, quienes buscan explotar minerales de cobalto en el distrito de Carrizal Alto (COCHILCO, 2018).

## **2.6 Potenciales de cobalto en Chile**

Investigaciones de Townley et al., (2017), describen amplios ambientes mineros en los que pudiesen existir potenciales recursos de cobalto en el territorio nacional. En los siguientes ítems, se clasifican yacimientos en los que la especie de cobalto se encuentre como una mena primaria, como un subproducto o en depósitos de relaves con un posible crédito de producción.

### **2.6.1. Yacimientos Potenciales de cobalto como Mena Primaria**

Si bien antecedentes históricos confirman la explotación de cobalto como mena primaria en determinados yacimientos, suelen ser en distritos muy acotados, principalmente depósitos del distrito San Juan y Carrizal Alto, ambos en las cercanías de la ciudad de Huasco de la región de Atacama. En estos sectores, la mineralización de cobalto predomina en forma de sulfosales y arsenato de cobalto, representado este último por ocurrencias de eritrina y siendo la cobaltita el sulfosal predominante (Townley et al., 2017). Por otra parte, las actividades de explotación en estos distritos han estado cerradas por largo tiempo, mientras que la faena de La Cobaltera (la más relevante históricamente) solo es un atractivo turístico en base a sus ruinas. Sin embargo, en los alrededores existe una actividad minera de

pequeña escala que explota óxidos de cobre el cual es enviado a la planta de ENAMI en Vallenar.

Otros yacimientos de cobalto como mena primaria, según lo confirma Townley et al., (2017), son yacimientos del distrito Tambillos – Minillas, en los que ocurren cuerpos de vetas, menores brechas y cuerpos mantiformes con mineralización de sulfuros de cobre y sulfosales de cobalto (cobaltita como referente). Actualmente existe explotación de minerales de cobre como mena principal y nula información en cuanto a la extracción de cobalto. Por otro lado, en los sectores de El Volcán y Alto Río Maipo, se alojan potenciales que podrían contener mena primaria de cobalto, habiendo sistemas de pequeñas vetas con potencias que no superan los 30 cm (Townley et al., 2017).

En la actualidad, cada uno de los yacimientos señalados pudiesen tener potenciales remanentes de cobalto como mena primaria, pero se requiere un estudio a mayor profundidad.

### **2.6.2. Yacimientos Potenciales de cobalto como Subproducto**

Los yacimientos del tipo óxidos de hierro-cobre-oro (IOCG), son los primeros que se podrían relacionar a depósitos con mineral de cobalto como un subproducto potencial o relevante. El yacimiento de La Candelaria o los que se sitúan en Punta del cobre, son prospectos prioritarios de evaluación. Si bien no se reportan recuperaciones de cobalto como subproducto, dado las condiciones mineralógicas que se generan, no mitiga la posibilidad de potenciales no estudiados (Townley et al., 2017). Otros depósitos a considerar son los que se hospedan en el Sistema de Fallas de Atacama (SFA), entre las regiones de Atacama y Coquimbo, los que son del tipo óxidos de hierro-apatito (IOA) y la principal fuente de hierro en Chile. Aunque no exista evidencia en cuanto a recuperaciones de cobalto, no se descarta su ocurrencia. Lo que es aplicable a yacimientos como Manto Verde, Los Colorados, El Algarrobo y El Romeral.

### **2.6.3. Relaves Potenciales de cobalto**

A través de los años se ha acumulado un gran volumen de desechos o relaves mineros a causa de las operaciones de la pequeña, mediana y gran minería. Los inmensos depósitos de relave resultan ser pasivos ambientales que sufren una escasa evaluación de sus potenciales como activos mineros. En el caso del cobalto, los minerales que contienen de manera potencial a esta especie, no son recuperados en procesos mineros por cobre, oro o hierro, declarando automáticamente al cobalto como participe de la ganga con destino a depósitos de relave (Townley et al., 2017). En la mayoría de los depósitos mineros en Chile, se desconoce la ocurrencia del cobalto, al compararse con procesos en que participan minerales de cobre, oro, hierro, entre otros, resulta difícil en una primera instancia determinar el grado de interés que este elemento pudiese alcanzar. Por otra parte, como se ha mencionado en textos anteriores, el cobalto casi siempre se puede hallar como subproducto de la minería de otros metales, principalmente del cobre y níquel. Por lo tanto, en relaves nacionales, se espera que el cobalto este asociado a los principales yacimientos del país en donde se extrae cobre, sobre todo en los que contienen sulfuros. Según British Geological Survey (2009), en yacimientos de sulfuros magmáticos – hidrotermales las leyes típicas de cobalto que se pueden encontrar son de 0.1% Co.

## **2.7 Metalurgia extractiva del cobalto**

La gran mayoría de los recursos de cobalto se reservan en lateritas, de las cuales solo se deriva aproximadamente el 12% del cobalto (Guanghui, 2011). Estudios donde se ha procesado este elemento desde reservas lateríticas (Betancourt, 2006; Guanghui, 2011; Li, 2018; Rubisov & Papangelakis, 2000) confirman el hecho que cerca del 98% de los minerales de cobalto se encuentran como subproducto (CRU, 2018), y por lo tanto, su recuperación depende de los procesos extractivos del metal principal, que en su mayoría son el cobre y níquel. El tratamiento de cobalto,

generalmente contempla etapas de concentración a través de procesos físicos y químicos (que pueden alcanzar hasta un 15% Co) en operaciones de separación magnética, flotación o combinación de ambas, en las cuales, se considera una etapa previa donde la roca es molida en granulometrías que rodean las 200 micras (Rao, 2000; Townley et al., 2017). Como paso final, las especies valiosas de cobalto son separadas de los minerales de ganga, listas y dispuestas para etapas posteriores.

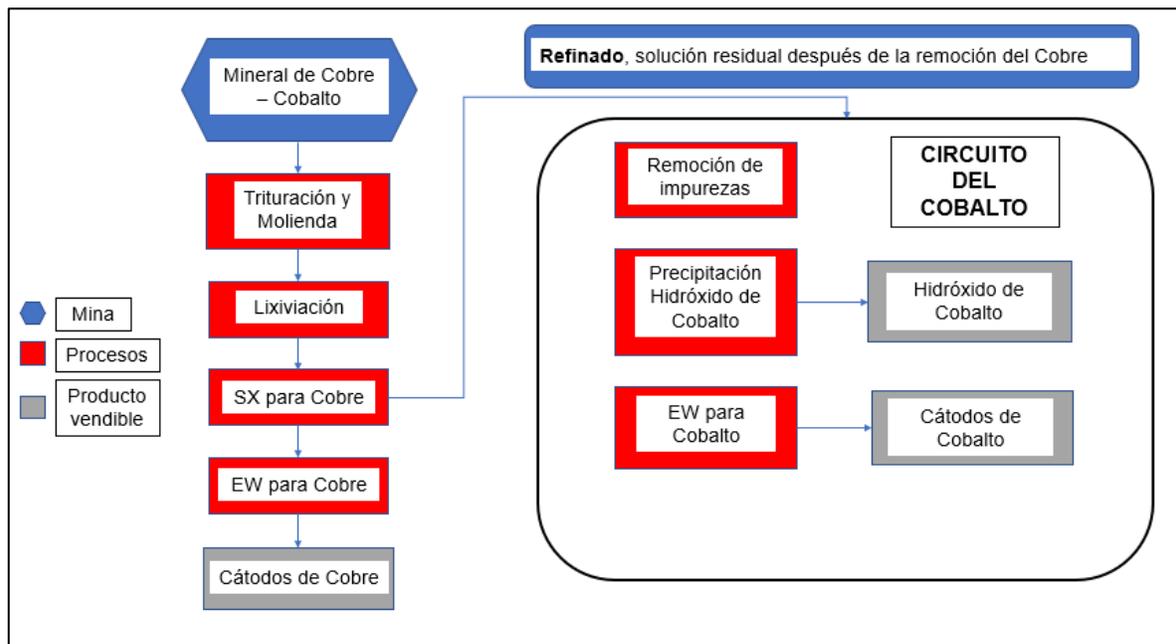
Por otra parte, los procesos para la extracción de cobalto, generalmente dan inicio luego que el metal primario (cobre y níquel comúnmente) son concentrados y extraídos. Cada proceso extractivo, es regido según la mena que se esté tratando. Por otro lado, existen tres procesos predominantes en la metalurgia del cobalto, en los que se encuentran operaciones de la pirometalurgia, vapometalurgia y la hidrometalurgia (Townley et al., 2017).

### **2.7.1. Obtención de cobalto a partir de Mena Primaria de cobre**

Al procesar menas de cobre – cobalto, todo el protagonismo se lo lleva la metalurgia extractiva del cobre. Las especies de cobalto son procesadas prácticamente en forma cruda, teniendo poca importancia la existencia de un mercado para su comercialización. Sin embargo, en el caso de que la recuperación del cobalto sea rentable, el cobalto deja de ser un desecho y pasa a ser un subproducto valioso. Como lo muestra la Figura 2.6, en la etapa de extracción por solvente los iones de cobre reposan en la solución acuosa que es dirigida a una etapa de electroobtención, mientras los iones de cobalto se alojan en la solución orgánica la que es dirigida a un ciclo denominado “circuito del cobalto”. En dicho circuito, se comienza con una etapa de purificación en la que se considera el uso de dióxido de azufre, aire y caliza para precipitar impurezas como el hierro, aluminio, manganeso y rastros de cobre, a fin de aumentar la pureza del cobalto que existe en solución. Del producto anterior, se hace precipitar hidróxido de cobalto en un medio básico agregando óxido de magnesio (MgO), lo que posteriormente, genera la posibilidad de obtener cobalto metálico del hidróxido ya mencionado, a partir de una etapa de

electroobtención. Tanto para minerales de tipo óxidos como sulfuros el procesamiento para el cobalto es similar (CRU, 2018; Lizama, 2019).

Estudios de CRU Consulting et al., (2018) señalan que en ocasiones que el procesamiento de cobalto generaba un costo de producción y de venta mayor a las ganancias obtenidas, las mineras podían escoger anular el circuito de cobalto para mayor conveniencia económica.

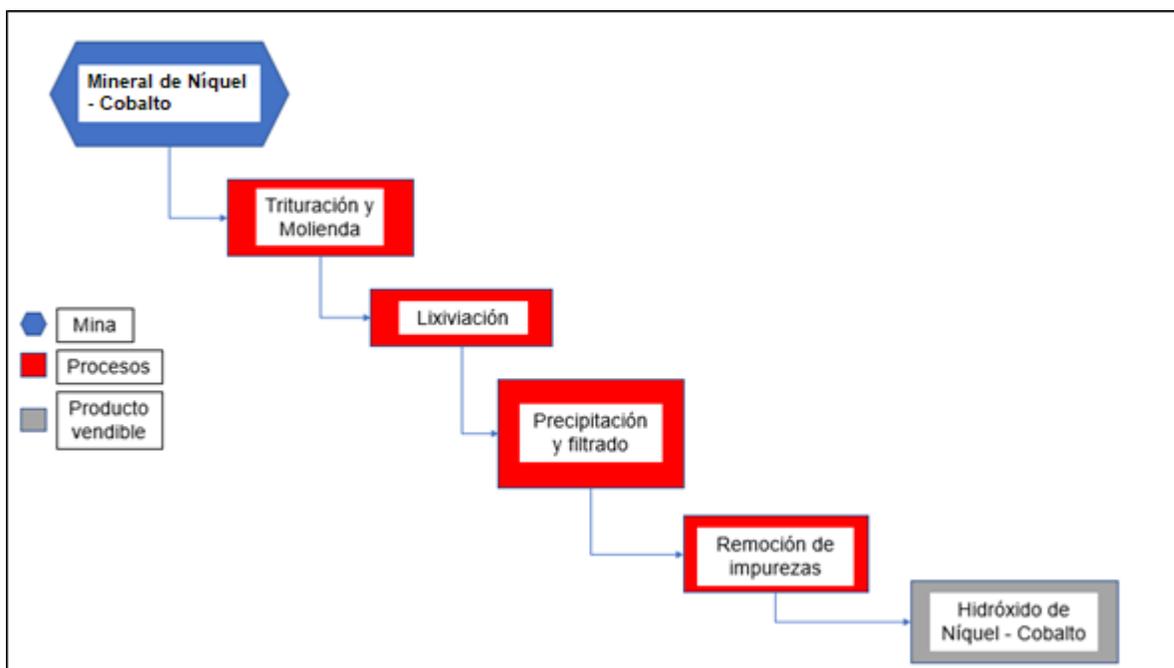


**Figura 2.6:** *Procesamiento de menas de cobre – cobalto (CRU, 2018)*

### 2.7.2. Obtención de cobalto a partir de Mena Primaria de níquel

En comparación a los procesos donde la mena principal es el cobre, al tratar menas donde el níquel es el componente principal, el producto final suele ser combinado en forma de hidróxido de níquel – cobalto, como en la Figura 2.7 se muestra, ambos elementos, suelen ser tratados por vías convencionales donde son previamente triturados y molidos por equipos de conminución, a fin de lograr granulometrías aceptables para los siguientes procesos de concentración. Townley et al., (2017),

señala que estos últimos, pueden ser mecanismos de separación magnética, flotación o combinación de ambas que preparan el mineral para etapas de precipitación y filtrado hasta la remoción de impurezas, a fin de obtener el producto vendible entre níquel y cobalto (CRU, 2018). Estos métodos suelen usarse para lateritas que dan lugar a minerales de tipo óxidos. Sin embargo, cuando no es el caso, se pueden encontrar arseniuros o sulfoarseniuros tratables de igual forma por procesos pirometalúrgicos o por la vía de la hidrometalurgia (Townley et al., 2017).



**Figura 2.7:** *Procesamiento de menas de níquel – cobalto (CRU, 2018)*

### 2.7.3. Pirometalurgia del cobalto

La pirometalurgia es uno de los procedimientos más antiguos, siendo parte de la metalurgia extractiva, conlleva la extracción de metales y su respectiva refinación mediante el uso del calor. Dentro de sus procesos, se consideran etapas de calcinación, tostación, reducción, fusión, entre otras, las que pueden alcanzar temperaturas de 900 °C a 1200 °C, siendo necesario generar altas dosis de energía

a través de combustible fósil o desde suministros eléctricos (Bocanegra, 2015). Su principal objetivo, es extraer el metal de interés, eliminar la ganga y purificar las especies valiosas. Metales como el hierro, níquel, cobre, oro y plata son extraídos mediante la pirometalurgia, que a pesar de proporcionar procesos mucho más rápidos, provocan un alto grado de contaminación al medioambiente.

Townley et al., (2017), señala que para el caso del cobalto, se considera un concentrado del mismo, el cual es tostado de manera parcial y fundido en hornos eléctricos junto a coke y caliza. De estas etapas, se puede obtener una mata ya sea de cobre – cobalto o de níquel – cobalto. Dicha mata, es tratada en convertidores para separar el metal primario de una escoria rica en cobalto. Esta última, requiere ser fundida nuevamente con coke, y así obtener una aleación de ciertos metales que posteriormente son separados por procesos químicos.

#### **2.7.4. Vapometalurgia del cobalto**

La principal función de este método, es transformar compuestos metálicos en vapores metálicos, que al condensarlos pueden ser recuperados con mayor pureza. Townley et al., (2017), señala que este tipo de proceso resulta ser efectivo para el procesamiento de menas lateríticas que presentan elementos de cobalto. Un claro ejemplo, son las lateritas níquelíferas, donde el cobalto se obtiene como un subproducto.

#### **2.7.5. Hidrometalurgia del cobalto**

Existen minerales que no logran concentrarse eficientemente por métodos convencionales de flotación espumante, y por este motivo, son tratados por vías hidrometalúrgicas. En algunos casos, la solución que se obtiene, es precipitada o sometida a operaciones de electrólisis con tal de conseguir la especie de interés. El mineral a lixiviar, es reducido mediante procesos de conminución (etapas de

chancado y molienda, por ejemplo) con el objetivo de exponer una gran superficie de contacto entre el mineral y la solución. En algunos casos (Lu, Dreisinger, & West, 2017), se considera una etapa de aglomeración, es decir, se busca adherir las partículas finas y gruesas para conseguir un tamaño uniforme para la operación siguiente.

El principal propósito de una lixiviación, consiste en la disolución de los compuestos de una especie mineral en soluciones acuosas (Domic, 2001), controlando distintas variables operacionales para un óptimo rendimiento, tales como, porosidad del mineral, permeabilidad, mineralogía, pH, temperatura, entre otras. Este método, resulta ser un proceso bastante antiguo de la hidrometalurgia extractiva, que era hasta hace un tiempo, aplicado netamente a minerales oxidados principalmente de baja ley, pero con el paso del tiempo, avances en investigación y tecnología, han sido considerados los de tipo sulfuros. Estudios en los últimos años (Doyle, 2005), confirman el hecho que la hidrometalurgia genera un bajo impacto nocivo al medio ambiente, lo que resulta ser un valor añadido si se compara con los procesos de fundiciones (Beckel, 2000). Si bien los procesos de la hidrometalurgia no están exentos de riesgos ambientales, son más fáciles de prevenir o corregir que los gases provocados por una fundición.

En los puntos siguientes se profundiza sobre los diferentes métodos y medios que son participes para llevar a cabo operaciones de la hidrometalurgia para minerales de cobalto.

#### **2.7.5.1. Métodos de lixiviación de cobalto**

La lixiviación es la etapa más protagonista en operaciones convencionales de la hidrometalurgia. Su principal objetivo es disolver las especies de valor contenidas en un mineral sólido. Para esto, se utiliza una solución ácida que es diluida en agua, la que posteriormente se pone en contacto con el mineral y las especies de interés se van disolviendo conforme a la solubilidad de las mismas. Sin embargo, la

efectividad del proceso será dependiente de parámetros tales como, temperatura, pH, concentración de ácido, porosidad del mineral, permeabilidad, etc. En minería, la lixiviación se encarga de extraer minerales oxidados y sulfuros de baja ley, presentando una notoria diferencia en la cinética de reacción entre un tipo de mineral y otro. En general, el tiempo de reacción en minerales sulfurados presenta una mayor demora que en minerales oxidados. Por lo tanto, será muy importante las condiciones de operación utilizadas en esta investigación encargada de procesar una muestra sulfurada con el fin de obtener los mejores resultados.

En la industria se reconocen varios métodos de lixiviar especies y componentes minerales, tales como la lixiviación in situ, en pilas, en botaderos, en autoclaves, en medios orgánicos (biolixiviación) y por agitación mecánica. Para la lixiviación de minerales que contienen cobalto existen diversas investigaciones en la literatura que evalúan la viabilidad de su extracción. Por ejemplo, el científico Betancourt (2006), mediante lixiviación en pilas alcanza extracciones cercanas al 50%, y en otros estudios, se pueden ver extracciones del 92% en tan solo 5 minutos utilizando autoclaves (Guanghai, 2011). Por otro lado, las técnicas más reconocidas para la lixiviación de cobalto en medios ácidos son la lixiviación a presión y por agitación (Ntakamutshi, 2017).

### **Lixiviación de cobalto en pilas**

Este método presenta variadas ventajas en la extracción de las especies de interés, como bajos costos operacionales y capital, se pueden tratar minerales de baja ley, simplicidad de equipos, entre otros. Sin embargo, una de las problemáticas más frecuentes en esta técnica es la mala percolación de la solución lixivante por presencia de minerales complejos, relaves y depósitos arcillosos o alta cantidad de finos (menos de 74 micrones). Esto puede generar zonas impermeables que no dejan fluir a la solución, lo que puede conducir a una baja extracción de las especies de valor (Dhawan, Sadegh, Miller, Moats, & Rajamani, 2013). En contraparte, un pre-tratamiento conocido como aglomeración y curado, ha sido la respuesta a la

deficiente percolación que un lecho mineral pueda presentar. Esta etapa, une las partículas finas a las gruesas, lo que aumenta la permeabilidad del lecho mineral y a su vez, aumenta el campo de interacción entre la solución lixivante y el mineral a procesar, lo que causa un aumento en la disolución de las especies de interés (Lu, Dreisinger, & West, 2017). De hecho, la aglomeración incluye extracciones metálicas de un 90% en minerales de escasa permeabilidad, ciclos más cortos de lixiviación, disolución adicional de metal a partir de relaves ya lixiviados, y una relación más amistosa con el medio ambiente (Bouffard, 2005).

Por otra parte, en el método como tal, el mineral es apilado en alturas que varían entre 2 y 8 metros, con áreas superficiales que pueden ir desde 0.1 a 1 km<sup>2</sup> (Davenport, 2011). Luego de que el mineral es apilado se considera una solución lixivante compuesta por ácidos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, por ejemplo) la cual es aplicada en la superficie de la pila por medio de un sistema de mangueras que hacen gotear al lixivante, o también, por un sistema de aspersión. El fluido acuoso percola a través del lecho mineral disolviendo las especies de interés, y así obtener una solución conocida como PLS, la cual se encuentra con altos porcentajes de las especies de valor. Sujeto a lo anterior, un estudio (Beckel, 2000) señala que pueden ocurrir ciclos de menos de 90 días para minerales oxidados y de 4 a 18 meses para los sulfurados. Comúnmente, son procesados óxidos y sulfuros secundarios para minerales de baja ley, intermedias o altas en un rango de 0.3 a 1.5%.

La topografía y diseño del piso es otra característica de la lixiviación en pilas. Esta superficie, debe ser preparada de forma plana y ser minuciosamente impermeabilizada con membranas plásticas para evitar pérdidas, prevenir la contaminación de las napas subterráneas de agua, y facilitar la recolección de los lixiviados provocada por la inclinación de la misma pila. Dichos lixiviados, son transportados por medio de tuberías a una poza de soluciones enriquecidas y seguir siendo procesados en circuitos de extracción por solventes y electro-obtención.

Actualmente, suelen emplearse correas transportadoras en conjunto a apiladoras de diseño especial para la formación de las pilas y cargadores frontales o excavadoras para su retiro y traslado (Beckel, 2000).

En lo que respecta a la extracción del cobalto por lixiviación en pilas, se presenta un estudio llevado a escala de columnas, el cual, analiza el tratamiento de lateritas que contienen níquel, cobalto y hierro a concentraciones ácidas de 0.05, 0.1 y 0.2 g ácido / g mineral previamente aglomerado. Además, se considera una etapa de tostado a 673, 873 y 1023 K, y finalmente se lixivia por un periodo de 4 días a la espera del rendimiento que entregue el proceso. Los resultados muestran que se logra disolver hasta 26 veces más cobalto que hierro en las primeras 24 horas. Conforme a las condiciones utilizadas en esta experiencia, para una relación de ácido / mineral de 0.1 y a los 873 K se obtiene una extracción cercana al 50% de cobalto (Betancourt, 2006).

### **Lixiviación de cobalto a presión en autoclaves**

Este método consta de un reactor donde se ingresa el mineral finamente molido para ser sometido a condiciones elevadas de temperatura y presión. Además, en variados casos, las especies son expuestas a una inyección de oxígeno (Rao, Liu, & Qiu, 2019), lo que potencia la lixiviación metálica al provocar una mayor disolución de las especies en el reactor. Esta cualidad, promueve el uso de este método para el tratamiento de especies sulfuradas, teniendo presente que su solubilidad es directamente proporcional al aumento de temperatura y presión al que se pueda llegar (Corriou, 1988).

Operar a una elevada temperatura y presión (en su mayoría con ácido sulfúrico), suele ser un método preferido para procesar minerales de cobalto, sobre todo en lateritas limoníticas, las cuales contienen la mayoría de las reservas de esta especie (Rubisov, 2000). Por otra parte, este método puede generar extracciones superiores al 90% acompañado de una alta selectividad y considerando temperaturas cercanas a los 250 y 280 °C. Sin embargo, las altas condiciones en que se debe trabajar para conseguir buenos resultados, suelen demandar un alto costo de capital (Rubisov & Papangelakis, 2000).

En un estudio relacionado a la extracción de cobalto mediante este método (Guanghai, 2011) se ejecutaron pruebas en un autoclave DY-8, el cual estaba equipado con ocho recipientes de acero inoxidable de 70 mL cada uno, en el que se consideró un rango de rotación entre 20 y 120 rpm. La temperatura (entre 30 y 140 °C), estuvo directamente relacionada a la extracción del metal, y en conjunto a una concentración de ácido sulfúrico igual a 1% (p/p) y tiosulfato de sodio constante a 10 g/L ofrecen las condiciones más favorables para alcanzar una lixiviación del 92% considerando un tiempo de 5 minutos.

### **Lixiviación agitada del cobalto**

Este método, contempla un sistema de aspas o palas rotatorias incorporadas dentro de un cilindro o reactor, las cuales hacen rotar el contenido mineral sumergido en una solución acuosa correspondiente. Para este método se requiere que los sólidos estén finamente molidos, lo que añadido al funcionamiento de las aspas aumenta el área de contacto entre la fase líquida y sólida, facilitando la disolución de las especies de interés. Es importante el funcionamiento continuo del sistema rotatorio para evitar la sedimentación de las partículas (Chong, 2013; Ibáñez, 2007), lo cual sería perjudicial para la disolución de las especies. Por otra parte, este método se puede aplicar a minerales de leyes altas y de no grandes volúmenes que justifiquen económicamente el gasto de una agitación donde se pueden obtener mayores extracciones en tiempos más cortos, producto de conducir a una solubilización más eficiente, pero a la vez, demandando un alto costo energético (Chong, 2013).

Una investigación de este método para minerales de cobalto, demuestra que es posible la extracción de un 95% de la especie. Para esto, se utilizó un agitador magnético a temperatura ambiente, al que se añadió un 15% (p/v) de mineral dentro de 200 ml de solución acuosa. La experiencia consideró un pH constante (1.5) y un potencial que se mantuvo entre los 340 y 350 mV debido a la adición de un reductor (metabisulfato de sodio [Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]) ocupando un tiempo total de lixiviación de 2 h (Ntakamutshi, 2017).

### **2.7.5.2. Medios de lixiviación para el cobalto**

Se debe tener claro la diferencia entre los métodos de lixiviación y el medio en que se lixiviará. Las extracciones que se logran en métodos de lixiviación en pilas o en autoclaves (por ejemplo), se ven favorecidas al operar en el medio correspondiente. Este último, debe ser un ambiente que genere las mejores condiciones para que la especie de interés sea depositada en una solución lixivante (o PLS). Dicho esto, se hace necesario un análisis que especifique los medios en que el cobalto pueda ser lixiviado en métodos señalados anteriormente.

#### **Lixiviación de cobalto en medios ácidos**

La lixiviación en medios ácidos da sus primeros pasos en el año 1961, en la localidad de Moa, Cuba. Este proceso, considera una extracción sólido-líquido en la cual pasan a una solución de manera selectiva especies de valor por la presencia de un agente lixivante bajo determinadas condiciones (Palacios, 2001). Entre los parámetros diferenciadores, es operar en pH de 4.0 o más bajos. En estas condiciones, el ácido sulfúrico resulta ser el agente lixivante con mayor demanda a escala industrial; su alto poder oxidante, su capacidad de disolución, su disponibilidad, entre otros, son factores que vuelven atractivo a este agente. Además, la gran cantidad de fundiciones debido a la pirometalurgia, ofrece una fuente de captación de gases sulfurados a fin de generar ácido sulfúrico, esto permite disminuir contaminantes y obtener ácido como un subproducto a un costo relativamente más bajo (Musset, 2001).

En el caso de las especies de cobalto, y también níquel, en la mayoría de los casos son disueltas en soluciones de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), considerando una post-etapa de purificación. En etapas finales, Palacios et al. (2001) destaca que se puede obtener el níquel y el cobalto a través de la reducción con hidrógeno, electrólisis o

precipitación en forma de sales. Este tipo de lixiviación, ha resultado ser de una alta eficiencia, logrando extraer hasta un 90% de cobalto.

La literatura muestra que el ácido sulfúrico a pesar de tener características atractivas en el tratamiento del cobalto, no es el único agente empleado para la extracción de este último. Existen investigaciones (Jackson & Lloyd, 1999) donde se ha disuelto cobalto con ácido clorhídrico (HCl) en presencia y ausencia de tiourea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ). Donde el factor más importante para lograr buenos resultados ha sido la temperatura.

Otros estudios (Ntakamutshi et al., 2017) procesan cobalto utilizando ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) como agente lixivante e incorporan Metabisulfito de Sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) como agente reductor, y así promover una mayor extracción del cobalto que para este estudio se haya en forma trivalente. Se considera una muestra mineral de 10 Kg compuesta por un 1.44% de Cu y un 1.04% de Co, la cual es procesada con 75 g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para pruebas de lixiviación agitada en periodos de 2 h a temperatura ambiente. Por otro lado, se utiliza una concentración de ácido igual a 30 g/L en pruebas de lixiviación en columnas, donde la recirculación del lixiviado causa una mayor disolución de los metales. Sin embargo, los resultados más atractivos se dan en los agitadores magnéticos, principalmente por el acotado tiempo que estos necesitan en la extracción de la especie de interés. Paralelo a esto, los análisis muestran que por esta técnica se lixivia un 26.94% de Co, pero al agregar el agente reductor ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) se alcanzan extracciones del 95.94% de Co. El Metabisulfito de sodio, es uno de los más recomendados a escala industrial, sin embargo, en cantidades desmedidas o poco controladas, causa problemas medioambientales además de volverse una “piedra de tropiezo” para la disolución de cobre en el caso que existiera (Ntakamutshi, 2017).

Para la investigación anterior, queda demostrado que la participación de un agente reductor favorece a la extracción del cobalto cuando este se halla en su forma trivalente. Dentro de los agentes reductores más comunes para la disolución del cobalto (III), se incluyen iones ferrosos ( $\text{Fe}^{+2}$ ) y dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ). En las pruebas de Ntakamutshi (2017), el Metabisulfito de Sodio disocia al ácido sulfúrico

generándose así el SO<sub>2</sub> quien es el real responsable de reducir al cobalto en su respectivo estado para su posterior extracción.

El Metabisulfito de Sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) en solución acuosa es disuelto por la siguiente reacción:



Por lo tanto, la reacción para la disolución del cobalto (III) en solución acuosa, puede ser escrita de la siguiente forma:



Por otra parte, la literatura muestra que otros autores (Guanghai Li et al., 2018) han experimentado la lixiviación de cobalto con ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) en menas lateríticas limoníticas, logrando evaluar el rendimiento en este tipo de superficies. El uso de dicho ácido, provoca que se origine un precipitado de hierro en forma de fosfato hidratado (FePO<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O) el cual genera una lixiviación relativamente más selectiva para el cobalto y el níquel. Para esta investigación, la laterita limonítica es calcinada en dos etapas; la primera, a 105 °C durante 120 minutos y una segunda, a 400 °C durante 60 minutos (previo a esta segunda fase, el mineral es molido y tamizado). Posteriormente, la muestra mineral es lixiviada por el método de agitación en rangos de pH= 0.7 a 1.4. Donde las condiciones óptimas consideran una temperatura de 90 °C, un tiempo de 180 minutos, una relación líquido/sólido de 10 ml/g y una concentración de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> igual a 3 M. Lo que entrega extracciones de un 98.7% de Ni y un 89.8% de Co. Por otra parte, se observó que uno de los parámetros más determinantes fue el aumento de la temperatura, lo que incidió notablemente en el porcentaje de extracción del cobalto.

Dentro de otras pruebas que involucran la extracción de cobalto, se señala el uso de ácido tartárico (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) y la posibilidad de lixiviar más del 90% a partir de menas lateríticas mezcladas con residuos. Para esta investigación, se utilizan

concentraciones de 0.25 y 0.5 mol/L, velocidades de agitación de 120 y 140 rpm, temperaturas de 40 y 60 °C, y granulometrías de 0.09 mm y 0.25 mm para un periodo de lixiviación de 4 días. En primera instancia, es a concentraciones de 0.5 mol/L que se logran extracciones mayores al 80% de Co. Por otra parte, las variables de agitación no generan una gran diferencia en los resultados, sin embargo, la temperatura revela que la mejor extracción se obtiene a los 60 °C (cerca del 90% de Co). Finalmente, para el caso del tamaño de las partículas, se observan porcentajes más atractivos cuando se emplean tamaños de 0.09 mm, lo que generan extracciones cercanas al 90% de Co (Ballester-Pérez & Bruguera, 2005).

### **Lixiviación de cobalto en medios amoniacales**

Dentro de estos medios, la tecnología carbonato-amoniaca es considerada la variante más antigua en la hidrometalurgia. Su puesta en marcha a nivel industrial se sitúa en Nicaro, Cuba en el año 1943 por la Freeport Sulphur Co (E.U.A.) (Chang, 1999; Palacios, 2001). La base de esta tecnología, es la disolución de las especies en soluciones de carbonato-amoniaca en menas limonítica / serpentinitica, alcanzando extracciones del 80% y 45% para Ni y Co respectivamente (Palacios, 2001).

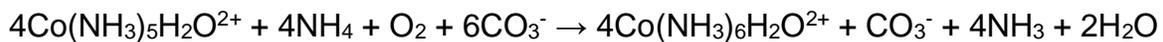
Procesar minerales en este tipo de ambientes, presenta considerables costos de energía y combustibles. Sin embargo, al aplicarse en minerales de tipo sulfuros, resulta ser una lixiviación más rápida que en medio ácido, siendo necesario equipos de autoclave por trabajar a presiones y temperaturas altas (<100 °C). Además, operar en medios amoniacales permite disminuir el grado de corrosión que por lo general se presenta en medios ácidos y clorurados (Miranda, 2016).

Existe una investigación que busca mejorar la lixiviación de cobalto utilizando compuestos de carbonato-amoniaca (Miranda et al., 2016). Dicho estudio, considera una serie de etapas de diferentes reacciones químicas señaladas a continuación:

En primer lugar, las especies metálicas entran en la solución carbonato-amoniacal a temperatura ambiente y en presencia de oxígeno por medio de la siguiente ecuación:



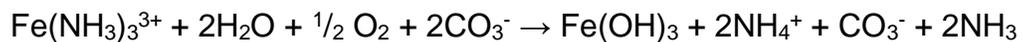
Al estar el cobalto en solución, es oxidado al estado amina cobáltica como lo indica la ecuación:



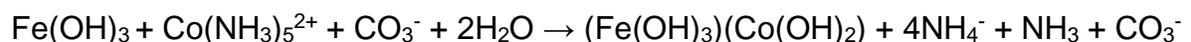
Durante la reacción de lixiviación y considerando la presencia de oxígeno, el primero en disolverse en la solución es el hierro metálico, formando un complejo ferroso amoniacal. Expresado en la ecuación de abajo:



Dicho complejo, es oxidado de manera continua, y al cabo de un cierto tiempo (15 a 20 min) comienza a precipitar como hidróxido férrico u óxido de hierro hidratado de tipo  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  producto de un exceso de oxígeno a un pH de 10.5.

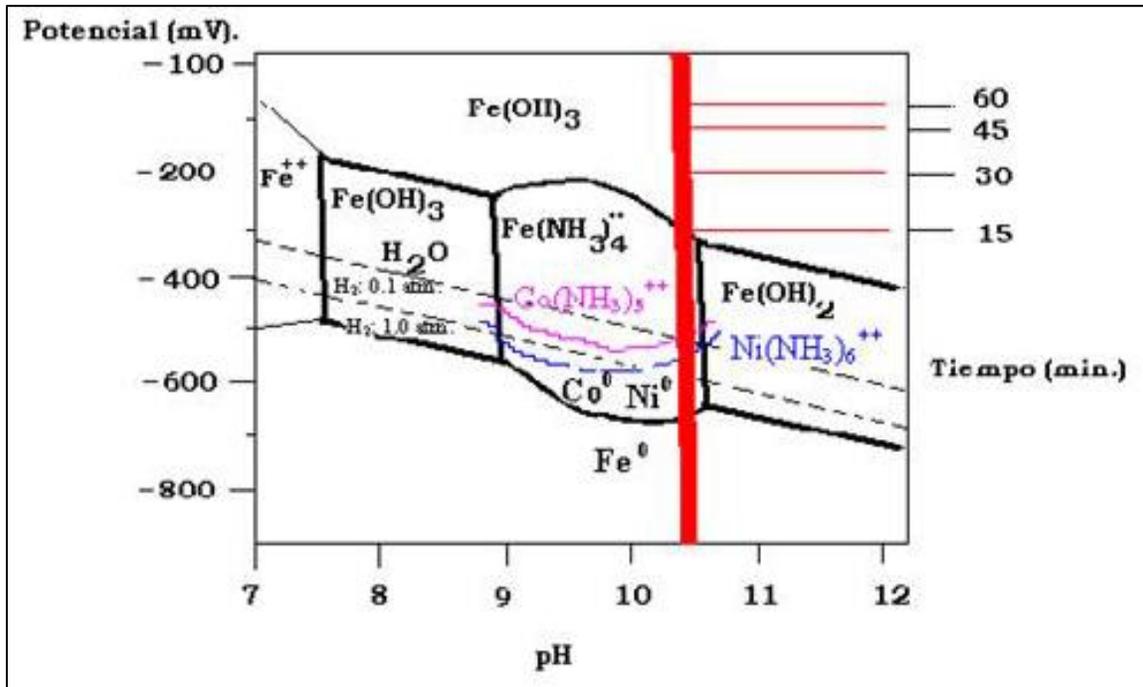


El hidróxido férrico al precipitar, absorbe y co-precipita principalmente cobalto, generando dificultad para reestablecerlo. La reacción en que es partícipe el cobalto se muestra a continuación:



Sumado a las reacciones anteriores, la Figura 2.8 muestra un diagrama de pourbaix, que analiza lo que ocurre a determinadas condiciones de acidez y potencial. Se puede apreciar como el potencial de oxidación (Eh) comienza a incrementar a la medida que el mineral se mezcla con la solución amoniacal. De la misma manera, se puede discernir que el proceso inicia con la lixiviación del hierro entre los -710 mV y los -300 mV. El níquel es el segundo elemento en lixivarse a un potencial de -650 mV y finalmente se lixivía el cobalto a los -670 mV.

Cada una de las reacciones anteriores, ocurren entre 15 a 20 minutos, y a partir de este tiempo es cuando el hidróxido de hierro comienza a precipitar.



**Figura 2.8:** Diagrama Eh vs pH para el sistema Fe, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, Ni y Co (Miranda, 2016)

### Lixiviación de cobalto en medios clorurados

Debido a la necesidad de las industrias mineras por aminorar problemas de escases en los recursos hídricos y abordar altos costos energéticos, la lixiviación en medios clorurados toma un papel importante en los últimos años. Esta alternativa, resulta ser muy ventajosa al solubilizar especies refractarias o elementos con un alto grado de insolubilidad como suelen ser algunos grupos de minerales sulfurados. La cualidad soluble de este medio, se hace presente cuando componentes como el cloruro de sodio (NaCl) o el cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>) son parte de la solución lixiviante. Sumado a esto, la presencia de estos compuestos, favorecen en cierta manera a controlar el gasto de ácido sulfúrico en la operación, por lo que económicamente

puede resultar en una ventaja. Por otro lado, según lo señala Velásquez (2013), los medios clorurados resultan ser uno de los principales componentes del agua de mar, conteniendo aproximadamente 20 g/L de iones cloruros, esto se transforma en una gran oportunidad en la zona norte de Chile (por ejemplo), que debido a la escasez de agua que está ocurriendo, las empresas mineras están planeando el uso de agua de mar en los procesos como una opción.

A diferencia de otros procesos, la lixiviación en medios clorurados no tiene inconvenientes al desarrollarse a temperatura ambiente (Velásquez, 2009). Así también, el control del potencial es un factor que incide significativamente sobre el rendimiento de la lixiviación, por lo que es importante establecer un buen manejo de esta variable operacional (Velásquez L. , 2010).

En medios clorurados se presenta una gran capacidad de atracción de electrones, lo cual se traduce en una alta electronegatividad, y a su vez, un alto poder solubilizante. Por otra parte, Velásquez et al., 2009, señala que la actividad de protones mejorada y al aumento de los iones de cloruro en la formación de iones complejos del mismo provoca que la cinética de lixiviación sea más rápida. Además, el cloruro interviene en la capa de producto que se forma al lixiviar minerales sulfurados, produciendo poros en la morfología de esta lo cual permite que la solución lixivante alcance las especies de interés en el interior del mineral y no sea detenida la disolución.

Algunos estudios de Zhang et al., (2016) indagan en la lixiviación de cobalto utilizando cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) en menas de laterita saprolítica. Para esta investigación, el mineral es procesado a una concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  en el lixivante de 178.9 g/L, una relación sólido/líquido de 1.0, temperatura de 140 °C y un periodo de lixiviación de 1 hora y 30 minutos. A estas condiciones, se logra lixiviar un 82.8% de Ni y un 86.1% de Co. Por otro lado, el  $\text{FeCl}_3$  provoca un precipitado de Fe cercano al 87.4% promoviendo una relativa selectividad en la especie de mayor interés.

Otros autores (Zhaowu, 2017) evalúan la extracción de cobalto a partir de la interacción entre concentraciones de cloruros en una solución ácida y el compuesto clorurado de trihexil tetradecil fosfonio en la etapa de extracción por solvente (SX),

entregando resultados cercanos al 97% de Co, lo que genera un escenario prometedor y atractivo mereciendo mayor profundidad.

### **Biolixiviación de cobalto**

Este proceso, destaca de otros por la participación de bacterias o microorganismos que promueven la solubilización de metales a partir de minerales, con el objetivo de extraer dichos metales en una solución. El principal papel de estos seres vivos es catalizar la reacción de disolución de un sulfuro metálico, y que puede ocurrir mediante dos mecanismos; el directo y el indirecto (Uryaga, Sadowski, & Grotowski, 2004). En el primer caso, la bacteria ataca al sulfuro metálico al adherirse a la superficie mineral, generando una oxidación del mineral de carácter biológico por contacto físico. Por otro lado, en el método indirecto, la bacteria por efectos de oxidación, transforma iones ferrosos presentes en la solución a iones férricos, los que posteriormente se encargan de oxidar la capa de azufre elemental que cubre al mineral. Paralelo a esto, los microorganismos toman el azufre liberado para transformarlo en ácido sulfúrico, generando una oportunidad de reciclaje en cuanto a los reactivos utilizados en los procesos de biolixiviación (Rivera, Camejo, & Moya, 2011).

Esta aplicación, resulta ser amigable para minerales de sulfuros complejos y para minerales de metales preciosos refractarios a la cianuración. Por otra parte, es amigable con el medio ambiente por ser un proceso natural desarrollado por microorganismos, y su principal importancia, reside en la oxidación microbiológica de las especies reducidas de hierro y azufre presentes en los minerales.

Rivera et al., (2011) señala que la biolixiviación puede ser reproducida en pilas, como una buena alternativa económica para la disolución de metales a partir de minerales de baja ley y en relaves generados por las actuales operaciones mineras. Todo esto, mediante una serie de ventajas que contemplan equipos simples, menores inversiones y costos de operación, además de rendimientos razonables.

En cuanto a la biolixiviación en minerales que contienen cobalto, Giebner (2019), reporta extracciones cercanas al 92% en presencia de ácido cítrico, el cual es usado para regular un pH de 2.0 generando una buena acidez para los microorganismos (*acidithiobacillus ferrooxidans* y *leptospirillum ferriphilum*) en el medio respectivo (DSMZ N° 882), considerando la participación de una concentración de óxido de hierro (II) o  $Fe^{2+}$  de 25 mM. A pesar de la atractiva extracción, el arsénico contenido en la muestra dificulta el crecimiento de las bacterias participantes, siendo necesario una investigación a mayor profundidad.

Otros estudios, mencionan que el tamaño inicial de partícula es uno de los parámetros más importantes que afectan la extracción de especies como arsénico, cobre y cobalto. Al disminuir el tamaño, aumenta la disolución de las especies señaladas anteriormente (Uryaga, Sadowski, & Grotowski, 2004).

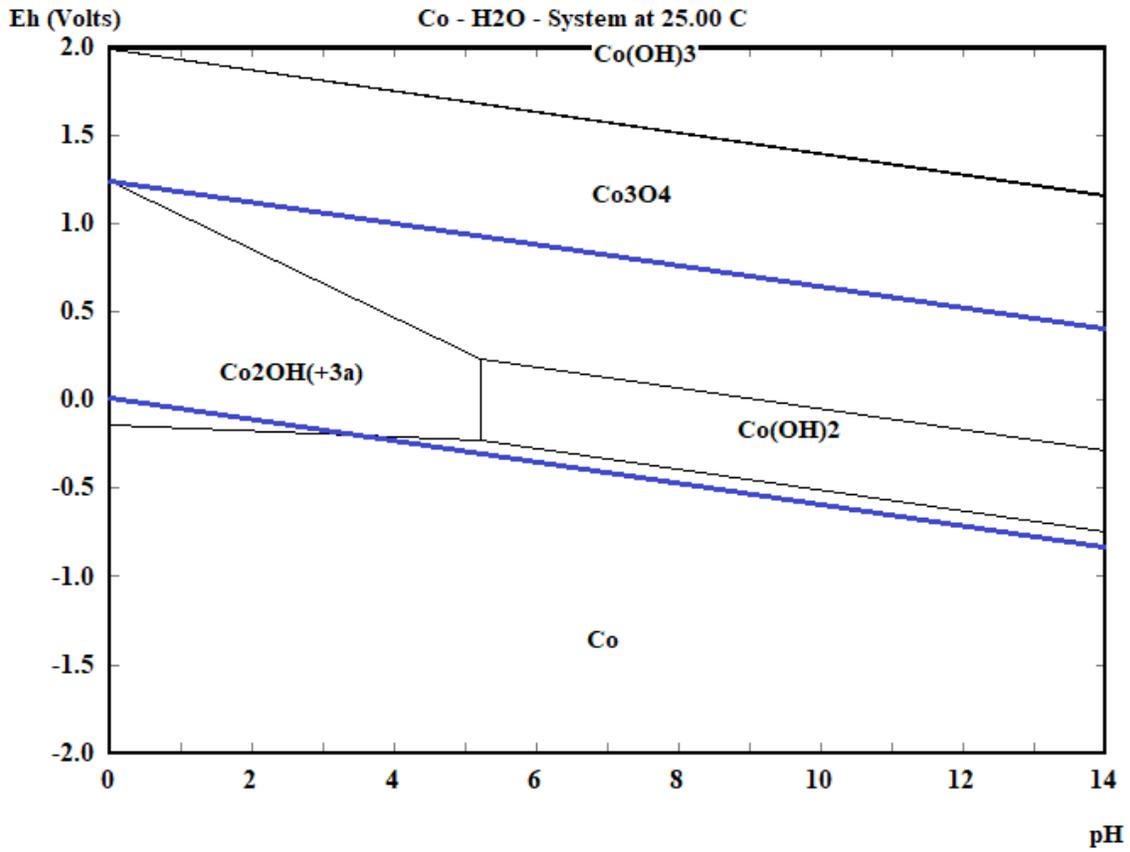
### **2.7.5.3. Diagramas de Pourbaix para el cobalto**

Estos diagramas, son gráficas compuestas por ejes verticales (valores de potencial) y ejes horizontales (valores de pH) los que son construidos en base a la ecuación de Nernst, y buscan interpretar reacciones de óxido – reducción en fases termodinámicas en que la especie metálica o no metálica en estudio se sitúe. Además, a través de las gráficas de Pourbaix, se puede inferir cuales son las fases termodinámicamente estables. Esto resulta ser una buena herramienta para estudiar el comportamiento de las partículas de mineral en soluciones acuosas a condiciones específicas (temperatura, pH y potencial). Por otro lado, también se pueden analizar las especies o complejos que se forman si varían las condiciones que se han señalado anteriormente. Para el caso del cobalto, se puede evaluar que sucede en sistemas donde se encuentra el propio metal, además de la presencia de iones que pueden formar complejos como el cloruro o el amoniaco.

Algunos autores (Chivot, Mendoza, Mansour, & Pauporté, 2008), establecieron diagramas de Pourbaix entre 25 y 150 °C, que permitieron estimar el

comportamiento de estabilidad de las especies disueltas y sólidas involucradas en un sistema de Co-H<sub>2</sub>O con la temperatura respectiva y la concentración de cobalto disuelto. Además, J. Chivot et al., (2008) y sus colaboradores permitieron evaluar la composición de las soluciones de Co (II) y la estabilidad de los compuestos de Co<sub>3</sub>O<sub>4(s)</sub> y CoOOH<sub>(s)</sub>.

Al graficar un sistema de cobalto y agua (Sistema Co – H<sub>2</sub>O) (como lo muestra la Figura 2.9 se puede destacar la presencia del cobalto en su forma elemental considerando una gran región bajo los -500 mV independiente del valor de pH. Sin embargo, al aplicar condiciones específicas de potencial y pH, se logran otra clase de compuestos. Por ejemplo, al operar con potenciales entre -500 y 250 mV se puede generar el di-hidróxido de cobalto (Co(OH)<sub>2</sub>) a un pH mayor que 6.0. Además, cuando se trabaja a potenciales situados entre -300 y 1300 mV se pueden formar iones como el Co<sub>2</sub>OH<sup>+3</sup>, que en contra parte al caso anterior, necesita un pH menor a 6.0. Por otra parte, según el presente diagrama, compuestos de óxido de cobalto como el tetra-óxido de cobalto (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) se pueden generar a potenciales mayores a 1300 mV independiente del valor que tenga el pH. La Figura 2.9, grafica con más detalle los casos señalados anteriormente.



**Figura 2.9:** Diagrama de pourbaix para un sistema de cobalto (0.01 mol) a 25 °C (software HSC 5.1)

## CAPÍTULO 3: Metodología Experimental

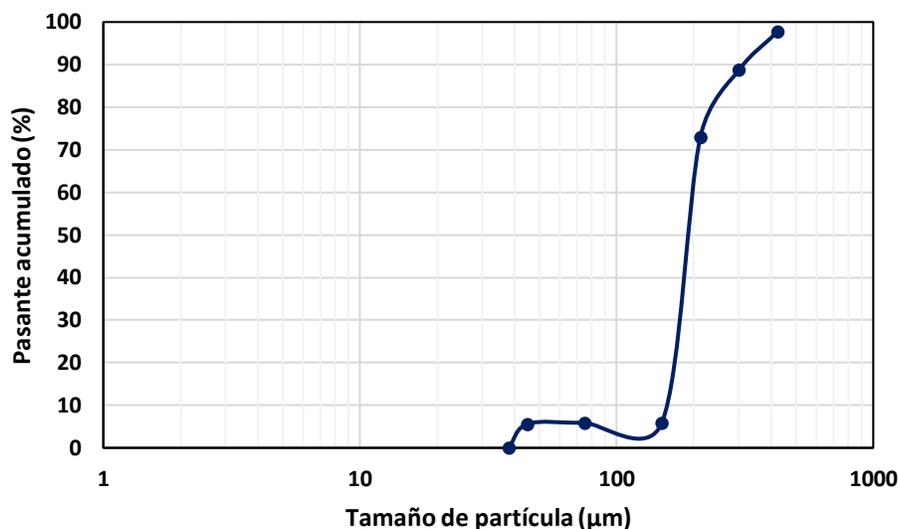
### 3.1 Muestra mineral a usar

Para esta investigación, es procesado un mineral de cobalto que se aprecia en la Figura 3.1. Este se compone de minerales como la escuterudita y ramelsberguita, conteniendo elementos de níquel, arsénico, y cobalto, siendo este último la especie de mayor interés para la investigación.



**Figura 3.1:** *Mineral a Procesar Compuesto de escuterudita y ramelsberguita*

El análisis granulométrico que se muestra en la Figura 3.2, se obtuvo al tamizar la muestra entre las mallas #40 y #325 de la serie de Tyler, encontrándose el P80 en las 150 micras o en la malla #100. Este último dato, fue quien lideró en los ensayos de laboratorio en cuanto al tamaño de partículas utilizado.



**Figura 3.2:** *Curva Granulométrica*

La Tabla 3.1, entrega un resumen del análisis mineralógico realizado a la muestra mineral por el laboratorio MAINI de la Universidad Católica del Norte, el cual se obtuvo a través de una Difracción de Rayos X (DRX).

**Tabla 3.1:** *Composición Mineralógica de la Muestra a Lixiviar.*

| <b>Compuesto</b> | <b>Fórmula</b>    | <b>Porcentaje</b> |
|------------------|-------------------|-------------------|
| Escuterudita     | CoAs <sub>3</sub> | 79.40%            |
| Ramelsberguita   | NiAs <sub>2</sub> | 20.60%            |
| Total            |                   | 100.00%           |

Por otro lado, el análisis químico es obtenido por el Laboratorio de Físicoquímica de la Universidad Católica del Norte, este resulta de un análisis de Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA), el cual entrega porcentajes de arsénico y de cobalto los que son resumidos en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2:** Composición Química de la Muestra a Lixiviar.

| Elemento | Formula | Porcentaje |
|----------|---------|------------|
| Cobalto  | Co      | 11.76%     |
| Níquel   | Ni      | 11.92%     |
| Arsénico | As      | 72.15%     |

### 3.2 Reactivos a utilizar en pruebas de lixiviación

Para las pruebas de esta investigación, fue necesario generar soluciones acuosas que pudiesen lixiviar al cobalto. La Tabla 3.3 muestra los reactivos que fueron partícipes en la composición de dichas soluciones.

**Tabla 3.3:** Reactivos para Pruebas de Lixiviación

| Reactivo            | Fórmula del Compuesto   | Peso Molecular<br>g/mol | Pureza<br>% | Marca   |
|---------------------|---|-------------------------|-------------|---------|
| Ácido sulfúrico     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 98                      | 95          | Winkler |
| Cloruro de sodio    | NaCl  | 35                      | 99          | Winkler |
| Sulfato ferroso     | FeSO <sub>4</sub>   | 56                      | 98          | Winkler |
| Cloruro de amonio   | NH <sub>4</sub> Cl  | 53                      | 99          | Winkler |
| Sulfato de amonio   | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 132                     | 99          | Winkler |
| Carbonato de amonio | (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H*NH <sub>2</sub> OONH <sub>4</sub> | 18                      | 32          | Winkler |

#### 3.2.1. Descripción de Otros Reactivos Usados

- Agente reductor, el cual fue utilizado en pruebas que consideraron dosis de Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) similares a otras pruebas de lixiviación ácida.
- Bacterias *ferrooxidans*, utilizadas para pruebas de biolixiviación con una densidad de población cercana a los 10<sup>8</sup> cel./mL, y a una determinada dosis de ferroso (Fe<sup>+2</sup>).
- Bacterias *ferrivorans* (antártida), estos organismos comprender condiciones similares a las bacterias señaladas anteriormente. El motivo de ocupar dos

especies, es para propósitos comparativos en cuanto a sus comportamientos y niveles de extracción.

### **3.3 Equipos Utilizados en Prácticas Experimentales**

Para la ejecución de las pruebas de lixiviación, fueron necesarios diferentes equipos que se mencionan a continuación.

#### **3.3.1. Agitadores Magnéticos**

##### **Agitador Magnético MS-H-S10**

Se utiliza un agitador de la marca SCI LOGEX (como se muestra en la Figura 3.3), el cual permite operar a temperaturas controladas por el propio equipo en rangos de calentamiento que consideran desde la temperatura ambiente hasta los 120 °C. Posee un motor con control eléctrico de velocidad, lo que ayuda a mantener velocidades sin mayor problema en 10 posiciones de trabajo, contemplando rangos de agitación que van desde 0 hasta los 1100 rpm. Todas estas características, colaboraron en la ejecución de la mayoría de las pruebas de lixiviación, considerando una temperatura cercana a los 35 °C.



**Figura 3.3:** *Agitador Magnético MS-H-S10*

### **Agitador Magnético HI 190M**

En el equipo que la Figura 3.4 muestra, se efectuaron las pruebas de biolixiviación con los respectivos inóculos bacterianos. Era necesario trabajar a temperatura ambiente para no interferir en la operación de los organismos y sus capacidades extractivas. El mecanismo interno de este agitador aseguró que no se excediera la velocidad máxima.



**Figura 3.4:** *Agitador Magnético HI 190M*

### **3.3.2. Medidor de pH y Potencial**

La medición de pH y potencial de oxidación, se realizó en periodos de tiempos que consideraban de 2 a 3 días independiente del tiempo global de cada prueba. Para esta investigación, no fue necesario medir estos parámetros por separado, ya que se disponía de un pH-metro de laboratorio de marca Hanna Instrument HI5222 el cual se ilustra en la Figura 3.5. Este equipo, posee la capacidad de medir condiciones de pH y Potencial al tener doble canal completamente personalizable según las necesidades del usuario.



**Figura 3.5:** *Medidor de pH y Potencial de Oxidación*

### **3.4 Práctica Experimental**

#### **3.4.1. Preparación de Soluciones Lixiviantes**

Las soluciones fueron preparadas en matraces aforados de 100 mL (volumen de lixiviación), en los que inicialmente se agregaron 50 mL (aproximadamente) de agua destilada, para luego agregar el o los reactivos requeridos dependiendo del ensayo ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , inóculos bacterianos, entre otros). Cada matraz se agitó procurando que no hubiera derrames y que cada reactivo quedase en solución de manera homogénea. Posteriormente, se agregó agua destilada hasta el aforo del matraz y se volvió a agitar con los cuidados correspondientes a fin de lograr nuevamente una solución homogénea.

Fue necesario apartar un volumen de solución para cada una de las pruebas con iguales condiciones, con el propósito de reponer el volumen extraído en cada toma de muestra.

### 3.4.2. Pruebas en Agitadores Magnéticos

De un total de 11 pruebas realizadas, 9 fueron mediante el agitador magnético MS-H-S10, principalmente por el número de pruebas que en este equipo se pueden realizar y el control de calentamiento que este posee. Para las otras 2 pruebas, relacionadas a biolixiviación, se utilizaron agitadores HI 190M que no generan rangos de calentamiento, lo cual resultó beneficioso para el funcionamiento de las bacterias.

Las pruebas se pueden clasificar en 3 grupos, tales como; lixiviación ácida (ver Tabla 3.4), lixiviación amoniacal (ver Tabla 3.5) y lixiviación con organismos bacterianos o biolixiviación (ver Tabla 3.6). Cada una de las experiencias considera un volumen total de 100 mL, una agitación ~700 rpm conforme a las características del equipo, y un periodo global de 7 días a diferencia de la prueba P6 y P10 que tomaron un tiempo de estudio igual a 15 días.

**Tabla 3.4:** *Condiciones propuestas para pruebas de Lixiviación Ácida*

| Prueba | Temperatura (°C) | H <sup>+</sup> (M) | Cl <sup>-</sup> (g/L) | Fe <sup>+2</sup> (g/L) | Reductor (mL) |
|--------|------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|---------------|
| P1     | 35               | 0.5                | 0                     | 0                      | -             |
| P2     | 35               | 0.5                | 100                   | 0                      | -             |
| P7     | 35               | 0.5                | 100                   | 5                      | -             |
| P9     | 35               | 0.5                | 0                     | 0                      | Si            |

En las condiciones de la prueba P9, al señalarse un “Si” para la presencia del Reductor en solución, y no una medida específica, hace referencia que el Reductor es la base de toda la solución, es decir, que para estudios lixiviantes el medio

acuoso en esta prueba contempla únicamente al reductor y los 0.5 M de H<sup>+</sup> para un volumen de 100 mL.

**Tabla 3.5:** *Condiciones propuestas para pruebas de lixiviación amoniacal*

| Prueba | Temperatura (°C) | NH <sub>4</sub> Cl (M) | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M) | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (M) | NaOH (mL) | pH        |
|--------|------------------|------------------------|---|----------------------------------|-----------|-----------|
| P3     | 35               | 3.0                    | -   | -                                | Si        | 8.0 – 8.5 |
| P8     | 35               | -                      | 3.0   | -                                | Si        | 8.0 – 8.5 |
| P11    | 35               | -                      | -   | 3.0                              | Si        | 8.0 – 8.5 |

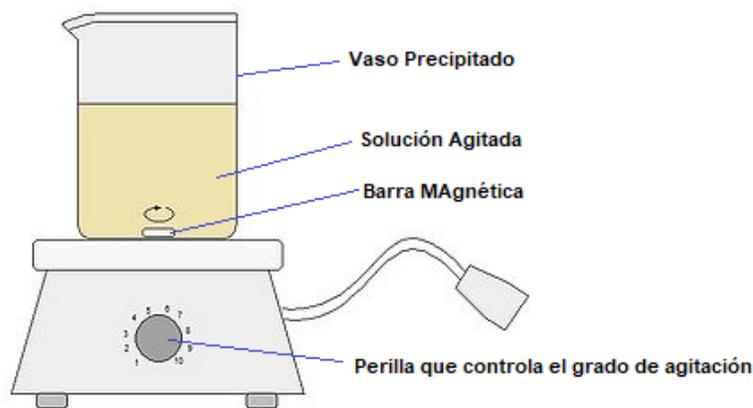
En la Tabla 3.5 y Tabla 3.6, a diferencia de la Tabla 3.4, se determina el factor de pH anticipadamente para que las pruebas de lixiviación amoniacal y bacterianas puedan operar en las mejores condiciones. El pH en el medio amoniacal ha sido establecido por estudios preliminares de la literatura, mientras que para las bacterias, el pH se ha determinado según el grado de acidez en el que mejor trabaja cada inóculo (*ferrooxidans* o *ferrivorans*). Por otro lado, la participación del hidróxido de sodio (NaOH) en el medio amoniacal, solo se utilizó para controlar el grado de acidez intentando que se mantuviese entre 8.0 y 8.5.

**Tabla 3.6:** *Condiciones propuestas para pruebas de Biolixiviación*

| Prueba | Temperatura (°C) | <i>Ferrooxidans</i> (x10 <sup>6</sup> cel./mL) | <i>Ferrivorans</i> (x10 <sup>6</sup> cel./mL) | Fe <sup>+2</sup> (g/L) | pH -      | Tiempo (d) |
|--------|------------------|--|---|------------------------|-----------|------------|
| P4     | 35               | 105.6  | -   | 5                      | 1.9 - 2.0 | 7          |
| P5     | 25               | 106.9  | -   | 5                      | 1.9 - 2.0 | 7          |
| P6     | 25               | -  | 101.9   | 5                      | 2.0       | 15         |
| P10    | 25               | 103.0  | -   | 5                      | 1.6 - 1.7 | 15         |

Para dar inicio a las prácticas experimentales, los matraces fueron llenados con el volumen respectivo a cada prueba (100 mL), se ubicaron en el agitador que correspondían y se preestableció el grado de temperatura para cada una de ellas según el caso (ambiente y 35 °C aprox.). Cuando cada matraz estabilizó sus condiciones de temperatura, sobre todo los que debían alcanzar un mayor grado,

se vierte el mineral con contenidos de cobalto, procurando de que todo el sólido quede en solución y no en las paredes superiores del matraz ni mucho menos fuera de este (en cuyo caso, se debe preparar nuevamente la prueba). Una vez realizado todo lo anterior, se ajusta un papel film a la superficie de cada recipiente con pequeños orificios para prevenir la evaporación excesiva de la solución, evitar que caigan partículas contaminantes y proveer una entrada de oxígeno al sistema. Posteriormente, se regula el grado de agitación en cada equipo, ajustando las revoluciones con el objetivo de que el mineral se mantenga en suspensión pero que no se genere turbulencia. La Figura 3.6, muestra un esquema básico de un agitador magnético encargado de que el mineral se suspenda en el medio acuoso y logrando al mismo tiempo, que el mayor porcentaje de las partículas sólidas tenga contacto con la solución.



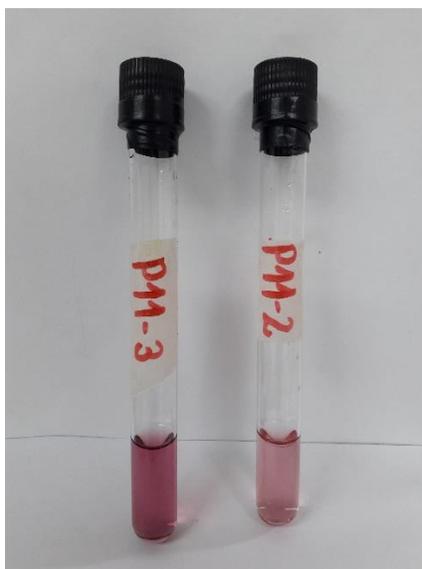
**Figura 3.6:** Esquema Básico de un Agitador Magnético (Modificación propia)

### 3.4.3. Toma de Muestras para cada Prueba

Al momento de tomar muestras de cada una de las pruebas, se detenía la agitación en cada matraz y cuando el nivel de solución bajaba por evaporación, este debía ser repuesto. Al darse esta situación, tenía que ser agitada nuevamente la

respectiva prueba por un periodo determinado (15 minutos aproximadamente) con el objetivo de homogenizar la solución que ya había en el matraz junto al líquido añadido. Posteriormente, la agitación se vuelve a detener esperando por unos 20 minutos aproximadamente para que el sólido decante hasta que se forme claramente una película en la parte superior, y con esto, proceder a extraer una muestra de 5 mL de solución con ayuda de una pipeta. Después de cada extracción, se deben medir condiciones de pH y potencial para el correspondiente control de cada prueba, para finalmente reponer la solución faltante y retomar el proceso lixivante. Cada muestra se realiza periódicamente, es depurada mediante filtros de jeringa y enviada para análisis químico.

Como se observa en la Figura 3.7, las muestras son depositadas en cilindros de vidrio libre de impurezas, rotulada con su código respectivo y con el control de cada medición registrado aparte.



**Figura 3.7:** *Cilindros de muestras con Carbonato de Amonio*

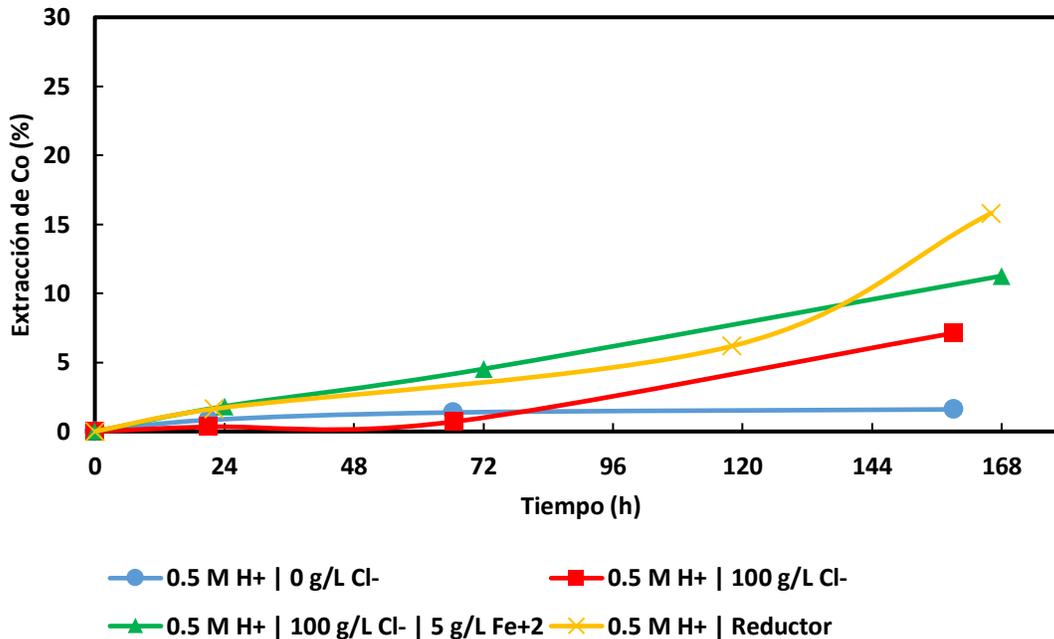
## CAPÍTULO 4: Resultados y Discusiones

Los resultados a continuación se obtienen de pruebas preliminares considerando un volumen experimental de 100 ml, el cual fue agitado a 700 rpm en un equipo de características magnéticas. Dichas pruebas, intentan discernir la mejor alternativa para extraer el cobalto en una solución de PLS (solución enriquecida en el metal). A su vez, los resultados de cada prueba son expresados en gráficas que contemplan parámetros de tiempo, grado de acidez (pH), nivel de potencial (mV) y porcentaje de extracción de cobalto (%). Cada una de las pruebas es perteneciente a uno de los siguientes subíndices en cuanto al tipo de lixiviación, ya sea; lixiviación ácida, lixiviación amoniacal o biolixiviación.

### **4.1 Resultados en pruebas de lixiviación ácida a una temperatura de 35 °C durante un periodo de 7 días**

En cada una de las pruebas de lixiviación ácida, se mantuvo una concentración de 0.5 M de ácido sulfúrico y se consideró la participación de otros reactivos para 3 de los 4 ensayos realizados. Como se aprecia en la Figura 4.1, al usar sólo ácido sulfúrico sin otro componente, la extracción del cobalto es mínima y no alcanza a superar el 2%. Mientras que al usar una concentración de 100 g/L de  $\text{Cl}^-$  con la concentración de 0.5 M de ácido, la extracción de cobalto aumenta un poco más del 7%, obteniendo más del triple si se compara al ensayo con ausencia de  $\text{Cl}^-$ . Sin embargo, la gráfica nos muestra que al usar las mismas condiciones de la prueba anterior ( $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$ ) sumado a una concentración de 5 g/L de  $\text{Fe}^{+2}$ , la disolución de cobalto puede llegar a ser del 11%. De hecho, con la participación del  $\text{Fe}^{+2}$ , ya en las primeras 24 h de lixiviación las pruebas con 0 g/L y 100 g/L de  $\text{Cl}^-$  son superadas en extracción considerando el mismo periodo para cada ensayo. Finalmente, a pesar de lo ya argumentado, las mejores extracciones son alcanzadas al usar concentraciones de 0.5 M de ácido en una solución reductora. La lixiviación de

cobalto en este caso alcanza “casi” los 16%, y como se aprecia en la gráfica, al cabo de los 7 días su tendencia pareciera ir más en ascensión que en descenso.



**Figura 4.1:** Extracción de cobalto en medios ácidos variando condiciones de Cl<sup>-</sup> y considerando la participación de Fe<sup>+2</sup> y un reductor, a una temperatura de 35 °C durante 7 días.

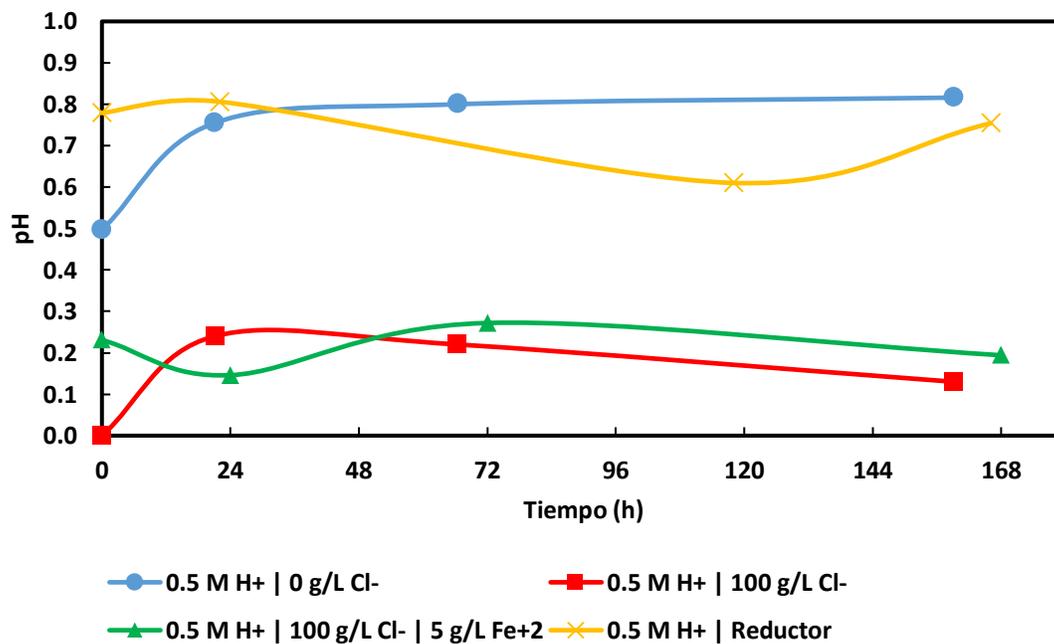
Como lo muestra la Figura 4.1, cada una de las pruebas, salvo la que es únicamente con ácido, tiene tendencia a seguir lixiviando cobalto, pero al usar la concentración de ácido (0.5 M) en el medio reductor, se presume que además de obtener mayores extracciones, estas se obtendrían en un menor tiempo que el resto de los ensayos.

#### 4.1.1. Análisis del pH en la lixiviación ácida para extraer cobalto a 35 °C durante un periodo de 7 días

En la Figura 4.2, se puede apreciar el comportamiento del pH en solución, cada valor, comprueba que en cada ensayo se trabajó en un medio ácido. Por otra parte, la gráfica nos señala que el grado de acidez no necesariamente es proporcional a

la extracción de cobalto. A pesar que la prueba donde se usó solo ácido sulfúrico posee los valores más altos de pH, esta misma es la que recuperó menos cobalto. Al mismo tiempo, esto no significa que el grado de acidez en solución sea inversamente proporcional a la extracción del cobalto. Como se aprecia en la Figura 4.1, la prueba con el agente reductor y concentraciones de ácido es quien ofrece la más alta extracción, y al mismo tiempo, es quien tiene uno de los valores más altos de pH.

Lo señalado en el párrafo anterior, también se sustenta al analizar las pruebas con concentraciones de  $H^+$  más  $Cl^-$ , y en la que se añade el  $Fe^{+2}$ . Por lo que el valor de pH no resulta ser un parámetro preponderante en lo que respecta a la extracción de cobalto de forma explícita.



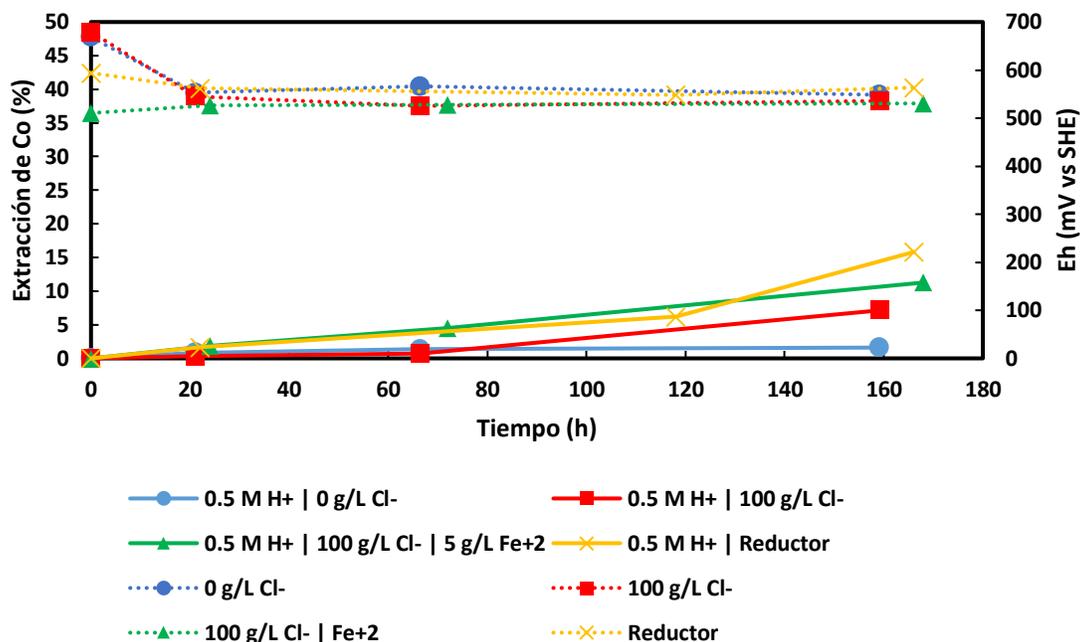
**Figura 4.2:** pH en pruebas de lixiviación ácida a una temperatura de 35 °C durante 7 días.

#### **4.1.2. Potencial de oxidación en lixiviación ácida para la extracción de cobalto a 35 °C durante un periodo de 7 días**

Al observar la Figura 4.3, se puede apreciar que es mínima la diferencia en los rangos de potenciales entre cada prueba. La gráfica muestra como cada uno de los ensayos comienza con un potencial de solución que en las primeras 24 h desciende notoriamente, y en el periodo que sigue, presenta un comportamiento más estable. Esto discrepa en la prueba donde el  $\text{Fe}^{+2}$  participa, ya que este componente promueve que el potencial aumente en vez de descender, y a pesar que no es muy notorio en la gráfica, el potencial de esta prueba comienza en los 510 mV vs SHE y alcanza los 530 mV vs SHE.

Para la prueba en que menos cobalto es lixiviado (solo con 0.5 M de  $\text{H}^+$ ), el potencial de oxidación adquiere un comportamiento similar a lo que la Figura 4.1 muestra, tal como la línea no ofrece mayores expectativas de extracción para un periodo futuro, el potencial para esta prueba comienza cerca de los 670 mV vs SHE culminando en valores no mayor a los 550 mV vs SHE, presumiendo a que este parámetro se mantenga o siga descendiendo.

A pesar que la prueba con concentraciones de 0.5 M de  $\text{H}^+$  y 100 g/L de  $\text{Cl}^-$  comience con potenciales cercanos a los 680 mV vs SHE, y la prueba que contiene 5 g/L de  $\text{Fe}^{+2}$  comience con 510 mV vs SHE, al cabo de las 24 h, esta gran discrepancia se desvanece y ambos ensayos operan en similares valores a lo largo de todo el periodo restante. De hecho, al cumplir los 7 días, ambos se encuentran lixiviando en potenciales que rodean los 530 mV vs SHE. Por otro lado, la prueba que mayor disolución obtuvo, como lo señala la Figura 4.1, también es la prueba que termina con el mayor valor de potencial. Aunque inicia con valores cercanos a los 600 mV vs SHE y luego comienza a disminuir, esta baja no suele ser en gran medida, y como lo muestra la Figura 4.3, al cabo de las 120 h sufre una pequeña alza. Todo esto, hace presumir que los rangos de Eh en un mayor periodo serían estables.



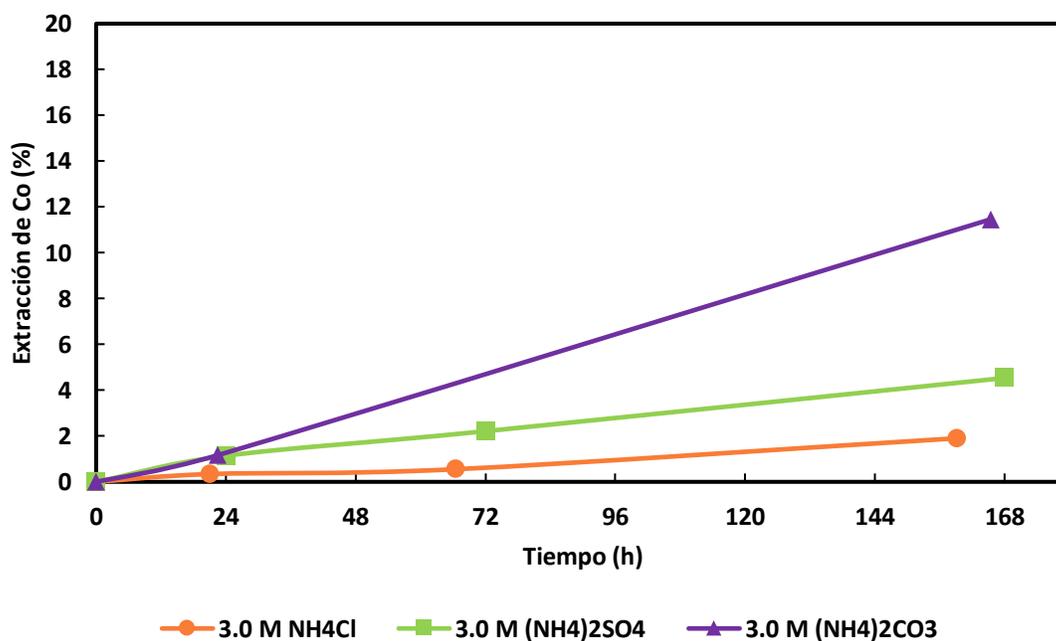
**Figura 4.3:** *Potencial de oxidación en pruebas de lixiviación ácida a una temperatura de 35 °C durante 7 días.*

De la gráfica anterior, se obtiene que la prueba con mayor extracción de cobalto es la que considera al reductor en sus condiciones, la cual opera entre los 550 y 560 mV vs SHE de potencial de oxidación luego de las 24 h de lixiviación. A su vez, este rango se sitúa dentro de lo esperado, ya que cuando se trabaja en condiciones reductoras se espera operar bajo los 650 mV vs SHE, es decir, en valores de potencial bajo.

#### 4.2 Resultados en pruebas de lixiviación amoniacal a una temperatura cercana a los 35 °C durante un periodo de 7 días

Para las pruebas en medio amoniacal se consideraron los mismos parámetros en temperatura, tiempo de lixiviación y grado de acidez, variando únicamente el tipo de reactivo usado en cada ensayo. A pesar de esto, se mantuvo una concentración de 3.0 M para cada caso. La Figura 4.4, muestra una gráfica entre la disolución

alcanzada vs el tiempo de lixiviación, donde las mejores extracciones se obtuvieron con el carbonato de amonio, logrando un poco más del 11% Co al cabo de los 7 días. Al evaluar las pruebas de cloruro y sulfato de amonio, se observa un comportamiento similar a lo largo del tiempo, siendo el segundo quien obtiene mejores extracciones (4.5% Co) por sobre el cloruro de amonio, que no supera los 2% Co. A pesar de que sus rectas tienden a ir en ascenso si se prolongara el tiempo de procesamiento, no se compara con los resultados que el carbonato de amonio conseguiría en menos tiempo presumiendo extracciones por sobre los 7 días.

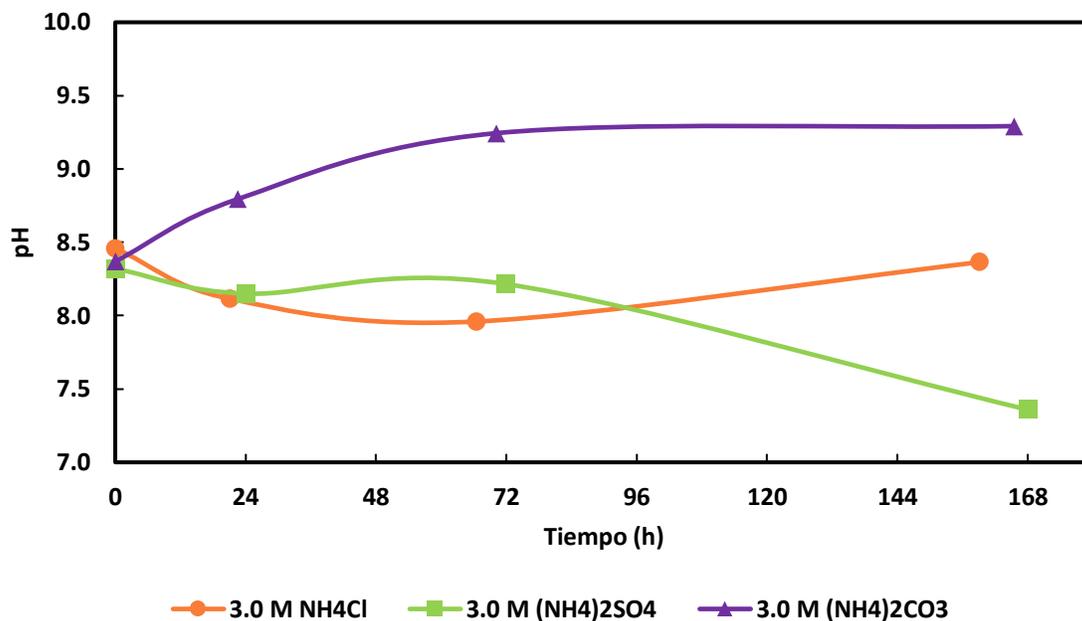


**Figura 4.4:** Extracción de cobalto utilizando 3.0 M de componentes amoniacaes, uno para cada prueba, considerando una temperatura de 35 °C durante un periodo de 7 días.

#### **4.2.1. Efecto del pH en la lixiviación amoniacal para extracción de cobalto a 35 °C durante 7 días**

Cada prueba en medio amoniacal comenzó con un rango de pH entre los 8.0 a 8.5, y su comportamiento a lo largo del tiempo se fue registrando y controlando. En la Figura 4.5, se puede apreciar que la prueba con mayores extracciones, es quien tuvo valores de pH más constantes. Dicha prueba, como lo muestra la gráfica, en las primeras 72 h el pH aumenta desde un 8.3 a un 9.2, y este último se mantiene hasta el final de la experiencia. Este comportamiento facilita el control en la prueba de carbonato de amonio, siendo un parámetro que influye positivamente a la lixiviación por estar en valores que fomenta la extracción del cobalto. Por otra parte, a pesar que en la Figura 4.4 se observe un parecido comportamiento en las rectas extractivas entre el cloruro y sulfato de amonio, las rectas en cuanto a pH son bien dispares. Si bien el sulfato de amonio consigue mayores extracciones, la recta de acidez tiene una definida tendencia a descender, por lo que a un mayor periodo de lixiviación pueda que no tenga mayor disolución. Por el contrario, los valores de pH en el cloruro de amonio tienden a ser más constantes, lo que podría ser un argumento para que, a un mayor periodo de procesamiento, esta prueba pudiese arrojar mejores extracciones considerando los valores poco atractivos que se obtienen al cabo de 7 días.

Por otro lado, a través de la prueba que mayor extracción consiguió, podemos vislumbrar que el pH óptimo se encuentra sobre los 9.0, lo que nos lleva a pensar que si se hubiese aplicado este grado de acidez a las otras pruebas, posiblemente sus disoluciones hubiesen estado cerca del 11% Co.



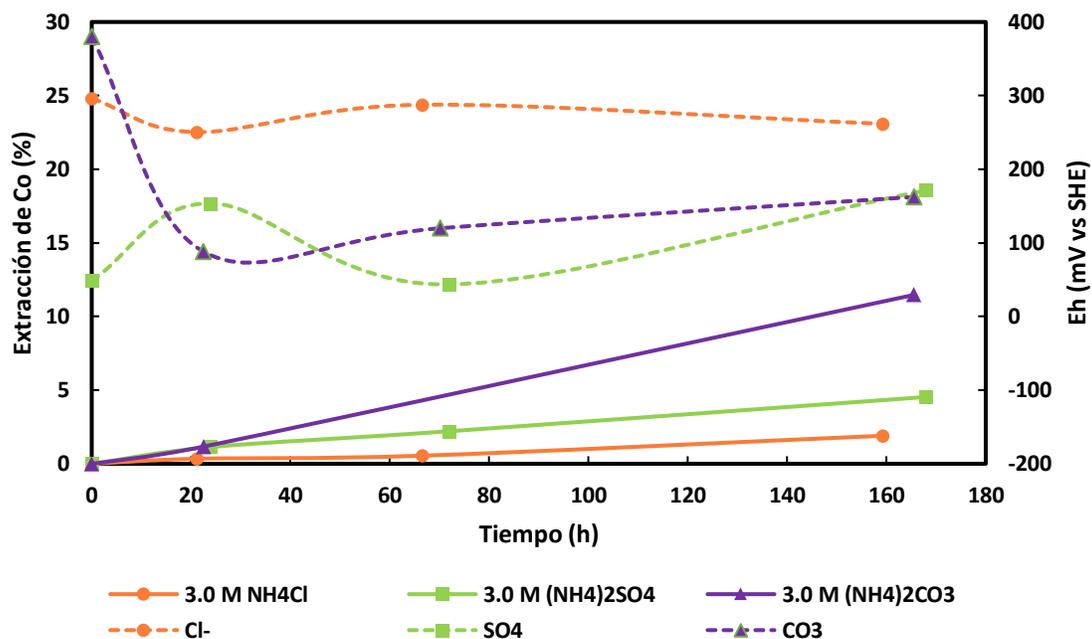
**Figura 4.5:** *pH en pruebas de lixiviación amoniaca a una temperatura de 35 °C durante 7 días.*

#### 4.2.2. Efecto del potencial de lixiviación amoniaca en la extracción de cobalto a 35 °C durante 7 días

En las pruebas de lixiviación amoniaca los rangos de potencial son los más bajos en relación al resto de las pruebas. Como se observa en la Figura 4.6, la prueba con carbonato de amonio comienza con un potencial de 380 mV vs SHE y al final del periodo en que logra su mejor extracción alcanza los 162 mV vs SHE. La prueba con sulfato de amonio, quien es el segundo en cuanto a lixiviación, logra valores de potencial parecidos al término de la experiencia, indicando que el rango más óptimo va desde los 160 a los 175 mV vs SHE. Esto a su vez, explicaría porque la prueba con cloruro de amonio obtiene extracciones poco atractivas, que a pesar de registrar un comportamiento estable, su potencial no baja de los 250 mV vs SHE, no logrando, en ninguna oportunidad, valores óptimos para disolver al cobalto.

Sin embargo, al analizar el comportamiento extractivo de cada una de estas pruebas versus el comportamiento en cuanto a sus potenciales, se puede ver que no hay

mayor congruencia, lo que indicaría que en sistemas amoniacales y en estas específicas condiciones las extracciones obtenidas son independientes del valor de potencial.



**Figura 4.6:** Potencial de oxidación en pruebas de lixiviación amoniacal a una temperatura de 35 °C durante un periodo de 7 días.

### 4.3 Resultados en pruebas de biolixiviación a temperatura ambiente a 7 días y 15 días

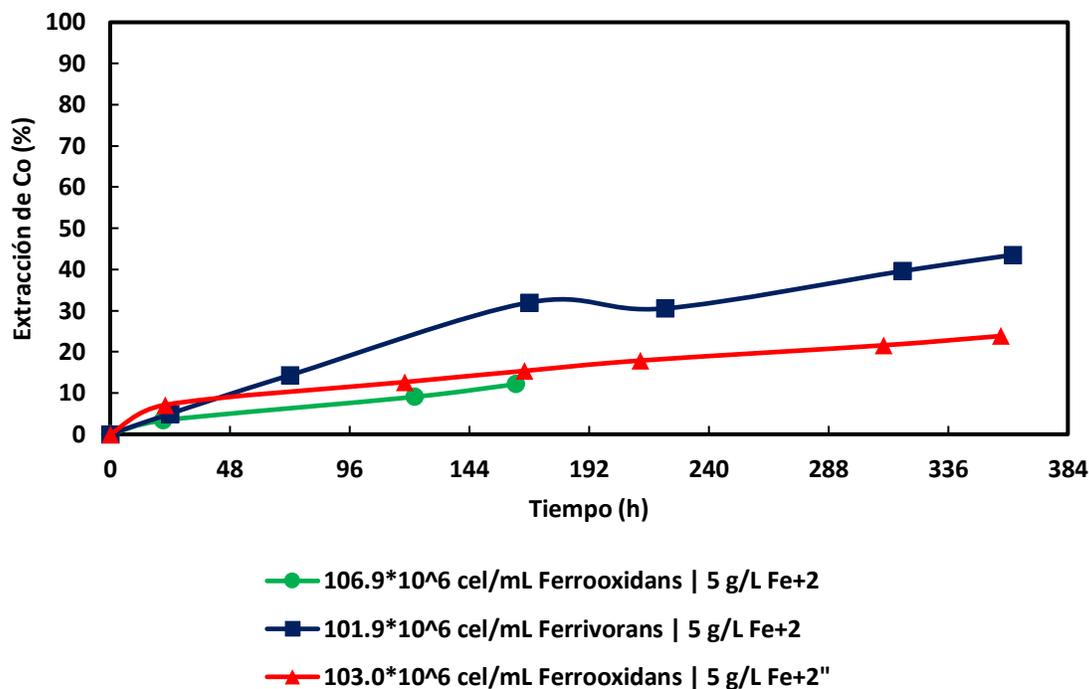
Para cada una de las pruebas con organismos bacterianos se consideró operar a temperatura ambiente, ya que al someter los inóculos (*ferrooxidans* y *ferrivorans*) a mayores niveles de calor, se reduce estrepitosamente la densidad de población de cada uno en pocos días, lo que conlleva a una capacidad extractiva “casi nula”. Esto fue comprobado mediante la práctica experimental in situ, realizando un ensayo con organismos a temperaturas que rodearon los 35 °C. Al ser exterminado en gran parte el inóculo, o prácticamente todo por causa del calor, fue innecesario algún tipo

de análisis a la solución lixivante, y por este motivo, los valores extractivos, de pH o potencial de dicho ensayo, fueron omitidos en esta investigación.

Para la extracción de cobalto en las pruebas de biolixiviación, se utilizaron bacterias *ferrooxidans* y *ferrivorans* a distintos periodos de tiempo, a temperatura ambiente, con densidades de población cercana a los  $10^8$  cel./mL, dosis de ácido sulfúrico y 5.0 g/L de  $Fe^{+2}$ . Cada uno de estos parámetros con el objetivo de fomentar condiciones óptimas para los micro-organismos.

En la Figura 4.7, se puede apreciar la extracción de cobalto de cada organismo. Al usar  $106.9$  M cel./mL de bacterias *ferrooxidans* se logra extraer un poco más del 12% durante 7 días. A su vez, usando  $103$  M cel./mL de la misma bacteria, se alcanzan resultados cercanos a los 24% con la diferencia, que en este caso, el periodo de lixiviación es de 15 días. Lo que lleva a pensar que mientras mayor es el periodo de lixiviación, mayor será la extracción, sin embargo, también debe ser considerado el comportamiento que la bacteria va teniendo a través de los días respecto al nivel de población, lo cual se analiza en la Figura 4.8 y Figura 4.9.

Por otro lado, en las pruebas con bacterias *ferrooxidans* no se obtuvieron las máximas extracciones. Según la Figura 4.7, al usar  $101.9$  M cel./mL de bacterias *ferrivorans* es donde se logra la mayor disolución de cobalto con valores que alcanzan los 43% en un periodo de 15 días, duplicando y hasta triplicando los resultados que los organismos *ferrooxidans* obtuvieron en los mismos periodos. Suele ser atractiva la idea de aumentar los periodos de procesamiento, y estudiar si las rectas extractivas seguirían en ascendencia o tomarían otro comportamiento. En el mejor de los casos, experimentar con la bacteria *ferrivorans* sería la mejor opción, ya que no solo obtendría una mejor disolución del cobalto, sino que lo haría en un menor tiempo que la bacteria *ferrooxidans*.

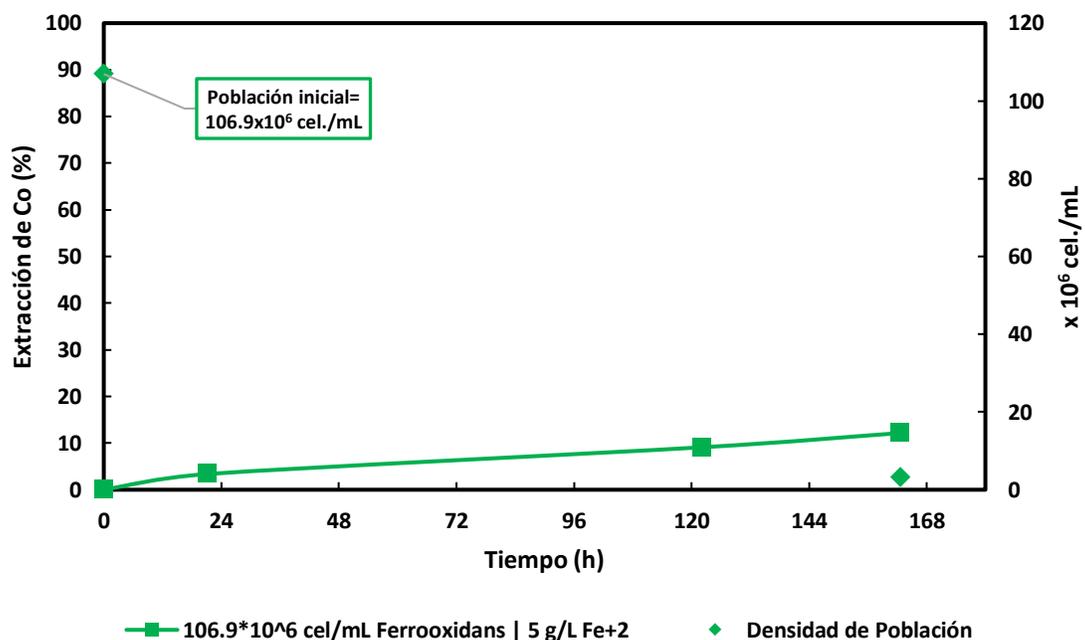


**Figura 4.7:** Extracción de cobalto mediante biolixiviación con un inóculo ferroxidans y uno ferrivorans a temperatura ambiente durante periodos de 7 y 15 días.

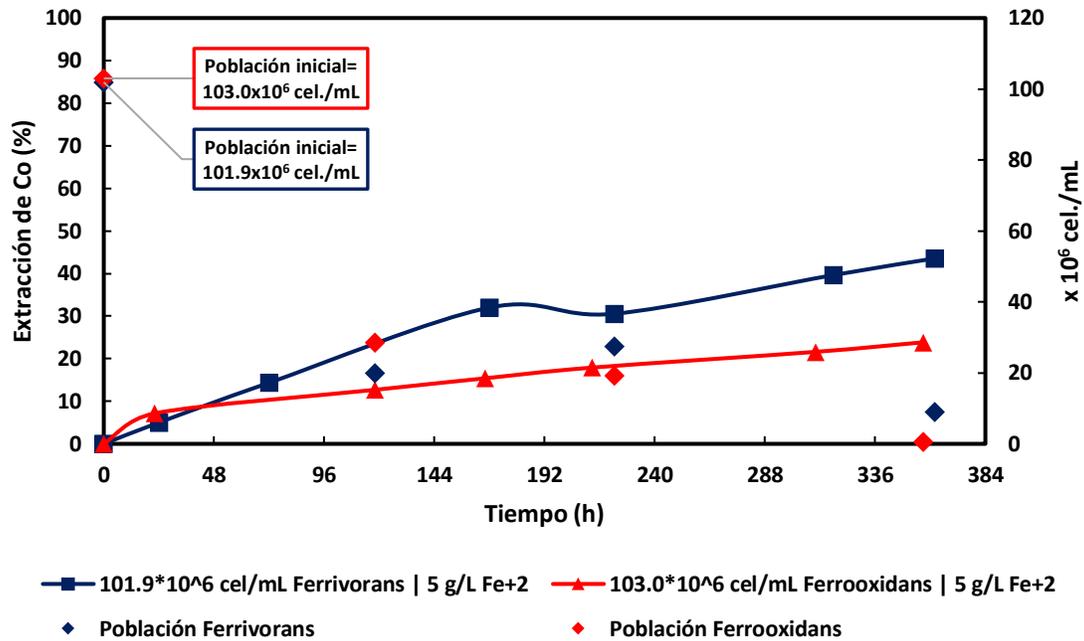
En todas las pruebas, la población de bacterias es disminuida en gran medida, como es señalado en la Figura 4.8, el inóculo *ferroxidans* que inicialmente posee  $106.9 \cdot 10^6$  cel./mL, a medida que es lixiviado el mineral la cantidad de bacterias baja estrepitosamente, y al final de los 7 días no alcanza a superar los  $4 \cdot 10^6$  cel./mL. Lo que podría bajar las esperanzas de hacer pruebas con periodos más extensos, pero por otro lado, podría significar que el inóculo aún está en etapa de adaptación a las condiciones de lixiviación, y principalmente, a las características del mineral.

Para las pruebas de 15 días, el fenómeno en cuanto a la disminución en el número de bacterias, ocurre en el inoculo *ferroxidans* y en el *ferrivorans*. Como se muestra en la Figura 4.9, el primero inicia con un total de  $103 \cdot 10^6$  cel./mL, pero que al finalizar el periodo de procesamiento no supera la cantidad de los  $0.5 \cdot 10^6$  cel./mL, lo que se traduce en que el inóculo está mitigado casi por completo. En estas cifras, es muy probable que no valga la pena experimentar con periodos más largos, sin

embargo, los resultados extractivos y el comportamiento que muestra la gráfica (Figura 4.7) deja abierta la posibilidad hacer pruebas con periodos más extensos. Por otra parte, el inóculo *ferrivorans* inicia con  $101.9 \times 10^6$  cel./mL y a pesar de que su población también disminuye en gran medida, a diferencia del inóculo *ferrooxidans* en un mismo periodo, al final de los 15 días las bacterias logran rodear los  $9 \times 10^6$  cel./mL. En este caso, existe una gran probabilidad que las bacterias se pudiesen adaptar al proceso lixivante logrando extracciones aún mayores en periodos más extensos. Al comparar los comportamientos de cada prueba, pareciera ser que la bacteria *ferrivorans* posee características que favorecen en mayor medida la extracción de cobalto si se compara con la de tipo *ferrooxidans*.



**Figura 4.8:** Comportamiento de la densidad de población del inóculo *ferrooxidans* para una prueba de 7 días de lixiviación.

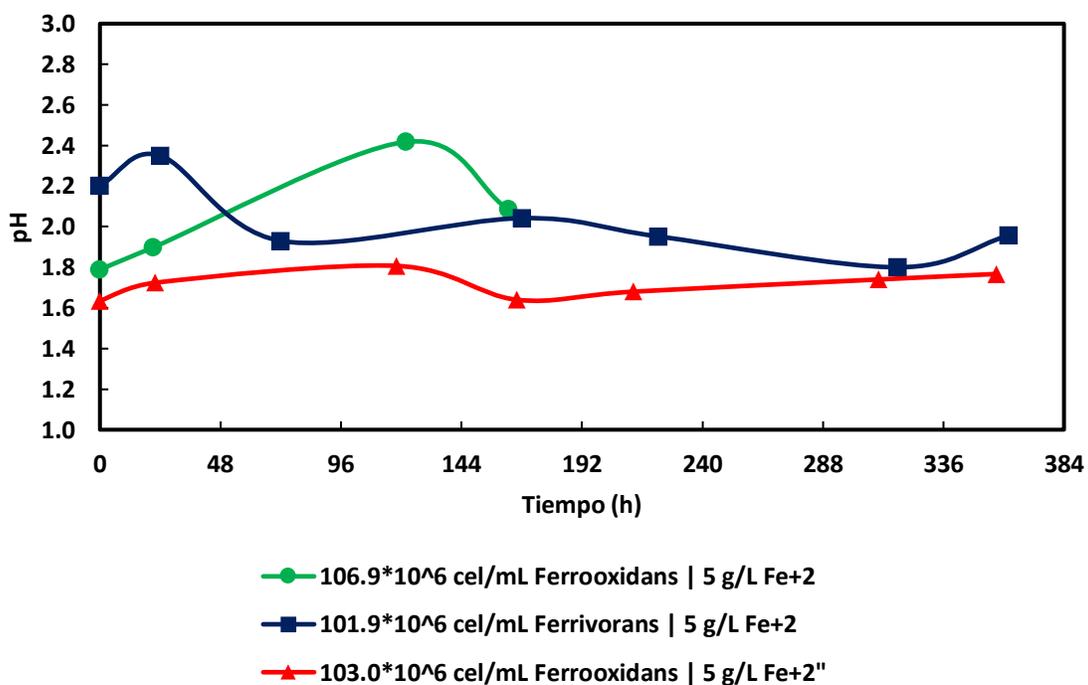


**Figura 4.9:** Comportamiento de la densidad de población del inóculo ferrooxidans y ferrivorans para pruebas de 15 días de lixiviación.

#### 4.3.1. Efecto del pH en la biolixiviación para extracción de cobalto a temperatura ambiente durante un periodo de 7 días y periodos de 15 días

Cada inóculo, por sí solo, tiene su rango de acidez que lo mantiene estable y colabora en la subsistencia del mismo. En general, cuando se mezcla el  $\text{Fe}^{+2}$ , el mineral y el inóculo para dar comienzo al proceso lixivante, el inóculo tiende a variar su grado de acidez, lo que pone en riesgo la existencia de sus organismos bacterianos. Por consiguiente, el control de este parámetro en cada una de las pruebas debía ser día a día para el cuidado de cada inóculo. Como se muestra en la Figura 4.10, al inicio de cada prueba el pH en todos los casos tiende a subir, y aunque parezca mínimo, es de suma importancia niveles constantes de acidez, lo cual es regulado por pequeñas dosis de ácido sulfúrico. Como se aprecia en la gráfica, el pH óptimo para la prueba con bacterias *ferrooxidans* de 7 días fue de 1.8, para la de 15 días fue de 1.6 y para la prueba con bacterias *ferrivorans* durante 15 días fue alrededor de 2.2. Vemos que quien tuvo menos constancia en los rangos

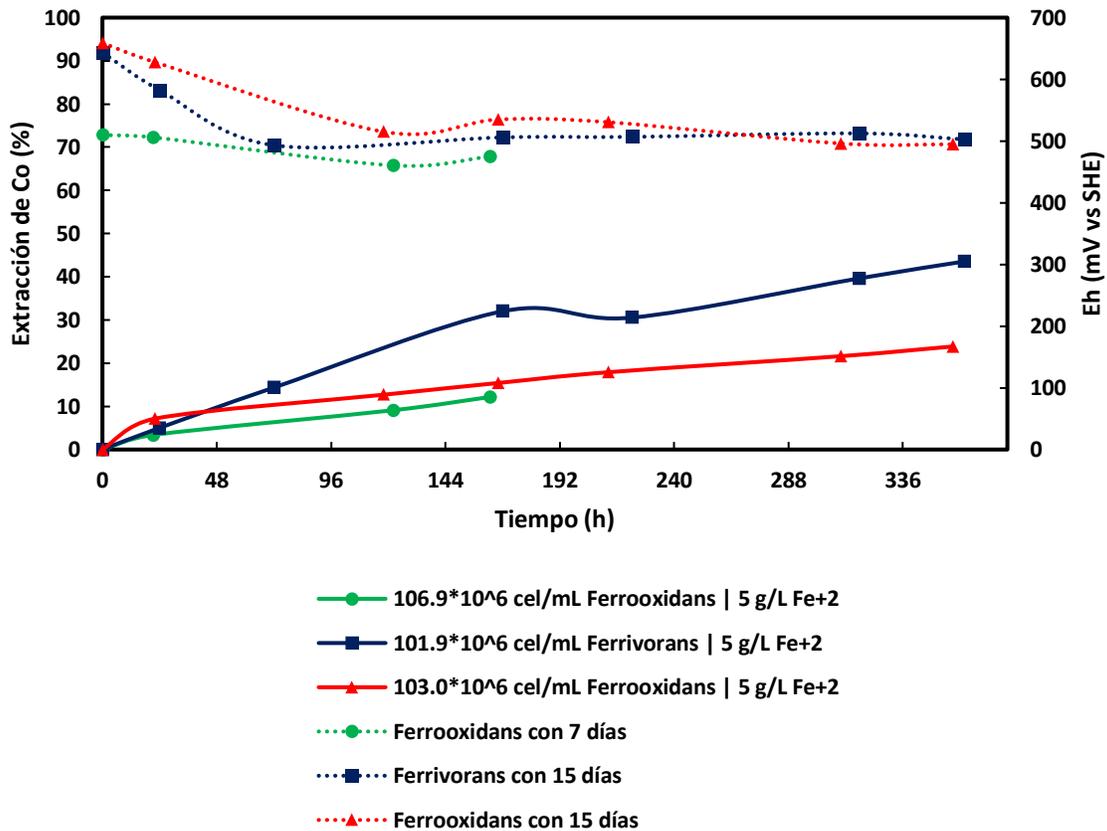
de pH óptimo, también concuerda con las extracciones más bajas. Por otra parte, entre las pruebas de mayor periodo ( $101.9 \times 10^6$  cel./mL *ferrivorans* y  $103 \times 10^6$  cel./mL *ferrooxidans*), pareciera ser que la bacteria *ferrooxidans* fue la que mantuvo un comportamiento de pH más estable, por otro lado, el inóculo *ferrivorans* tuvo un notorio descontrol en sus primeros días, sin embargo esto no fue impedimento para que este último consiguiera la mayor disolución de cobalto, lo que podría dar sustento a la teoría que una de las grandes diferencias en temas extractivos, fueron las propias características de cada inóculo.



**Figura 4.10:** pH en pruebas de biolixiviación a temperatura ambiente durante periodos de 7 y 15 días.

#### 4.3.2. Efecto del potencial de biolixiviación en la extracción de cobalto a temperatura ambiente durante un periodo de 7 días y periodos de 15 días

Al observar la Figura 4.11, se puede apreciar que los niveles de potencial con los de lixiviación pudiesen ser inversamente proporcionales, es decir, las extracciones más bajas están a la par con los potenciales de oxidación más altos, y de la misma forma, las máximas disoluciones están pareadas con los niveles de potencial más bajos. A medida las curvas de potencial van decreciendo, las curvas de extracción comienzan a aumentar.



**Figura 4.11:** Potencial de oxidación en pruebas de biolixiviación a temperatura ambiente durante periodos de 7 y 15 días.

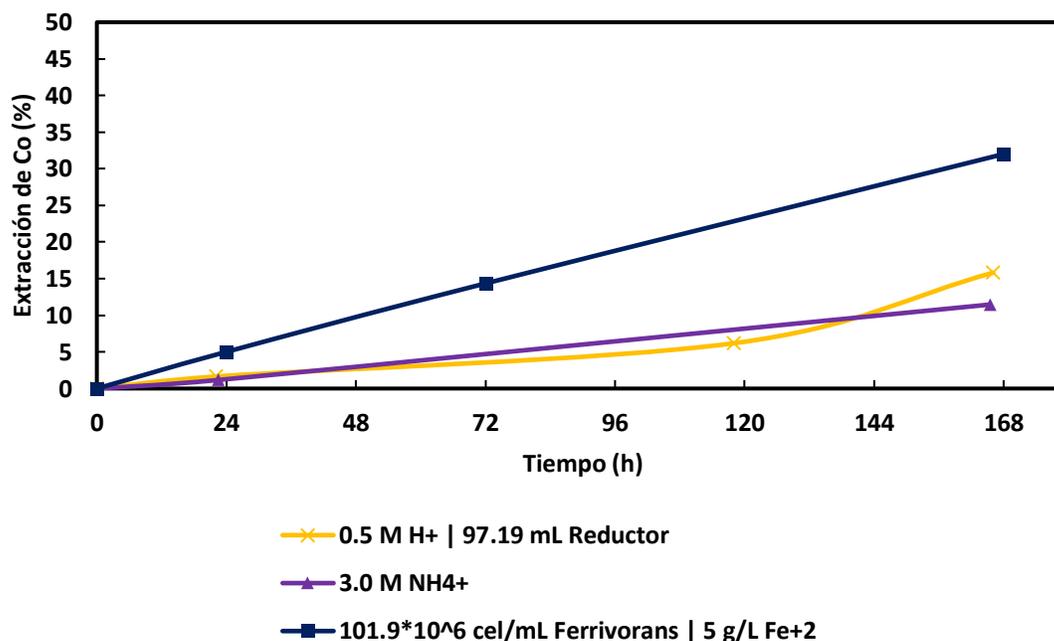
Al comparar esta gráfica con la Figura 4.8 y Figura 4.9, concuerda el hecho que a medida baja el potencial, deberá ir disminuyendo la población de bacterias. Sin embargo, según la Figura 4.11 esto no atenta a las extracciones de cobalto. Se presume que al prolongar los periodos de lixiviación en las pruebas con mejores resultados, los niveles de potencial podrían establecerse y al mismo tiempo, los organismos bacterianos podrían reactivarse y adaptarse al medio lixivante en el mejor de los casos. Paralelo a esto, se debe destacar que los potenciales de cada una de las pruebas apuntan a valores que rodean los 500 mV vs SHE, lo que resulta en un parámetro preponderante para obtener buenos resultados. A su vez, los rangos de potencial que ofrecen las mejores extracciones se sitúan entre los 490 y 510 mV vs SHE, tanto para la prueba con  $101.9 \times 10^6$  cel./mL de *ferrivorans* como para la de  $103 \times 10^6$  cel./mL de *ferrooxidans*, ambas durante 15 días.

#### **4.4 Mejores extracciones de cobalto respecto al total de las pruebas durante 7 días**

A modo de resumen, luego de un periodo de 7 días, la Figura 4.12 da a conocer las extracciones más altas de cada tipo de lixiviación, ya sea; ácida, amoniacal y biolixivante. Dicha gráfica, señala que la lixiviación con bacterias *ferrivorans* a  $101.9 \times 10^6$  cel./mL con 5 g/L de  $\text{Fe}^{+2}$ , es quien obtiene la mejor extracción de cobalto con un 32%, seguido de la lixiviación ácida con 0.5 M de  $\text{H}^+$  en un medio reductor que logró una disolución cercana a los 16%, y en último lugar, la lixiviación amoniacal utilizando 3.0 M de  $\text{NH}_4^+$ , de un compuesto de Carbonato de Amonio, quien no alcanza a llegar a los 12% Co.

La prueba con el inóculo *ferrivorans* de  $101.9 \times 10^6$  cel./mL no solo presenta el mejor resultado a los 7 días, sino que a los 15 días también, en este caso, como ya se ha señalado, alcanza una extracción cercana a los 43% Co.

De manera más amplia, cada una de las pruebas en la Figura 4.12, provee una gráfica ascendente, lo cual sugiere ser algo atractivo para futuras pruebas con periodos de lixiviación más extensos.

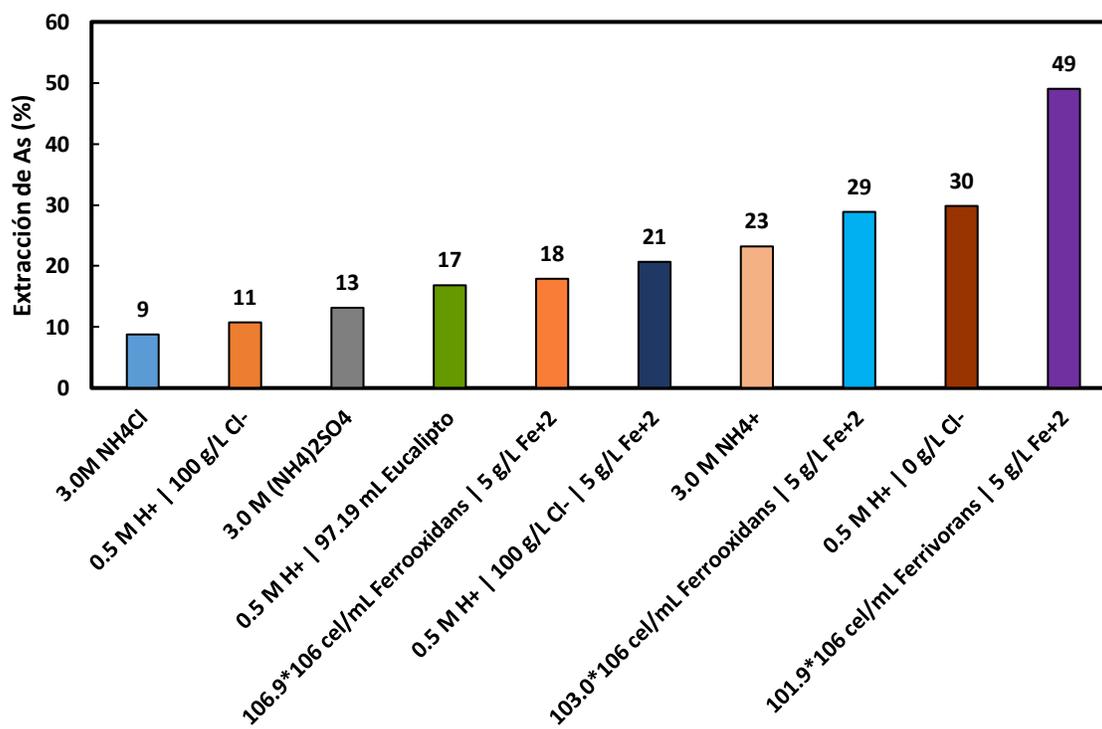


**Figura 4.12:** Mejores resultados en la extracción de cobalto tomando en cuenta cada tipo de lixiviación a sus respectivas condiciones de temperatura y tiempo.

#### 4.5 Resultados en la extracción de arsénico en cada proceso lixiviante

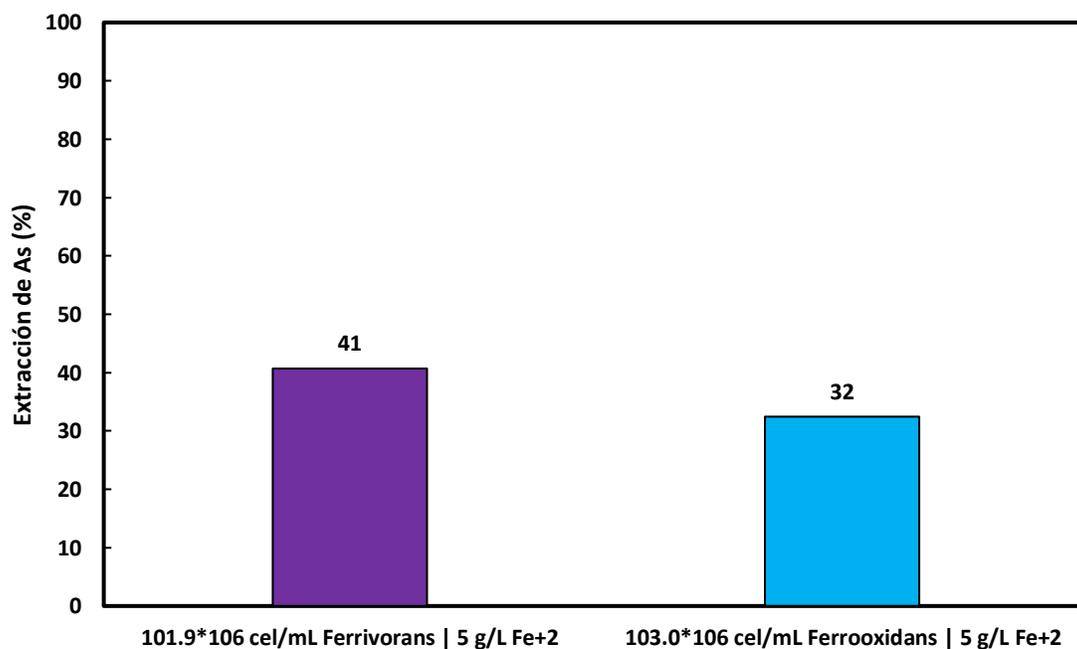
A pesar que el cobalto sea el elemento de interés en esta investigación, producto de estar trabajando con un arseniuro, en cierta medida, el arsénico toma protagonismo. Este elemento en el mineral procesado abarca alrededor del 72%, y debido a sus propiedades contaminantes, resulta importante identificar la ruta extractiva que puede haber tenido en cada una de las pruebas experimentales. La Figura 4.13 muestra los resultados extractivos luego de 7 días ordenados de menor a mayor. En dicha gráfica, las pruebas que menos extraen arsénico son al utilizar 3.0 M NH<sub>4</sub>Cl, al usar 0.5 M de H<sup>+</sup> con 100 g/L de Cl<sup>-</sup>, y finalmente 3.0 M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

donde son extraídos cerca del 8%, 10% y 13% As respectivamente. Por otro lado, los que ocupan los primeros puestos en la extracción de As, son las pruebas de  $103 \cdot 10^6$  cel./mL bacterias *ferrooxidans* con 5 g/L de  $Fe^{+2}$  la cual disuelve cerca de los 29%, al usar sólo 0,5 M de  $H^+$  se logra lixiviar un poco menos del 30%, y finalmente, la bacteria *ferrivorans* con  $101.9 \cdot 10^6$  cel./mL usando 5 g/L de  $Fe^{+2}$ , es quien extrae la mayor proporción cercana al 49%. A su vez, este último por ser el caso donde mayor cantidad de arsénico se dispone en solución, ofrece la oportunidad de precipitar la mayor cantidad del elemento como escorodita o arsénico metálico en una futura etapa de extracción por solvente, que con ayuda de un determinado extractante será separado de la solución a electrodepositar. Esta situación brinda la oportunidad de ampliar los horizontes de investigación respecto al mineral que se ha procesado.



**Figura 4.13:** Extracción de arsénico en cada una de las pruebas luego de 7 días ordenadas de menor a mayor.

En la Figura 4.14, se analiza una situación similar a la Figura 4.13, con la diferencia que se contemplan resultados al cabo de 15 días de lixiviación, y solo son dos pruebas en estudio. En primer lugar, la prueba con  $101.9 \times 10^6$  cel./mL de bacterias *ferrivorans* y 5 g/L de  $Fe^{+2}$ , baja la extracción de arsénico de un 49% a los 40%. Si se comparan estas cifras con la Figura 4.7, se observa que a lo largo del tiempo comienza a disminuir la extracción de arsénico y comienza a aumentar la extracción del cobalto. En segundo lugar, la bacteria *ferrooxidans* con  $103 \times 10^6$  cel./mL y 5 g/L de  $Fe^{+2}$  luego de 15 días logra una disolución cercana a los 32% As. Este resultado al compararse con extracciones de 7 días tomaría el segundo lugar de las pruebas que mayor disuelven al arsénico. A su vez, si se compara con la Figura 4.7, el inóculo *ferrooxidans* disuelve más arsénico que cobalto. Al igual que lo mencionado en el párrafo anterior, la disposición de arsénico en solución, genera la oportunidad de precipitarlo en escorodita o arsénico metálico en etapas de extracción por solvente, considerando las condiciones de lixiviación en que mayor se extrae arsénico para que la probabilidad de precipitación sea mayor.



**Figura 4.14:** Extracción de arsénico en pruebas con 15 días de procesamiento.

## CAPÍTULO 5: Conclusiones

1. La mejor condición de trabajo resulta al usar el inóculo *ferrivorans* con 5 g/L de  $\text{Fe}^{+2}$  a temperatura ambiente durante 15 días de lixiviación, a un pH de 1.9 - 2.0 con un potencial cercano a los 500 mV vs SHE, logrando extraer un 43% Co.
2. Con las mismas condiciones anteriores, pero a un periodo de 7 días el inóculo consigue la mayor extracción de arsénico (49%).
3. Cada bacteria es capaz de operar solo a temperatura ambiente, sobre este rango, los organismos no sobreviven.
4. Al comparar resultados de extracción, la mayoría de las pruebas extraen más arsénico que cobalto.
5. En medios amoniacaes, el carbonato de amonio es quien logra la mayor extracción de cobalto (12%) a una temperatura de 35 °C durante 7 días, donde el pH óptimo resulta ser superior a 9.0 y con potenciales de 160 mV vs SHE.
6. De todos los ensayos, la prueba con carbonato de amonio comprende el comportamiento más estable en cuanto a pH.

7. En el medio ácido, la prueba con reductor es quien logra la mayor extracción de cobalto (16%), con una temperatura de 35 °C, pH igual a 0.7 y un potencial cercano a los 500 mV vs SHE.
  
8. La prueba realizada sólo con 0.5 M de H<sup>+</sup>, logra una de las extracciones más bajas de cobalto (<2%), pero genera la segunda disolución más alta de arsénico (29%).

## **CAPÍTULO 6: Recomendaciones**

- Realizar nuevas pruebas donde se varíe la temperatura y se prolongue el tiempo de lixiviación para las condiciones que lograron las mejores extracciones de cobalto.
- Realizar pruebas de biolixiviación con otro microorganismo para fines comparativos.
- Analizar la posibilidad de extraer el arsénico de la solución lixiviada en las pruebas con mayor disolución de cobalto.

## CAPÍTULO 7: Referencias Bibliográficas

- Aguilar, H. R. (2019). *Utilización de la Moringa oleifera como coagulante para la remoción de arsénico en el agua de los pozos del centro poblado Cruz del Medano del Distrito de Mórrope, 2018*. Chiclayo: Universidad César Vallejo, Facultad de Ingeniería.
- Alves, R. (2009). *Imagens De Azul. Evidencias do emprego do azul cobalto na ceramica tardo medieval portuguesa. Historia de Arte N° 7, 236-263.*
- Amaibi, Entwistle, J. A., Kennedy, N., & Cave, M. (2019). Mineralogy, solid-phase fractionation and chemical extractuion to assess the mobility and availability of arsenic in an urban environment. *Applied Geochemistry, 244-257.*
- Ballester-Pérez, A., & Bruguera, N. (2005). Recuperación del cobalto mediante la lixiviación con ácido tartárico de una mena laterítica fuera de balance cubana. *Revista de Metalurgia, 351-354.*
- Baran, J. (2018). COBALTO: UN ELEMENTO CRÍTICO Y ESTRATÉGICO. *Anales Acad. Nac. de Cs. Ex., Fís. y Nat., tomo 70, 77-106.*
- Beckel, J. (Mayo de 2000). El proceso hidrometalúrgico de lixiviación en pilas y el desarrollo de la minería cuprífera en Chile. Santiago, Chile.
- Bertoni, J. A. (Abril de 2018). Pruebas de lixiviación en columnas de mineral oxidado Doña Elba, Compañía Minera las Cenizas Taltal. Concepción, Chile.
- Betancour, M. C. (Diciembre de 2013). Minería en Chile: Impacto en regiones y desafíos para su desarrollo. Santiago, Chile.
- Betancourt, E. (2006). Estudio de la extracción de Ni, Co y Fe en lateritas por medio de lixiviación ácida en columnas. *Revista de Metalurgia, 41-48.*
- Bocanegra, J. J. (2015). Evaluación de los Métodos de Hidrometalurgia, Pirometalurgia y Estabilización Solidificación en el tratamiento de Lodos

procedentes de Plantas de Aguas Residuales de Procesos de Cromado .  
Bogotá, Colombia.

- Bouffard, S. C. (2005). Revisión de práctica de aglomeración y fundamentos en lixiviación en pilas. En T. & Group, *Taylor & Francis* (págs. 233-294). British Columbia, Canada: Mineral Processing & Extractive Metall.
- Chang, A. R. (1999). Una visión sobre las reservas estratégicas de eficiencia metalúrgica en la tecnología carbonato-amoniaca. *Minería y Geología Vol. XVI, No1*, 76-82.
- Chivot, J., Mendoza, L., Mansour, C., & Pauporté, T. (2008). New insight in the behaviour of Co-H<sub>2</sub>O system at 25-150 °C, based on revised Pourbaix diagrams °C, based on revised Pourbaix diagrams. *Corrosion Science*, 62-69.
- Chong, S. (2013). Selective reductive leaching of oxidised cobalt containing residue. *Minerals Engineering*, 82-87.
- COCHILCO, C. C. (2018). *Informe Mercado de Minerales Perspectivas 2019*. Chile: Dirección de Estudios y Políticas Públicas.
- Corp, C. C. (2020). *Chilean Cobalt Corp*. Obtenido de Por Genlith INC: [Http://www.chileancobaltcorp.com](http://www.chileancobaltcorp.com)
- Corriou, J.-P. (1988). Thermodynamic and kinetic study of the pressure leaching of zinc sulfide in aqueous sulfuric acid. *Hydrometallurgy*, 85-102.
- CRU, C. (11 de Diciembre de 2018). Cobalto, Caracterización y análisis de mercado internacional de minerales en el corto, mediano, y largo plazo con vigencia al año 2035. Santiago, Chile: Unidad de Planeación Minera Energética.
- Davenport, S. K. (2011). *Extractive Metallurgy of Copper*. United Kingdom.
- Dhawan, N., Sadegh, M., Miller, J., Moats, M. S., & Rajamani, R. K. (2013). Aglomeración de mineral triturado y su control para operaciones de lixiviación

- en pilas. En *Minerals Engineering* (págs. 53-70). United States: Department of Metallurgical Engineering.
- Domic, E. (2001). *Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones*. Santiago: Concejo Minero de Chile.
- Doyle, F. M. (2005). Teaching and learning environmental hydrometalurgy. *Hydrometallurgy*, 1-14.
- Fierro, P. (20 de Marzo de 2015). Análisis Mineralógico de Alta Definición TESCAN-TIMA.
- Giancarlo. (02 de Mayo de 2016). *Ventajas y Desventajas Hidrometalurgia*. Obtenido de SCRIBD: <https://es.scribd.com/doc/311264448/Ventajas-y-Desventajas-Hidrometalurgia>
- Giebner, F. (2019). Bioleaching of cobalt from an arsenic ore. *Minerals Engineering*, 73-78.
- Guanghai. (2011). Leaching of limonitic laterite ore by acidic thiosulfate solution. *Minerals Engineering*, 859-863.
- Habashi, F. (2005). A short history of hydrometallurgy. *Hidrometallurgy* 79, 15-22.
- Ibáñez, J. (2007). Respuesta metalúrgica de fracciones finas de minerales sulfurados de cobre en un proceso cominado de flotación modificada y biolixiviación agitada. *Revista de Metalurgia*, 125-132.
- Isasi, J., & Pérez, M. (2009). Aspectos más relevantes sobre las investigaciones realizadas en conductores iónicos rápidos con aplicación en baterías recargables. *Real Sociedad Española de Química*, 279-285.
- Jackson, E., & Lloyd, K. J. (1999). Enhanced hydrochloric acid leaching of cobalt. *Minerals Engineering*, 1201-1212.
- Lenntech. (2019). *Lenntech BV*. Obtenido de Lenntech BV, [lenntech.es](http://lenntech.es): <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/as.htm>

- Li, G. (2018). Selective leaching of nickel and cobalt from limonitic laterite using phosphoric acid: An alternative for value-added processing of laterite. *Journal of Cleaner Production*, 620-626.
- Lillo, J. (2008). *Peligros geoquímicos: arsénico de origen natural en las aguas*. Grupo de Estudios de Minería y Medioambiente.
- Lizama, P. I. (2019). *ESTUDIO DE UN PROCESO DE RECUPERACIÓN DE COBALTO DESDE RELAVES DE COBRE EN CHILE*. Santiago: Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales.
- Lovera, D. F. (1999). Investigaciones Hidrometalúrgicas de Tecnologías Limpias. *Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica Minera, Metalúrgica y Geográfica*, Vol. 2 Núm. 3.
- Lu, J., Dreisinger, D., & West, P. (2017). *Aglomeración y curado ácido para lixiviación en pilas*. Vancouver, Canada: Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Columbia Británica.
- Mac, E. (Febrero de 2019). *¿Cuáles son los usos del cobalto?* Obtenido de Geniolandia: <https://www.geniolandia.com/13093528/cuales-son-los-usos-del-cobalto>
- Marín, L. (Julio de 2007). Aglomerado y Curado en el proceso de lixiviación de minerales.
- Martínez, X. (14 de Febrero de 2018). *El alto precio del cobalto obliga a Samsung y Tesla a buscar alternativas a las baterías eléctricas*. Obtenido de Ecotrader.es: <https://www.eleconomista.es/ecotrader-renta-variable/noticias/8938343/02/18/El-alto-precio-del-cobalto-obliga-a-Samsung-y-Tesla-a-buscar-alternativas-a-las-baterias-electricas.html>
- Meng, X. (2019). Internal Failure of Anode Materials for lithium batteries - a critical review. *Green Energy and Environment*, 01-30.

- Minería Chilena. (2018). Cobalto: ¿Por qué hay empresas en busca de este mineral? *Minería Chilena*, 96-97.
- Miranda, J. (2016). Incremento del recobrado de Ni y Co en la Lixiviación Carbonato-Amoniaca. Santiago de Cuba, Cuba: Centro de Investigaciones del Níquel CEDINIQ.
- Musset, L. (2001). *SIDS Initial Assessment Report*. Orlando, Florida: 11th SIAM.
- Negreira, E. V. (2015). El color en la imagen: una relación del pasado - presente y futuro. *Cuaderno 54 | Centro de Estudios en Diseño y Comunicación*, 177-194.
- Ntakamutshi, P. T. (2017). Agitation and column leaching studies of oxides copper-cobalt ores under reducing conditions. *Minerals Engineering*, 47-54.
- Ortiz, A. E. (2015). APORTES DE LA MINERÍA A CHILE Y PERÚ: Interacción con la Sociedad. Santiago, Chile.
- Palacios, A. (2001). Recuperación de Cobalto por medio de la Lixiviación Ácida de los Escombros Lateríticos. Moa, Cuba.
- Perez, J. P. (2017). Problemática de las fundiciones de Cobre en Chile y LEAN MANAGEMENT como metodología de gestión. Santiago, Chile.
- Pino, F. (2005). *VIX inc.* Obtenido de Explora: <https://www.vix.com/es/btg/curiosidades/4559/caracteristicas-del-arsenico#>
- Rao. (2000). Nickel and Cobalt Ores: Flotation. *Academic Press*, 3491-3500.
- Rao, G. V. (2017). Modificación del proceso convencional de aglomerado en laboratorio de hidrometalurgia con mineral mixto. Viña del Mar, Chile.
- Rao, S., Liu, Z.-q., & Qiu, X.-y. (2019). Oxygen pressure leaching-flotation joint process for Jinbaoshan platinum group minerals. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 1090-1098.
- Rivera, R. E., Camejo, P. Y., & Moya, F. J. (2011). ESTUDIO DE BIOLIXIVIACIÓN DE UN MINERAL DE SULFUROS DE COBRE DE BAJA LEY CON

BACTERIAS Tio- Y Ferro-oxidantes EN CONDICIONES TERMÓFILAS.  
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Distrito  
Federal., México.

Rodríguez, M. (2015). Optimización y mejora en la etapa de  
chancado/aglomerado/LX en minera Anita Ltda. Valparaíso, Chile.

Rubisov. (2000). Sulphuric acid pressure leaching of laterites - universal kinetics of  
nickel dissolution for limonites and limonitic/saprolitic blends.  
*Hydrometallurgy*, 1-11.

Rubisov, D., & Papangelakis, V. (2000). Sulphuric acid pressure leaching of laterites  
-speciation and prediction of metal solubilities at temperature.  
*Hydrometallurgy*, 13-26.

Silva, L. G. (2013). Arsénico, el elemento inclasificable. *ELEMENTAL, Educación  
Química*, 495-500.

Survey, B. G. (agosto de 2009). MINERAL COBALTO, definición, mineralogía y  
depósitos. Minerals UK in Nottingham, Inglaterra.

TECHNOLOGY, O. (06 de Mayo de 2019). *World Energy Trade*. Obtenido de  
worldenergytrade: [https://www.worldenergytrade.com/index.php/m-news-  
metals/92-news-cobalto/2929-principales-paises-productores-de-cobalto](https://www.worldenergytrade.com/index.php/m-news-metals/92-news-cobalto/2929-principales-paises-productores-de-cobalto)

Townley, B., Díaz, A., & Luca, R. (Diciembre de 2017). *Estado del Arte y Potenciales  
Recursos de Co y Mn en Chile*. Santiago: Advanced Mining Technology  
Center (AMTC). Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas Universidad de  
Chile.

Tshibanda, P. (2017). Agitation and column leaching studies of oxidised copper-  
cobalt ores under reducing conditions. *Minerals Engineering*, 47-54.

Uryaga, A., Sadowski, Z., & Grotowski, A. (2004). Bioleaching of cobalt from mineral  
products. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 38, 291-299.

- Vargas, S. (12 de Febrero de 2018). *My Modern Met*. Obtenido de My Modern Met en Español: <https://mymodernmet.com/es/historia-del-color-azul/>
- Velásquez. (2009). *The Kinetics of the Dissolution of Chalcopyrite in Chloride Media*. Murdoch, Western Australia, Australia: Metallurgical Engineer.
- Velásquez, L. (2010). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions Part 2: Effect of various parameters on the rate. *Hydrometallurgy*, 80-85.
- Velásquez, L., & Ibáñez. (Marzo - Abril de 2013). Lixiviación de la calcopirita en medios clorurados.
- Zhang, P. (2016). Leaching metals from saprolitic laterite ore using a ferric chloride solution. *Journal of Cleaner Production*, 3531-3539.
- Zhaowu, Z. (2017). Recovery of cobalt and manganese from nickel laterite leach solutions containing chloride by solvent extraction using Cyphos IL 101. *Hydrometallurgy*, 213-218.
- Zhu, S., Hu, C., & Xu, Y. (2019). Performance improvement of lithium-ion battery by pulse current. *Journal of Energy Chemistry*, 208-214.