



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y

MATERIALES

ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN EN MEDIO INUNDADO, A ESCALA DE LABORATORIO,
PARA MINERALES MIXTOS DE ÓXIDO-SULFURO DE COBRE.

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICO E
INGENIERA CIVIL EN BIOTECNOLOGÍA

BECKY DENISSE RODRÍGUEZ CARREÑO

PROFESOR GUÍA:
FRANCISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
MELANIE COLET LAGRILLE
ÁLVARO OLIVERA NAPPA

SANTIAGO DE CHILE

2018

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE: Ingeniera Civil Químico e
Ingeniera Civil en Biotecnología.

POR: Becky Denisse Rodríguez Carreño

FECHA: 03 MAYO 2018

PROFESOR: Francisco Gracia Caroca

ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN EN MEDIO INUNDADO, A ESCALA DE LABORATORIO, PARA MINERALES MIXTOS DE ÓXIDO-SULFURO DE COBRE.

Los procesos de lixiviación en la industria actual cuentan con pruebas que permiten mantener un control lento de los procesos productivos, pues se requiere de períodos muy extensos de pruebas piloto para entregar datos que puedan usarse en la toma de decisiones operacionales a diario, y la evaluación de tecnologías propias de cada empresa.

A través de este trabajo se estudia la lixiviación de minerales mixtos de óxido-sulfuro de cobre a escala de laboratorio considerando tres aspectos relevantes: la implementación y posterior evaluación de un protocolo ya existente, el estudio de la cinética de lixiviación y como ésta varía dependiendo de la granulometría del mineral y los agentes lixiviantes; y la determinación de los valores de los parámetros cinéticos de lixiviación relevantes para ser usados a mayor escala.

Se realizaron pruebas de lixiviación a escala de laboratorio en lecho inundado. Los experimentos revelan que la velocidad de extracción no siempre será mayor para las muestras que poseen una distribución de tamaño del mineral más fina, debido a problemas de agitación del medio o en el lecho. Para el caso de estudio, no es posible establecer una relación clara de cómo afecta el medio lixivante, sin embargo es posible afirmar que la presencia del ion cloruro (Cl^-) favorecerá la disolución de cobre para el mineral tratado.

A las curvas de datos experimentales obtenidos de la extracción de cobre en el tiempo, se aplicó el ajuste de un modelo a los datos experimentales: el modelo de núcleo sin reaccionar. Este modelo separa el proceso en distintas etapas, donde las etapas controlantes más comunes son la reacción química y la difusión en la capa de ceniza. Los resultados muestran que el modelo que posee un mejor ajuste es el de control por difusión, para todos los casos trabajados.

Soli Deo Gloria.

A mi familia, por su amor incondicional y el enorme ejemplo de perseverancia en los asuntos verdaderamente importantes.

Agradecimientos

Quiero agradecer primeramente a Dios, por ser la causa primera de todo cuanto existe y en particular, de mi vida y este trabajo. En segundo lugar, a mis padres por su esfuerzo y dedicación durante estos años, por los valores entregados, por soportarme en los días buenos y malos, y por los consejos que sin duda han dejado una huella imborrable en mí.

Agradezco a Francisco Gracia y Melanie Colet, mis profesores, por su apoyo y presencia, su opinión y guía. También a Antofagasta Minerals, empresa que gentilmente facilitó las muestras de mineral y Nury Briceño por ser en todo momento un agente facilitador, sobre todo en los periodos oscuros y en los que parecía que el trabajo perdía su rumbo.

A mis compañeros en la vida universitaria, Carlos, Trinidad, Natalia, María Loreto y Lucía, a quienes les confiaría mi vida.

También quiero agradecer a todas aquellas mujeres que no tomaron asignaturas conmigo, que no necesariamente son ingenieras, pero que me enseñaron mucho con su ejemplo. Aquellas que confiaron en mí, que me desafiaron a trabajar pensando en grande sin dejar de ser humano: A Ruth, mi abuela, por ser ejemplo de lo que significa ser extraordinario; Cristina, María Elena y Pilar, gracias por compartir los desafíos de la oficina de difusión; Ximena con la planificación de las matrículas y las conversaciones existenciales sobre la identidad, la sociedad y la ingeniería; Carmen, luchadora por la remoción del status quo; Emma, con la rigurosidad y la búsqueda de la excelencia; Salomé, por darme la oportunidad para reconstruir mi identidad de manera activa a través del trabajo constante; y Gina, por la contención, la compañía durante los años de especialidad y la ayuda incondicional en todo momento.

A mis hermanos, amigos y compañeros de vida: Óliver, Valery, Nathalya, Darío y Andrea. Por su apoyo, sus oraciones, sus consejos y sus palabras de apoyo.

Son tantas las personas que han aportado para la culminación de este trabajo, que de seguro no caben en una página. Agradezco a todos aquellos que han influenciado mi pensar, mi actuar y que se involucraron en mi proceso formativo sin esperar nada a cambio.

Tabla de contenido

Resumen	i
Índice de Tablas.....	vi
Índice de Ilustraciones.....	vii
1. Introducción	1
1.1. Contexto	1
1.2. Objetivos	4
1.2.1. Objetivo general	4
1.2.2. Objetivos específicos.....	4
1.3. Alcances	5
2. Revisión bibliográfica	6
2.1. Lixiviación de minerales de cobre	6
2.1.1. Lixiviación de óxidos de cobre	8
2.1.2. Lixiviación de sulfuros de cobre	8
2.2. Efectos de las condiciones operacionales relacionadas con la granulometría	13
2.3. Minerales contenidos en la muestra.....	15
2.4. Termodinámica de la disolución de minerales de cobre.....	16
2.5. Modelos cinéticos de procesos de lixiviación.....	17
3. Metodología Experimental.....	27
3.1. Materiales	27
3.2. Métodos	27
3.2.1. Preparación de muestras	27
3.2.2. Caracterización de Minerales	28
3.2.3. Experimentos de lixiviación	28
4. Resultados y Discusión	33
4.1. Caracterización inicial	33
4.1.1. Caracterización química	33
4.1.2. Caracterización mineralógica.....	34
4.2. Caracterización final	41
4.3. Recuperación de cobre.....	42
4.3.1. Estimación de extracción de cobre	42
4.3.2. Curvas de extracción de cobre.....	43

4.3.3.	Comparación de recuperaciones.....	48
4.4.	Consumo de ácido	50
4.5.	Medición de Eh y pH de la solución final.....	51
4.6.	Ajuste de modelo	52
5.	Conclusiones.....	55
6.	Recomendaciones	56
7.	Bibliografía	57
8.	Anexos.....	59
8.1.	Nomenclatura.....	59
8.2.	Metodologías experimentales	59
8.2.1.	Protocolo preparación de muestras para lixiviación en medio inundado	59
8.2.2.	Protocolo preparación de soluciones lixiviantes	60
8.2.3.	Protocolo para medir consumo de ácido (Titulación ácido-base).....	61
8.2.4.	Información adicional del análisis mineralógico QEMSCAN-PMA.....	62
8.3.	Resultados experimentales.....	64
8.3.1.	Análisis mineralógico QEMSCAN PMA	64
8.3.2.	Registro de toma de muestras y consumo de ácido	69
8.3.3.	Análisis de solución final.....	75
8.3.4.	Ajuste de curvas de extracción de cobre (Modelo de núcleo sin reaccionar)79	

Índice de Tablas

Tabla 1: Técnicas comunes para procesamiento de minerales de cobre mediante lixiviación ácida. (Richardson H. Wayne, 2007).....	7
Tabla 2: Principales especies minerales de cobre de importancia económica, agrupadas según su ubicación aproximada en el yacimiento, con su composición química más frecuente. (Domic, 2001).....	9
Tabla 3: Velocidades de disolución de las principales especies de cobre, al ser expuestas a una solución de ácido diluido, ordenadas según sus cinéticas relativas. (Domic, 2001) .	10
Tabla 4: Distribución granulométrica para los minerales tratados con Cuprochlor®. (MineraMichilla, 2001).....	14
Tabla 5: Análisis realizados para la muestra de cabeza, soluciones intermedias y ripio..	28
Tabla 6: Intervalo de tiempo para toma de muestras.	30
Tabla 7: Esquema de los ensayos experimentales según solución lixivante y distribución granulométrica de la muestra.	30
Tabla 8: Análisis inicial de la muestra de mineral.....	33
Tabla 9: Ley elemental para muestras con distinta granulometría.	35
Tabla 10: Mineralogía modal para misma muestra de mineral con distinta granulometría.	36
Tabla 11: Ley elemental para elementos que mostraron diferencias entre análisis, con datos corregidos.	36
Tabla 12: Liberación de Calcosina (Cu_2S).	37
Tabla 13: Liberación de Bornita (Cu_5FeS_4).	38
Tabla 14: Liberación de Crisocola ($\text{CuOSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).....	39
Tabla 15: Análisis químico para muestras sólidas finales.....	41
Tabla 16: Recuperación de cobre calculado por balance cabeza-cola.	42
Tabla 17: Comparación de recuperaciones obtenidas por diferentes métodos.	49
Tabla 18: Coeficientes de correlación (R^2) obtenidos del ajuste para modelo con control de reacción química versus control por difusión de la capa porosa.....	52

Índice de Ilustraciones

Ilustración 1: Esquema típico de un yacimiento porfídico de cobre, cercano a la superficie, erosionado y sometido a fenómenos de meteorización y oxidación (Domic, 2001).	1
Ilustración 2: Diagrama esquemático del Proceso CuproChlor® (MineraMichilla, 2001). 3	3
Ilustración 3: Diagrama de bloques vía hidrometalúrgica para obtención de cátodos de cobre.	6
Ilustración 4: Diagrama de flujo del proceso CuproChlor®.....	13
Ilustración 5: Diagrama Eh-pH para lixiviación en presencia de oxígeno de calcosina y covelina a 30°C y 1 atm, basado en software HSC 6.12 (las líneas punteadas representan los pares O_2/H_2O y H_2/H^+).	17
Ilustración 6: Esquema del modelo de conversión progresiva (Levenspiel, 1987).	18
Ilustración 7: Esquema del modelo de núcleo sin reaccionar (Levenspiel, 1987).	19
Ilustración 8: Esquema de las 5 etapas aplicadas al mecanismo de lixiviación para óxidos y sulfuros de cobre.	20
Ilustración 9: Modelo de núcleo sin reaccionar para el control difusional.	22
Ilustración 10: Esquema de muestreo para ensayos de lixiviación en lecho inundado.....	31
Ilustración 11: Horno de hibridación utilizado. A. Vista exterior del horno. B. Vista del interior del horno, con puerta exterior abierta y puerta interior de vidrio cerrada.	32
Ilustración 12: Disposición de las botellas en el horno de hibridación para cada ensayo.	32
Ilustración 13: Distribución de especies de cobre.	37
Ilustración 14: Liberación de calcosina (Cu_2S).	38
Ilustración 15: Liberación de bornita (Cu_5FeS_4).	38
Ilustración 16: Liberación de Crisocola ($CuOSiO_3 \cdot H_2O$).	39
Ilustración 17: Gráfico general de concentración de cobre disuelto en el tiempo.	44
Ilustración 18: Gráfico de extracción de cobre para muestras de granulometría -10# Ty	44
Ilustración 19: Gráfico de extracción de cobre para muestras de granulometría -65# Ty.	45
Ilustración 20: Gráfico de extracción de cobre para muestras de granulometría -150# Ty.	45
Ilustración 21: Gráfico de extracción de cobre para muestras tratadas con medio [$50 \text{ gL}^{-1} H_2SO_4$; $5 \text{ gL}^{-1} Fe^{3+}$].	46
Ilustración 22: Gráfico de extracción de cobre para muestras tratadas con medio [$50 \text{ gL}^{-1} H_2SO_4$; $5 \text{ gL}^{-1} Fe^{3+}$; $80 \text{ gL}^{-1} Cl^-$].	47
Ilustración 23: Gráfico de extracción de cobre para muestras tratadas con medio [$50 \text{ gL}^{-1} H_2SO_4$; $5 \text{ gL}^{-1} Fe^{3+}$; $80 \text{ gL}^{-1} Cl^-$; $3 \text{ gL}^{-1} Cu^{2+}$].	47
Ilustración 24: Gráfico general de consumo de ácido.	50
Ilustración 25: Diagrama Eh-pH para lixiviación en presencia de oxígeno de calcosina y covelina a 30°C y 1 atm, basado en software HSC 6.12 (las líneas punteadas representan los pares O_2/H_2O y H_2/H^+).	51

Ilustración 26: Esquema representativo del proceso de preparación de muestras para pruebas de lixiviación.60

1. Introducción

1.1. Contexto

Chile es el principal productor de cobre del mundo, con un 26,8% de participación en la producción a nivel mundial, equivalente a 5,6 millones de TM (Toneladas de Mineral) el año 2016 (Ministerio de Minería, 2016). Asimismo, se estima que Chile posee un 28% de las reservas de cobre en el mundo (Betancour, 2012) (Mac-Lean, 2013). Estos depósitos de cobre pueden ser sedimentarios, estratiformes o porfídicos, pero en Chile el último grupo es el más abundante y por tanto, el que reviste mayor importancia económica.

Un depósito porfídico presenta los minerales de cobre diseminados en finos granos en las rocas. En las capas más superficiales, el cobre se presenta en forma de compuestos oxidados y a medida que se avanza en profundidad, es posible encontrar el cobre en forma de compuestos sulfurados (sulfuros secundarios en las capas intermedias y sulfuros primarios en las capas más profundas), como se observa en la Ilustración 1 (Domic, 2001).

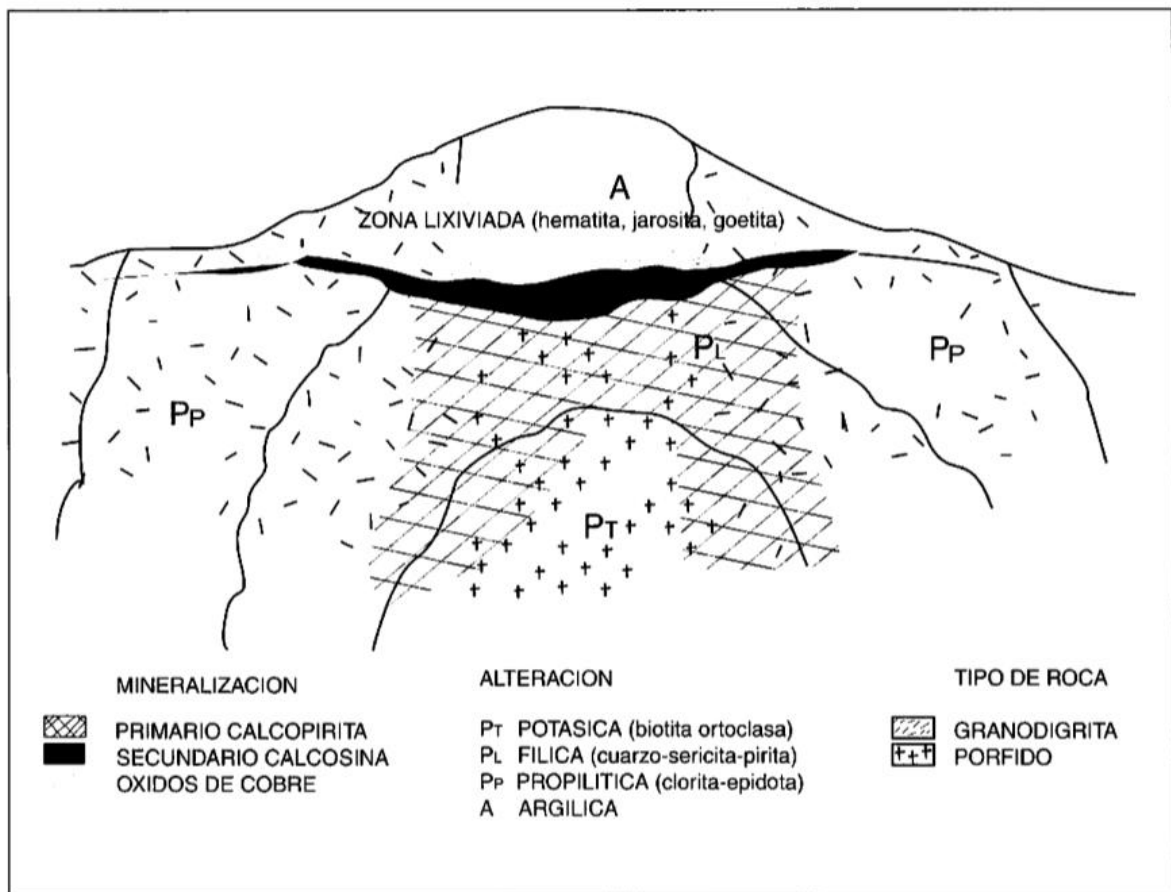


Ilustración 1: Esquema típico de un yacimiento porfídico de cobre, cercano a la superficie, erosionado y sometido a fenómenos de meteorización y oxidación (Domic, 2001).

Dependiendo de la forma en que se encuentre el mineral de cobre, existen dos vías de procesamiento: la pirometalurgia y la hidrometalurgia. Generalmente, la primera trata los sulfuros de cobre mientras que la segunda puede tratar sulfuros y óxidos.

Conforme ha ido pasando el tiempo, las regulaciones ambientales y de seguridad ocupacional se han hecho más rigurosas, haciendo que el proceso pirometalúrgico se torne complejo no sólo por el manejo de los gases contaminantes emitidos al ambiente, a los cuales también se exponen los trabajadores, sino porque además es un proceso que presenta un alto riesgo para los trabajadores debido a la exposición de estos a altas temperaturas. Lo anterior ha hecho que muchas empresas busquen una alternativa para el procesamiento de sulfuros de cobre. La vía compuesta por lixiviación, extracción por solvente y electrotención, es bastante recurrente por ser un método que permite tratar minerales de baja ley y tiene un impacto ambiental menos complejo de manejar.

Por lo tanto, es importante conocer y optimizar los procesos hidrometalúrgicos dedicados al procesamiento de sulfuros de cobre, sobre todo cuando se presenta como una opción de extracción que a largo plazo podría tener ventajas económicas y menores índices de contaminación.

A modo de ejemplo, en el año 2001, Minera Michilla implementó el proceso CuproChlor® (Chile Patente n° 40891, 1997), que se muestra en la Ilustración 2, con el fin de aumentar la recuperación de cobre en minerales sulfurados, tratados en lixiviación de pilas. Este proceso consiste en la adición de cloruro de calcio, además de los ya tradicionales ácido sulfúrico y agua, durante la etapa de aglomeración (previa a la lixiviación propiamente tal). Esta adición de un tercer agente repercute, principalmente, de dos formas:

- El mejoramiento de las propiedades físicas del lecho o de la pila (por ejemplo, porosidad y permeabilidad del lecho).
- El cambio de la composición química del sistema (se genera un ambiente clorurado).

En la actualidad este proceso cuenta con un set de pruebas que se realizan en columnas durante periodos de 2-4 meses. Estas pruebas requieren de períodos muy extensos para entregar los datos necesarios para la toma de decisiones, entre ellos:

- Decisiones operacionales (en planta).
- Evaluar si la tecnología CuproChlor® se puede aplicar en el procesamiento de un mineral.
- Viabilizar la explotación de nuevos yacimientos.

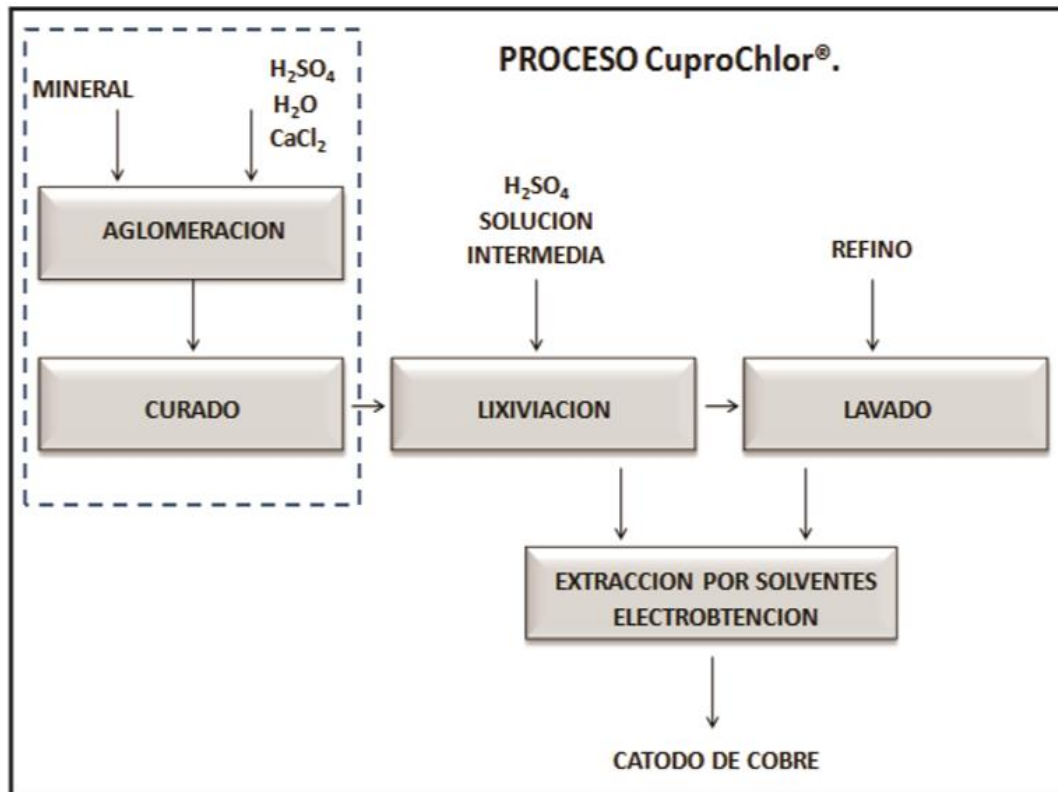


Ilustración 2: Diagrama esquemático del Proceso CuproChlor® (MineraMichilla, 2001).

Minera Michilla posee protocolos de prueba a nivel de laboratorio desarrollados para la lixiviación de óxidos, pero aún no se ha desarrollado nada en la misma escala para la lixiviación de minerales sulfurados.

El ejemplo del caso presentado muestra que existe la necesidad de generar más estudios que profundicen en la lixiviación de sulfuros, y al mismo tiempo, muestra que la disminución en los tiempos de pruebas y ensayos pilotos, y por consiguiente, la reducción en escala (por ejemplo, toneladas versus kilos de muestra de mineral requerida para un estudio) de las pruebas preliminares y de control de procesos productivos en la minería, son aspectos deseables para la toma de decisiones en la industria minera. Es así, que este estudio es la etapa inicial de una propuesta mayor que busca establecer correlaciones entre los resultados experimentales obtenidos con la extracción de cobre y la cinética de lixiviación asociada, a través del uso de modelos, para la obtención de parámetros cinéticos que permitan establecer una relación entre ensayos de distintas escalas.

Por lo que se ha propuesto adaptar el protocolo usado para la lixiviación de óxidos, aplicándolo a la lixiviación de minerales mixtos de cobre, manteniendo condiciones como la distribución granulométrica de las muestras y el porcentaje de sólidos en la solución,

pero cambiando algunos aspectos como la composición del medio lixivante. A esto es lo que más adelante se llama protocolo adaptado.

Este trabajo entonces, presenta un estudio de lixiviación para un mineral mixto de óxido-sulfuro de cobre variando la distribución granulométrica de la muestra mineral y los agentes presentes en el medio lixivante que responde a la adaptación de un proceso industrial patentado (CuproChlor®), tomado como caso de estudio, llevado a condiciones de laboratorio, para analizar la cinética de extracción de cobre, y determinar cómo ésta varía dependiendo de los factores antes mencionados.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Estudiar la lixiviación de minerales mixtos de óxido-sulfuro de cobre a escala de laboratorio, usando un protocolo adaptado.

1.2.2. Objetivos específicos

Los objetivos específicos de este trabajo de memoria son los siguientes:

- Adaptar una propuesta experimental de lixiviación a escala de laboratorio para analizar la cinética de extracción de cobre.
- Estudiar la cinética de lixiviación y cómo ésta varía dependiendo de la granulometría del mineral y los agentes lixiviantes.
- Determinar los valores de los parámetros cinéticos de lixiviación relevantes para ser usados a mayor escala.

1.3. Alcances

Dentro de los alcances de esta memoria se contempla la realización de pruebas solo en laboratorio, es decir, no incluye trabajos a nivel de planta piloto o escala industrial. Sin embargo, los resultados obtenidos en los ensayos propuestos podrían ser utilizados para estudios posteriores que involucran una escala mayor (piloto).

El presente trabajo tiene como finalidad el estudio de la lixiviación de un mineral mixto (óxidos y sulfuros) de cobre, proveniente de Minera Michilla, mina Estefanía rotulada 1,5 -2,0 (9312-380). Este estudio considera una caracterización inicial y final del mineral que dará cuenta de la extracción de cobre real, y distintos análisis a las soluciones extraídas durante el ensayo para verificar que se cumplan las condiciones necesarias de acidez ($\text{pH} < 2$) para evitar la precipitación del ion Fe^{3+} , y para conocer la razón $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en solución.

Con las curvas obtenidas de extracción de cobre para cada ensayo se espera encontrar una relación entre la cinética de lixiviación, la granulometría del mineral y los agentes lixiviantes.

Una manera de correlacionar los resultados experimentales obtenidos con la recuperación de cobre y la cinética de lixiviación es a través del uso de modelos. En esta memoria se aplica el ajuste de un modelo a los datos experimentales: el modelo de núcleo sin reaccionar.

2. Revisión bibliográfica

2.1. Lixiviación de minerales de cobre

La lixiviación es un proceso que consiste en la extracción de uno o más componentes de un mineral, mediante la utilización de un disolvente líquido. Este proceso involucra etapas de reacción y transporte de materia, que repercuten en la separación de los componentes originales del sólido, permitiendo la recuperación del metal de interés desde el mineral.

Cerca del 15% de la producción primaria de cobre en occidente es resultado de la lixiviación ácida de minerales de cobre con ácido sulfúrico, que posteriormente es combinada con operaciones de extracción por solvente y electroobtención (Richardson H. Wayne, 2007). La Ilustración 3 muestra el proceso típico de obtención de cobre por la vía hidrometalúrgica.

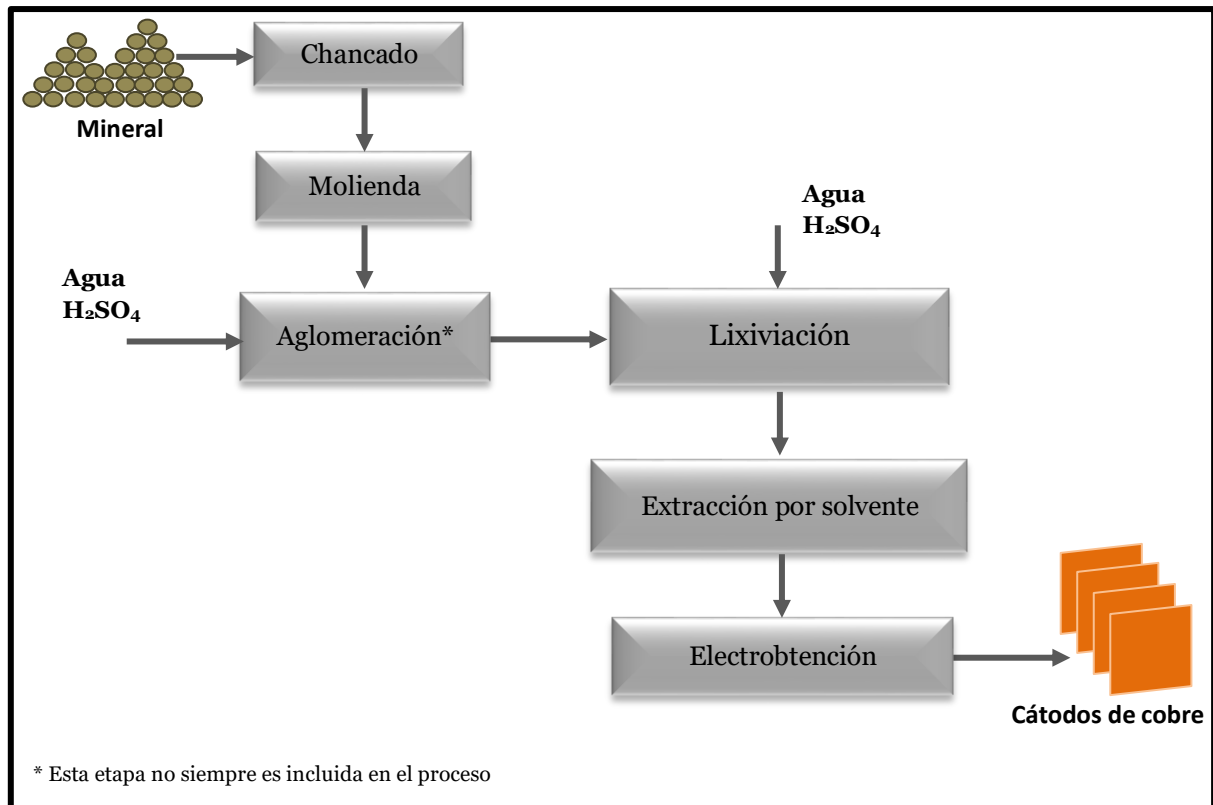


Ilustración 3: Diagrama de bloques vía hidrometalúrgica para obtención de cátodos de cobre.

A nivel de planta, existen distintos tipos de operación para lixiviación que varían dependiendo de la ley del mineral, la mineralogía, la granulometría, el flujo de mineral a procesar, entre otros.

Usualmente, la lixiviación opera en pilas donde la ley es media – baja, típicamente entre 0,25 y 1% y el promedio de tamaño de partícula fluctúa entre 1 y 10 cm. En este caso, el ácido sulfúrico es diluido y se agrega al sistema en forma de aspersión desde lo alto de la pila, regando el mineral y disolviendo el cobre. La solución que se colecta bajo la pila (1-5 g L⁻¹ Cu) debe ser posteriormente purificada y enriquecida mediante extracción por solventes, para luego pasar a electroobtención. El proceso tiene una duración de meses-años.

También existen los botaderos, destinados principalmente al procesamiento de minerales sulfurados de cobre de leyes marginales (bajo 0,6% de cobre), por lo requiere el manejo de grandes volúmenes de material. Generalmente, esta técnica busca aprovechar las pendientes naturales de la topografía del lugar. El tiempo de lixiviación puede durar varios años y la recuperación varía entre un 20% y 50%, es decir, presenta bajo rendimiento. Esto se explica por varias razones, entre ellas, el tamaño de algunas rocas que limita el contacto con los minerales (puede que no estén liberados), la baja penetración del aire al interior del lecho, la formación de yesos, sales férricas y jarosita (KFe₃³⁺ (SO₄)₂(OH)₆).

Otra forma para operar es realizar lixiviación en reactores agitados donde es posible tener un mayor control sobre las condiciones de operación como la temperatura y agitación. Esto evidentemente produce un incremento del costo de inversión y operación, pero tiene la ventaja de reducir los tiempos de residencia en la pila. Por estas razones, este tipo de operación sólo se usa cuando la ley del mineral es alta o las especies contenidas son muy solubles, por ejemplo, en concentrados de óxidos de cobre.

Métodos menos comunes son la lixiviación *in situ* y de relaves. En la Tabla 1 se listan las técnicas en la práctica de cómo se realiza la lixiviación a nivel industrial.

Tabla 1: Técnicas comunes para procesamiento de minerales de cobre mediante lixiviación ácida. (Richardson H. Wayne, 2007)

Técnica de lixiviación	Mineralogía	% Cu en el mineral	Tiempo de lixiviación	Producción estimada de Cu (1998), T/año
Pila	Óxidos, calcosina	0,25-1	Meses-años	700.000
Botadero	Calcopirita	< 0,25	1-5 décadas	50.000
In Situ	Todos	>0,5	Décadas	50.000
“Vat”	Óxidos	1-2	5-10 días	50.000
Agitación	Óxidos (Carbonatos)	20-40	2-5 horas	200.000
Relaves	Óxidos (Carbonatos)	0,25-1	1 día	100.000

De la tabla anterior es posible inferir que diferentes especies mineralógicas se comportarán también de forma diferente con respecto a la lixiviación.

2.1.1. Lixiviación de óxidos de cobre

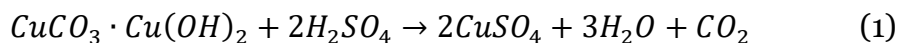
Históricamente la lixiviación se ha visto como un proceso que involucra reacciones ácido base, pues así sucede cuando se tratan los óxidos de cobre, donde se contacta el mineral con un ácido, obteniéndose una sal de cobre disuelta y agua.

Los óxidos de cobre se encuentran en las capas más superficiales de la tierra. La Tabla 2 muestra un listado de las especies minerales de cobre con su fórmula química más frecuente, según su ubicación en el yacimiento. Para el tratamiento de óxidos, el mineral de cobre se chanca, aglomera, dispone en pilas que pueden ser móviles y se riega con una solución ácida (la mayoría de los casos).

La velocidad de extracción de cobre está directamente relacionada con el número de electrones que se necesita remover para hacer soluble a cada una de las especies. La Tabla 3 entrega información cualitativa de cinéticas relativas.

Ejemplos de la disolución ácida de cobre para un mineral oxidado son:

Malaquita



Tenorita



2.1.2. Lixiviación de sulfuros de cobre

También es posible hacer lixiviación de compuestos sulfurados, aunque en este caso no se trata del tipo de reacción anterior, sino que una reacción redox, ya que los minerales sulfurados necesitan un agente que provoque una oxidación electroquímica en el mineral.

Para el tratamiento de los minerales sulfurados, no siempre el mineral es chancado, pero igualmente puede pasar por las etapas de aglomeración y luego ser dispuesto en pilas que pueden ser móviles. Otra diferencia con el tratamiento para minerales oxidados de cobre es que se debe agregar un compuesto a la solución lixivante, típicamente Fe^{3+} , para que actúe como agente oxidante.

Tabla 2: Principales especies minerales de cobre de importancia económica, agrupadas según su ubicación aproximada en el yacimiento, con su composición química más frecuente. (Domic, 2001)

Zona Mineralizada	Especie Mineralógica	Composición más frecuente para esta especie	Cobre (%)
Zona oxidada secundaria	Cobre nativo	Cu^0	100
	Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ó $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	57,25
	Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ó $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	55,3
	Chalcantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25,5
	Brochantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ó $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	56,2
	Antlerita	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ ó $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$	53,7
	Atacamita	$3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	59,5
	Crisocola	$\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ó $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	36,2
	Dioptasa	$\text{CuSiO}_2(\text{OH})_2$	40,3
	Neotocita	$(\text{Cu}_i\text{Fe}_j\text{Mn}_k)\text{SiO}_3$	Variable
	Cuprita	Cu_2O	88,8
	Tenorita	CuO	79,9
	Pitch/Limonita	$(\text{Fe,Cu})_2\text{O}_2$	Variable
	Delafosita	FeCuO_2	42,0
	Copper Wad	CuMnO_2Fe	Variable
Copper Pitch	$\text{CuMn}_8\text{FeSiO}_2$	Variable	
Zona de enriquecimiento secundario (o supérgeno)	Calcosina	Cu_2S	79,9
	Digenita	Cu_9S_5	78,1
	Djurleita	$\text{Cu}_{1,95-x}\text{S}$	Variable
	Covelina	CuS	66,5
	Cobre nativo	Cu^0	100
Zona primaria (o hipógena)	Calcopirita	CuFeS_2	34,6
	Bornita	Cu_5FeS_4	63,3
	Enargita	Cu_3AsS_4	48,4
	Tenantita	$\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	51,6
	Tetrahedrita	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_2\text{S}_{13}$	45,8

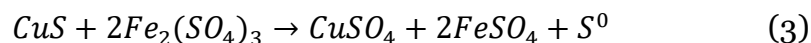
Tabla 3: Velocidades de disolución de las principales especies de cobre, al ser expuestas a una solución de ácido diluido, ordenadas según sus cinéticas relativas. (Domic, 2001)

Cinética relativa	Tiempo de referencia	Especies minerales de cobre en esta categoría
Muy Rápida (a Temperatura Ambiente)	Segundos a minutos Disolución completa	Carbonatos(malaquita, azurita) Sulfatos (calcantita, brochantita y antlerita) y cloruros (atacamita)
Rápida (requiere mayor acidez)	Horas Disolución es completa	Óxidos cúpricos (tenorita), silicatos (crisocola y dioptasa)
Moderada (requieren oxidante)	Días a semanas Disolución puede no ser completa	Cobre nativo, óxidos cuprosos (cuprita, delafosita) y algunos silicatos y óxidos complejos con manganeso (neotocita, copper wad y copper pitch)
Lenta (requieren oxidante)	Semanas a meses Disolución puede ser completa	Sulfuros simples (calcosina, digenita, djurleita, covelina)
Muy lenta (requieren oxidante)	Años Disolución es incompleta	Sulfuros complejos (bornita, calcopirita, enargita, tetraedrita)

Los sulfuros secundarios como calcosina y covelina son más solubles en ácido sulfúrico que sulfuros primarios, como calcopirita, pero aun así el tiempo de reacción para lixiviar el cobre puede variar entre horas y semanas, dependiendo del método que se utilice. Los sulfuros primarios, por ser especies muy estables, son más difíciles de tratar y por eso, el tiempo requerido para lixiviarlos es mucho mayor, entre meses y años.

Ejemplos de la disolución de cobre para un mineral sulfurado secundario y primario son:

Covelina



Calcopirita



Es importante destacar que estas reacciones no consumen ácido, pero requieren condiciones ácidas para que ocurran, debido a que la solubilidad del sulfato férrico cae a valores cercanos a cero para soluciones con $pH > 3$.

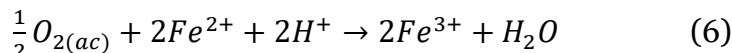
En resumen, para poder lixiviar sulfuros de cobre, se requiere un ambiente ácido y la presencia de un agente oxidante, que al reducirse capta electrones desde el mineral y

posibilita el rompimiento de su estructura. Para tener un mejor acercamiento, es posible describir el proceso general de la lixiviación como un ciclo que involucra las siguientes reacciones:

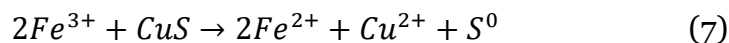
- a) Primero, se requiere que el oxígeno del ambiente se disuelva en la solución lixivante:



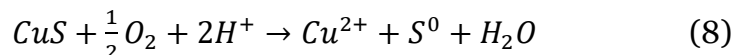
- b) El oxígeno en solución oxida al ion ferroso disuelto:



- c) El ion férrico lixivia químicamente los sulfuros de cobre presentes, por ejemplo para covelina (CuS):

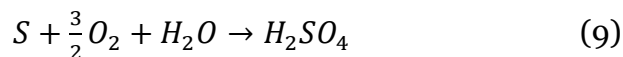


- d) De estas reacciones, se observa que el hierro es continuamente oxidado y reducido (portador de carga intermedio), entonces la reacción global queda:



Una técnica muy utilizada en la lixiviación de sulfuros es la incorporación de algunos microorganismos (biolixiviación), que catalizan la oxidación del ion ferroso (Reacción 6), aumentando su velocidad del orden de 10^6 veces en relación con el sistema abiótico (por ejemplo, para *Thiobacillus ferrooxidans*). De esta manera, es posible mantener una tasa de regeneración del ion férrico que favorezca la Reacción 7.

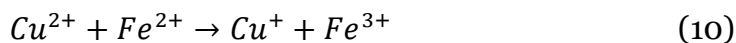
Cabe mencionar que hay microorganismos que catalizan la oxidación bacteriana del azufre residual (*Thiobacillus thiooxidans*) producido en la lixiviación de los sulfuros de cobre (Reacción 9), que ayudaría a mantener las condiciones de acidez:



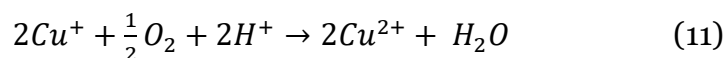
En el caso de referencia en este estudio, que es el proceso de CuproChlor[®], no se considera la utilización de microorganismos que regeneren el ion férrico. Sin embargo, el ion cloruro juega un rol importante en el proceso. La hipótesis más aceptada de la regeneración del ion ferroso para este procesos se fundamenta en la existencia del par óxido - reducción Cu(II)/Cu(I) y a los altos niveles de ion cloruro. El ion cuproso es termodinámicamente estable porque a medida que se incrementa la concentración de

cloruros en solución, empiezan a existir distintos complejos del tipo cloro-cuprosos, siendo los principales CuCl_2^- , CuCl_3^{-2} y CuCl_4^{-3} . (Senanayake, G., Muir, D.M., 2003)

Los mecanismos de reacción en las soluciones cloruro – sulfato indican que el ion cúprico reacciona con el ion ferroso estableciéndose un equilibrio del tipo óxido-reducción con el ion cuproso y el ion férrico, según se muestra en la siguiente reacción:



Por otra parte se produce la oxidación del ion cuproso a ion cúprico en presencia de oxígeno en solución según la reacción:



Dicho lo anterior, el proceso CuproChlor[®] y la biolixiviación se presentan como competencia una de la otra, en la búsqueda de procesos alternativos para la lixiviación de minerales sulfurados de cobre. Podría pensarse que estos procesos son complementarios, pero las bacterias son sensibles a los cambios de las propiedades fisicoquímicas que experimenta la solución, en particular la actividad bacteriana se reduce drásticamente en presencia del ion cloruro. Existe evidencia de que a una concentración de 21 g L⁻¹ de cloruro, la actividad bacteriana se inhibe completamente. (Vorreiter, 1982)

CuproChlor[®] presenta las siguientes ventajas con respecto a la lixiviación bacteriana:

- La lixiviación es sólo química, por lo tanto, no intervienen agentes vivos y por consiguiente, no hay necesidad de preocuparse por mantener las condiciones del medio para asegurar la actividad bacteriana.
- Genera un aumento en la velocidad global de reacción debido a la acción del ion cuproso, que a su vez aumenta la regeneración del agente oxidante.

La Ilustración 4 presenta un diagrama de flujo del proceso CuproChlor[®].

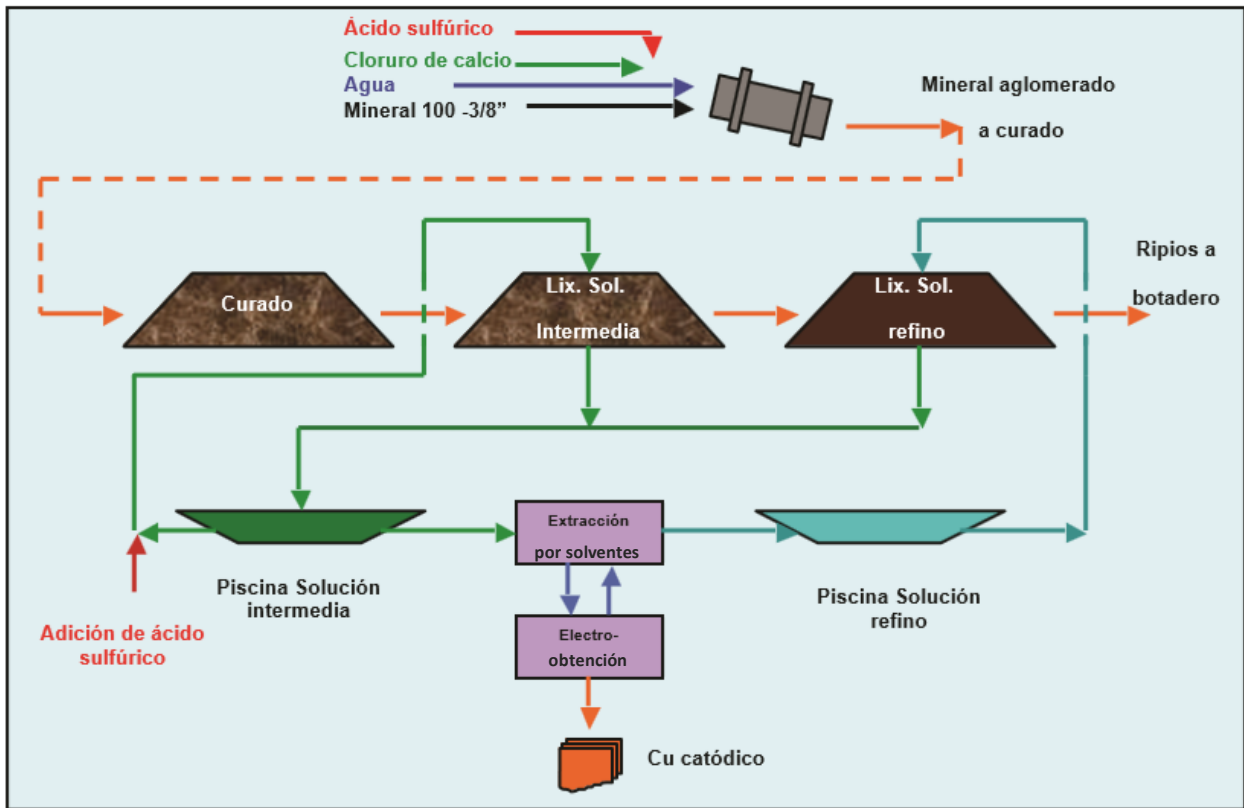


Ilustración 4: Diagrama de flujo del proceso CuproChlor®.

2.2. Efectos de las condiciones operacionales relacionadas con la granulometría

Existe un gran número de variables operacionales relacionadas al proceso de lixiviación en pilas que influyen en la recuperación de cobre, como son: la tasa de riego y la altura de la pila.

Por una parte, es importante fijar la tasa de riego, usualmente entre 5 y 30 L h⁻¹ m² (Montes, 2013), dependiendo de la permeabilidad generada en la pila derivada del proceso de aglomeración. La aglomeración se implementa comúnmente con material que resulta del chancado terciario donde cerca del 100% de las partículas se encuentra bajo 1/2" de diámetro. Cuando el material genera mucho particulado fino, típicamente se trabaja en tasas de riego menores, para evitar que exista compresión del lecho y se generen zonas impermeables.

La segunda variable a considerar es la altura de la pila. En la modalidad de sistema de pilas de lixiviación estática o permanente donde el material es simplemente apilado en niveles, se puede llegar a varias decenas de metros de altura. Otra forma de operación de lixiviación son las denominadas pilas dinámicas donde la altura de pilas oscila entre 4 y

10 m. El aumento de la altura de trabajo por sobre 10 m puede generar problemas de estabilidad y permeabilidad no deseadas. (Montes, 2013)

En consecuencia, un factor, tal vez el más relevante, se asocia a cuán permeable es el material poroso. Y esto depende altamente del tamaño de partícula, lo cual también tiene una gran incidencia en la velocidad con que se extraerá el material, pues mientras más fino sea el material, más liberado estará el valioso, pero al mismo tiempo, el lecho se hará menos permeable.

Su relevancia es aún mayor en la industria hidrometalúrgica debido a la exposición de material valioso a la solución lixivante. Dicha exposición permite no sólo que el agente lixivante se contacte con la estructura que contiene el(los) elemento(s) de interés sino también proporcionará del medio para la difusión del o los elementos hacia el seno de la solución y su posterior separación del material original.

Durante el procesamiento de minerales, antes de llegar a la lixiviación, uno de los objetivos fundamentales a alcanzar es la liberación o separación de los minerales valiosos de la ganga. El grado correcto de liberación es la clave del éxito en el procesamiento de minerales. Es importante que el valioso esté libre de la ganga, pero un proceso que sobre muele la mena es poco eficiente ya que consume energía innecesariamente en los procesos de conminución. Es decir, existe un tamaño de partícula óptimo que libera un gran porcentaje del valioso generando que se traduce en un aumento en la recuperación del valioso y por ende, un beneficio económico es mayor al costo de los procesos de conminución realizados para alcanzar un mayor grado de liberación. Pasado este punto, el gasto en conminución será mayor al beneficio obtenido por el aumento en la recuperación del valioso.

Un alto grado de liberación se logra con una reducción de tamaño alta, pero eso conlleva un mayor consumo de energía en la etapa de molienda. Posteriormente, una sobremolienda del mineral trae problemas operacionales asociados al manejo de partículas extremadamente finas, que hacen que el lecho sea menos permeable a la solución lixivante porque se produce una compresión del lecho provocando la aparición de “zonas secas”. Por lo mencionado anteriormente, siempre existirá un grado de molienda técnico-económico óptimo para cada mineral. Para el caso estudiado, Cuprochlor, la Tabla 4 una distribución granulométrica promedio de los minerales:

Tabla 4: Distribución granulométrica para los minerales tratados con Cuprochlor®. (Minera Michilla, 2001)

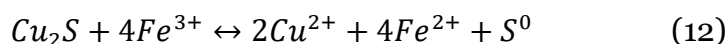
Pasante acumulado [%]				
-3/8"	-1/4"	-50#	-100#	-200#
99.3	85.4	16.5	12.7	10.2
P80=5.8 [mm]				

2.3. Minerales contenidos en la muestra¹

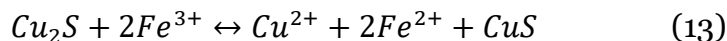
Como ya se mencionó antes, la ocurrencia de los minerales será otro factor importante que determinará la velocidad de extracción de cobre (Lasarte, 1999).

2.3.1. Calcosina Cu_2S

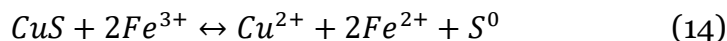
La calcosina es el sulfuro secundario más abundante en los yacimientos y se disuelve en dos etapas (Sullivan, 1930). La primera más rápida que la segunda, donde se forma un sulfuro intermedio, parecido a la covelina pero de características cristalográficas diferentes. La reacción global queda:



En el caso de la lixiviación de un sulfuro de cobre como la calcosina, en presencia de un agente oxidante, el mecanismo de disolución involucra una primera etapa muy rápida de oxidación en donde se solubiliza el cobre, se liberan 2 electrones y se genera un producto sólido CuS de acuerdo a la siguiente semi-reacción de oxidación:



Para la segunda parte se solubiliza el cobre, de la siguiente manera:

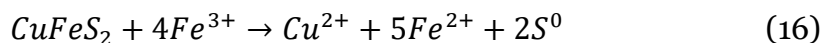
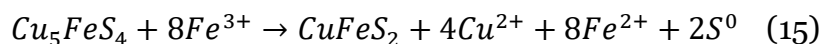


La energía de activación para el primer paso es $33,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ y para el segundo paso es $69,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Cheng, 1991)

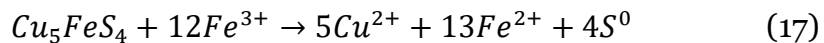
2.3.2. Bornita Cu_5FeS_4

Este mineral frecuentemente se encuentra asociado a la calcopirita o la calcosina. Similar a la calcosina, las curvas de disolución con sulfato férrico de la bornita presentan una etapa inicial muy rápida con formación de un sulfuro intermedio y luego, una disolución lenta. Las reacciones para el sistema bornita/sulfato férrico son:

¹ Esta sección fue completada luego del análisis mineralógico realizado durante el estudio. No se entregó ninguna información adicional de la muestra, a la ya mencionada.

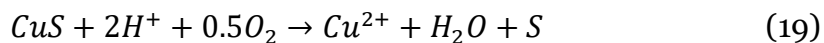
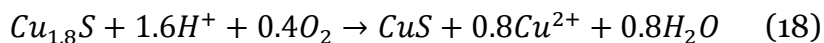


La reacción global está dada por:



2.3.3. Digenita Cu_9S_5

También puede ser representada como $Cu_{1,8}S$ y normalmente se encuentra como producto de la erosión en suelos ricos en calcosina. (Miki H., Nicol M., Velásquez -Yévenes L., 2011). Así como la calcosina, la lixiviación de digenita se puede representar en las siguientes reacciones con la formación de un sulfuro intermedio:



La velocidad de disolución en el segundo paso de reacción se ajusta al modelo de núcleo sin reaccionar y es controlado por la difusión de la capa porosa. Las energías de activación son $15,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la primera parte y $84,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ para la segunda (Miki H., Nicol M., Velásquez -Yévenes L., 2011).

2.4. Termodinámica de la disolución de minerales de cobre

La termodinámica de la disolución de cobre en un sistema con sulfato férrico y cloruro ha sido estudiada ampliamente (Senanayake, 2009). La Ilustración 5 muestra el diagrama de Pourbaix (Eh-pH) para un sistema hierro-cobre-cloruro- H_2O a $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Es importante mencionar que los diagramas de este tipo solamente predicen bajo qué condiciones se podría solubilizar la especie de interés, pero no indican nada en relación a la velocidad de disolución.

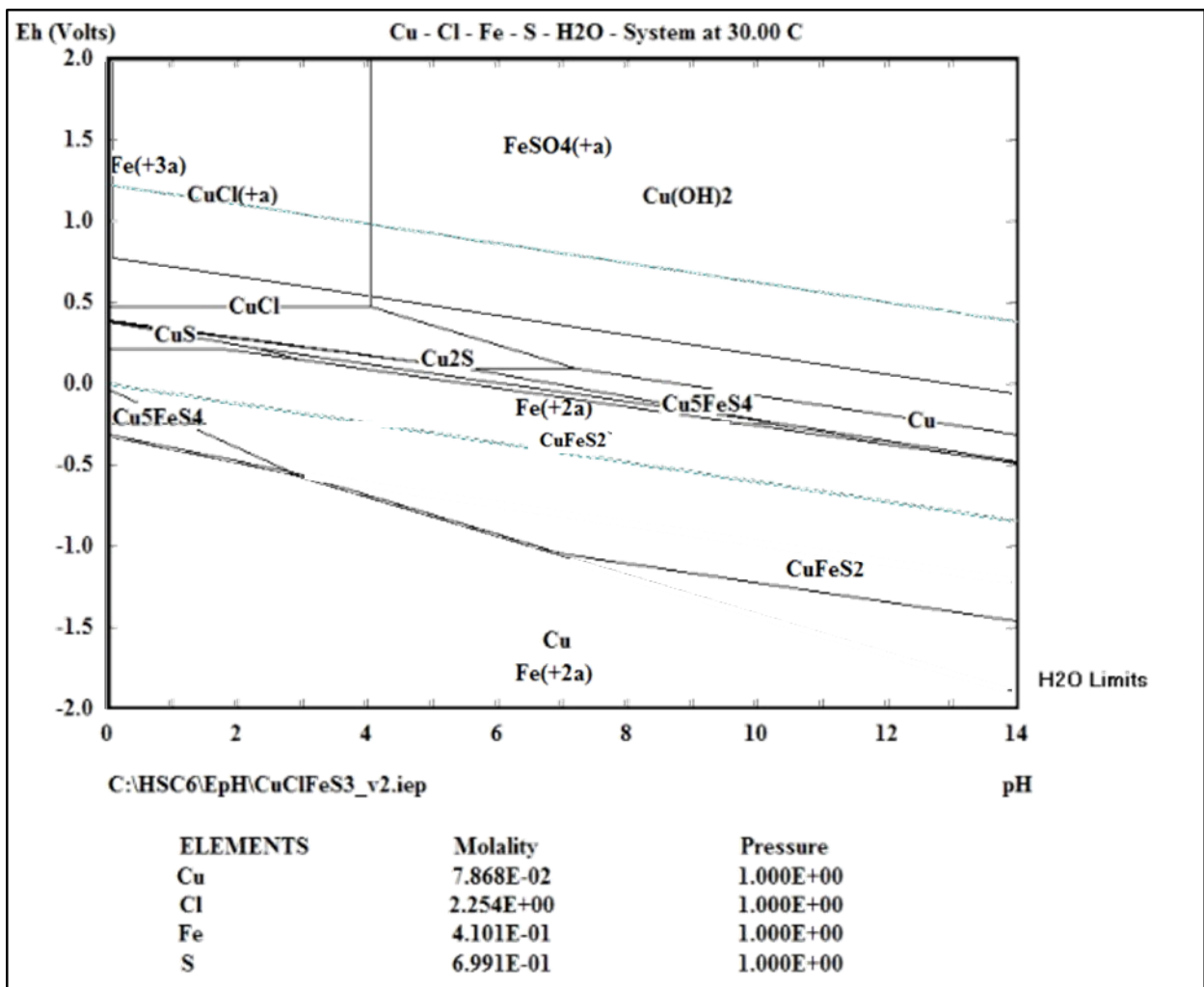


Ilustración 5: Diagrama Eh-pH para lixiviación en presencia de oxígeno de calcosina y covelina a 30°C y 1 atm, basado en software HSC 6.12 (las líneas punteadas representan los pares O₂/H₂O y H₂/H⁺).

2.5. Modelos cinéticos de procesos de lixiviación

Existen diversos modelos que permiten representar la lixiviación, donde un líquido se contacta con un mineral, reacciona y luego, se obtiene un producto. Es importante tener presente que a cualquier esquema conceptual o modelo que represente una reacción en el tiempo, le corresponde una representación matemática, es decir, su ecuación cinética. Por esto, si se toma un modelo se debe aceptar la ecuación cinética correspondiente, y viceversa. Así, la expresión cinética de aquel modelo que se ajuste mejor al comportamiento real podrá describir y predecirá la cinética del proceso real. En cambio, si el modelo difiere mucho del comportamiento real, es decir, si no tiene un buen ajuste, su expresión cinética resultará inútil.

Las condiciones que debe reunir un modelo entonces, son: que constituya una representación lo más cercana al proceso real y que, al mismo tiempo, posea una expresión matemática no compleja y fácil de manejar. Un modelo podría depender de muchas variables que aporten para acercarlo al proceso real, pero cada vez que se adiciona una variable, se encarece el costo de empleo del modelo, por la cantidad de datos requeridos y porque en general, requiere el uso de herramientas matemáticas más sofisticadas.

Existen distintos modelos que tratan de describir la reacción entre partículas sólidas con el fluido que las rodea. A continuación, se presentan dos modelos idealizados:

2.5.1. Modelo de conversión progresiva

Este primer modelo considera que el reactivo simultáneamente va penetrando y reaccionando en todo el sólido, probablemente con diferentes velocidades de reacción dependiendo del lugar de la partícula sólida. En consecuencia, las especies minerales presentes en el sólido reaccionan de forma continua y progresiva en toda la partícula, como muestra la Ilustración 6.

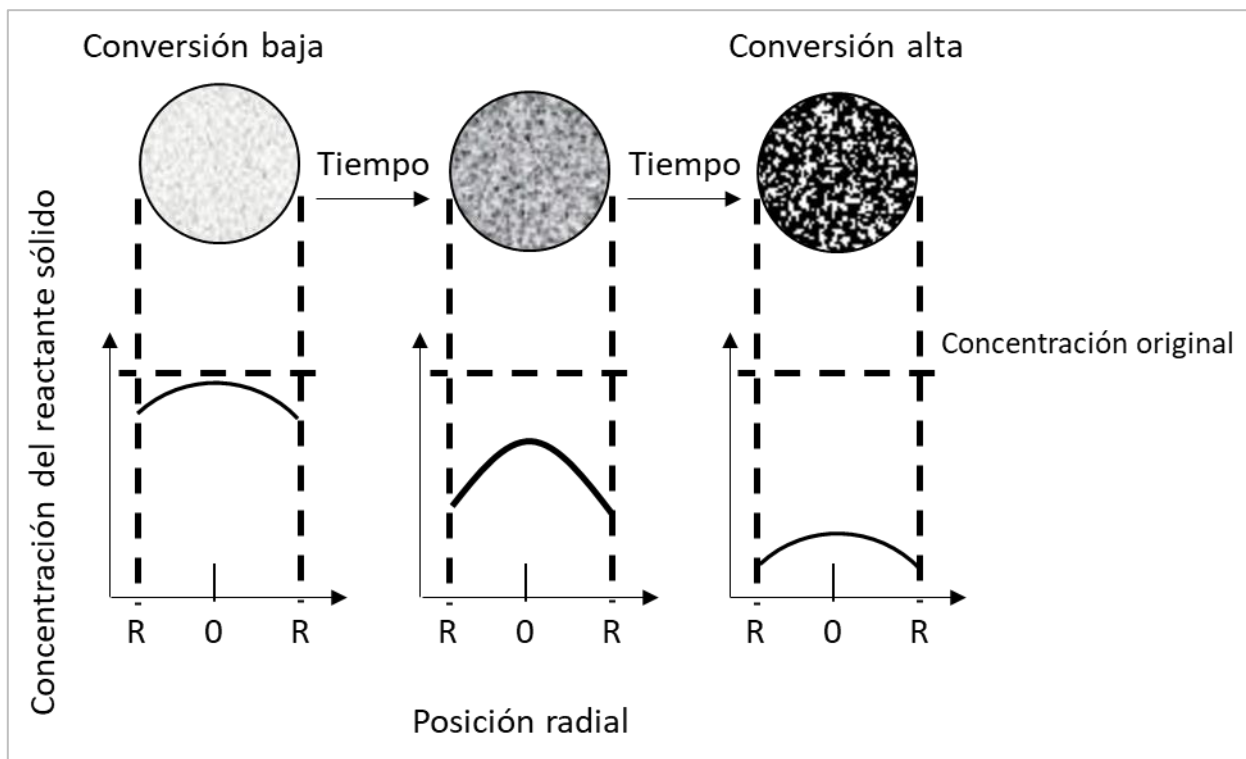


Ilustración 6: Esquema del modelo de conversión progresiva (Levenspiel, 1987).

2.5.2. Modelo de núcleo sin reaccionar

Este modelo considera que la reacción ocurre primero en la superficie externa de la partícula, formándose una “zona superficial” de reacción, que se mueve hacia el interior del sólido. A medida que la reacción avanza, existirá en todo momento una zona reaccionada completamente convertida y una zona interna de material no reaccionada, que se irá reduciendo, como muestra la Ilustración 7 (Levenspiel, 1987).

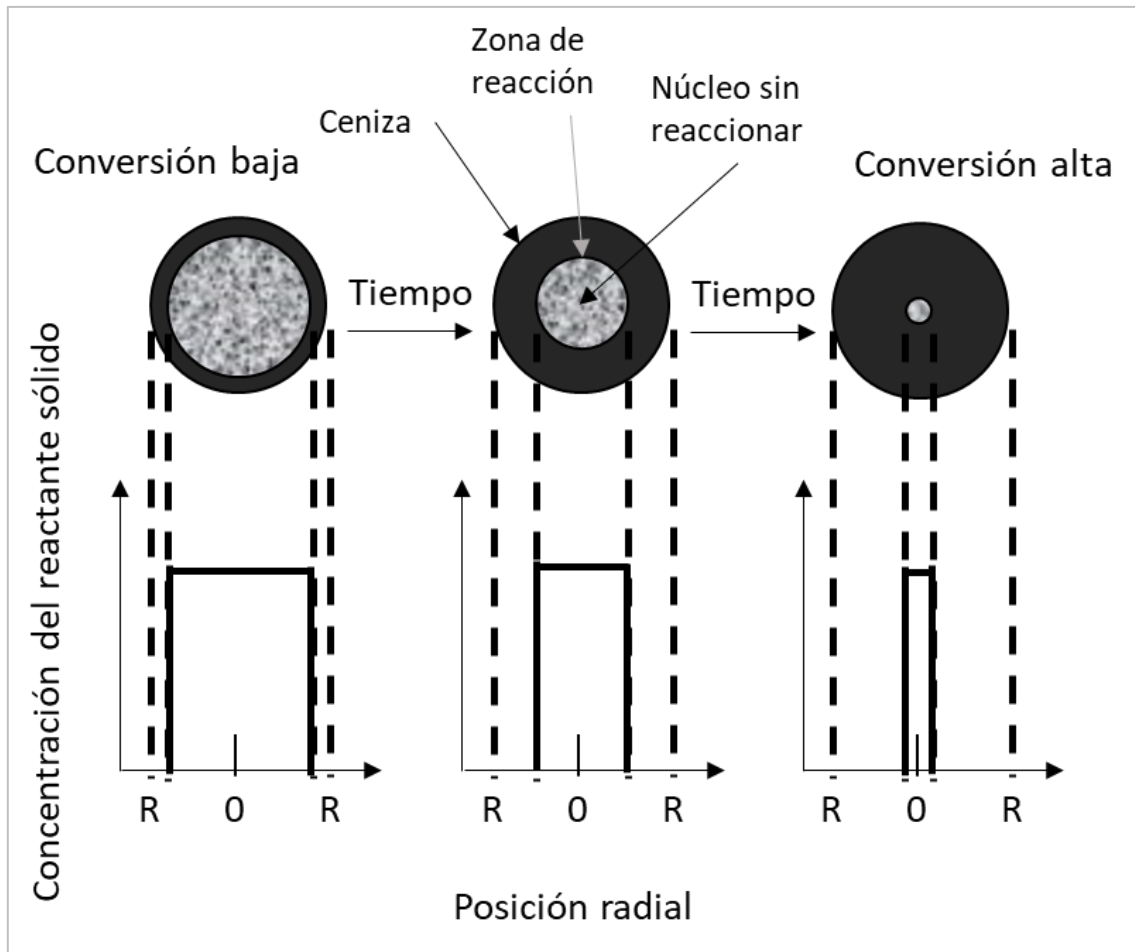


Ilustración 7: Esquema del modelo de núcleo sin reaccionar (Levenspiel, 1987).

El modelo original, desarrollado por Yagi y Kunii (1955) considera que durante la reacción ocurren 5 etapas, como se observa en la Ilustración 8.

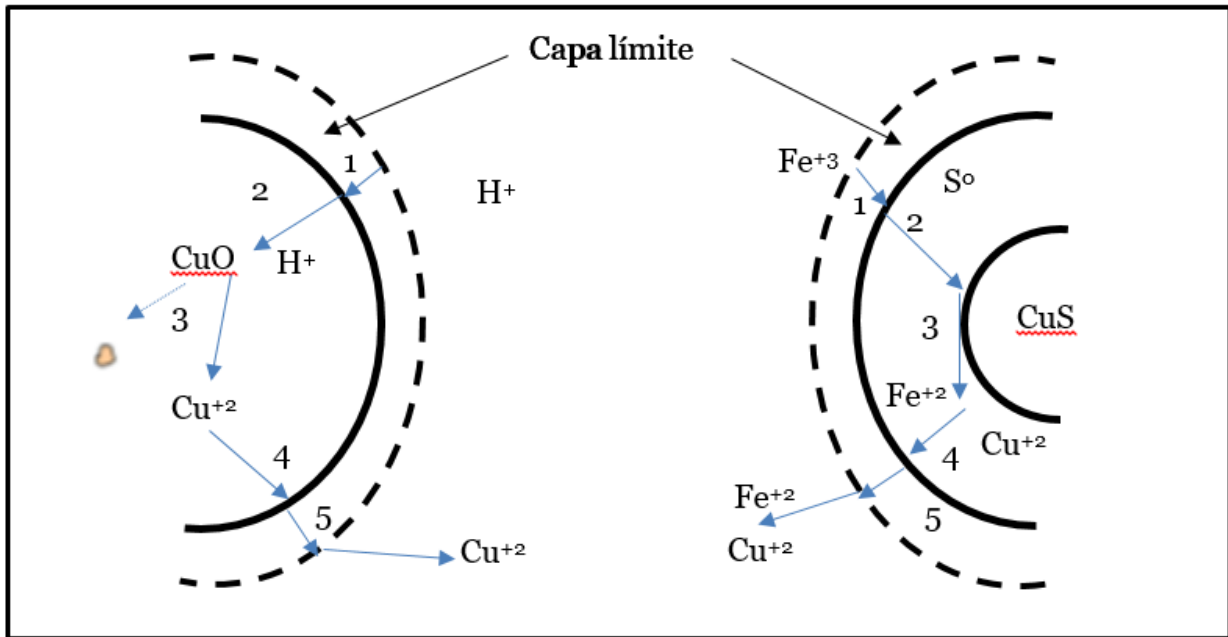


Ilustración 8: Esquema de las 5 etapas aplicadas al mecanismo de lixiviación para óxidos y sulfuros de cobre.

A continuación se describen las 5 etapas:

Etapa 1: Se produce la difusión del reactivo lixiviante en la fase líquida (en este caso H^+ , Fe^{3+}) a través de la capa límite hasta la superficie de la partícula.

Etapa 2: El reactivo lixiviante penetra y difunde en el interior de la partícula hacia la superficie del núcleo que no ha reaccionado (zona de reacción).

Etapa 3: Ocurre la reacción química, se forman los productos de la reacción.

Etapa 4: Los productos solubles de la reacción (Cu^{2+} , Fe^{2+}) difunden en el interior de la partícula hacia la superficie de esta.

Etapa 5: Productos solubles difunden a través de la capa límite hacia el seno de la solución.

Dado que los minerales de cobre y de la ganga contienen distintas especies mineralógicas, las cuales tienen cinéticas diferentes, la etapa controlante de velocidad durante la lixiviación será aquella que tenga una mayor resistencia (la más lenta). Generalmente es la reacción o la difusión al interior de la partícula, aunque hay casos en que pueden ser ambas.

Es posible expresar el modelo de núcleo sin reaccionar en términos de las resistencias individuales (difusión a través de la capa de ceniza y reacción en la superficie del sólido):

$$-\frac{1}{4 \cdot r_0^2 \cdot \pi} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\sigma C_z}{\frac{r_0 \cdot (r_0 - r_c)}{r_c \cdot D_{eff}} + \frac{r_0^2}{r_c^2 \cdot k}} \quad (20)$$

Superficie Partícula Difusión Reacción

Se muestra a continuación la deducción de la ecuación de velocidad de lixiviación de una partícula de mineral para dos casos. El primero, cuando la velocidad de lixiviación está controlada por la difusión del reactivo a través del sólido (Etapa 2); y el segundo, cuando controla la reacción entre el reactivo y el mineral (Etapa 3).

2.5.2.1. Control por Difusión

Para relacionar el radio del núcleo sin reaccionar y el tiempo de lixiviación, y deducir una expresión, se efectúa un análisis en dos etapas:

- a) Se considera una partícula que ha reaccionado parcialmente, entonces se usan las ecuaciones para el flujo de reactivo.
- b) Se aplica la relación encontrada en a) para los valores de r_c , es decir, se integra r_c , valor inicial de r_c y 0 (cero), valor final de r_c .

La Ilustración 9 esquematiza el modelo de control difusional.

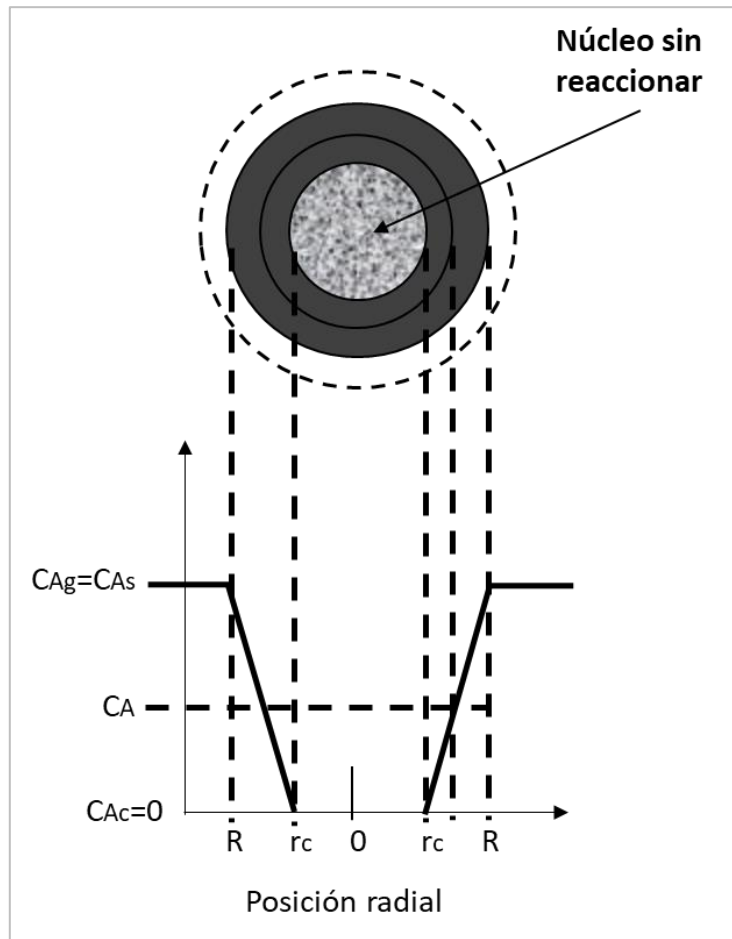


Ilustración 9: Modelo de núcleo sin reaccionar para el control difusional.

La velocidad de reacción (de consumo) del agente lixivante está dada por su velocidad molar de difusión:

$$-\frac{dN_z}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot Q_z \quad (21)$$

Aplicando la ley de Fick:

$$Q_z = D_{eff} \cdot \frac{dC_z}{dr} \Big|_{r=r} \quad (22)$$

Combinando las Ecuaciones 21 y 22:

$$\frac{dN_z}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot D_{eff} \cdot \frac{dC_z}{dr} \Big|_{r=r} \quad (23)$$

Como el radio del núcleo sin reaccionar varía más lento en relación a la velocidad de desplazamiento de B hacia la zona de reacción, se alcanza un estado pseudo-estacionario en el cual el flujo de B es constante. Luego se puede integrar a lo ancho de la zona reaccionada, desde r_0 a r_c :

$$-\frac{dN_z}{dt} \cdot \int_{r_0}^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4 \cdot \pi \cdot D_{eff} \cdot \int_{C_{Bs}=C_B}^{C_{Bc}=0} dC_z \quad (24)$$

Se obtiene:

$$-\frac{dN_z}{dt} \cdot \left[\frac{1}{r_c} + \frac{1}{r_0} \right] = 4 \cdot \pi \cdot D_{eff} \cdot C_B \rightarrow -\frac{dN_z}{dt} = \frac{4 \cdot \pi \cdot D_{eff} \cdot C_B}{\left[\frac{1}{r_c} + \frac{1}{r_0} \right]} \quad (25)$$

Esta expresión muestra que la velocidad de reacción es proporcional a r_c , es decir, la velocidad de reacción disminuye a medida que el proceso de lixiviación avanza.

En la segunda etapa del análisis se considera la variación del tamaño del núcleo sin reaccionar en el tiempo. Para un determinado tamaño r_c del núcleo, el flujo de B se puede considerar constante. Sin embargo, a medida que el núcleo disminuye su tamaño la capa de sólido a través de la cual debe difundir B para llegar a reaccionar será mayor, lo que ocasiona una disminución de la velocidad de difusión de B.

Para resolver en el tiempo es necesario relacionar primero la velocidad de consumo de B con la variación del radio r_c . Si la partícula de mineral tiene un volumen V [m^3] y la densidad molar de A (la especie mineral que se lixivia) en esa partícula es ρ_A [$mol \cdot m^{-3}$], entonces el número total de moles en la partícula es:

$$N_A = \rho_A \cdot V \quad (26)$$

Cuando se consumen dN_z moles de B, se cumple que:

$$-\sigma \cdot dN_z = -N_A = -\rho_A \cdot dV = -\rho_A \cdot d\left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_c^3\right) = -4 \cdot \pi \cdot \rho_A \cdot r_c^2 \cdot dr_c \quad (27)$$

Por tanto, la variación del tamaño del núcleo asociada al consumo de reactivo dN_z está dada por:

$$-\sigma \cdot dN_z = -4 \cdot \pi \cdot \rho_A \cdot r_c^2 \cdot dr_c \quad (28)$$

Reemplazando:

$$-\rho_A \cdot \left[\frac{1}{r_c} + \frac{1}{r_0} \right] \cdot r_c^2 \cdot dr_c = \sigma \cdot D_{eff} \cdot C_z \cdot dt \quad (29)$$

Integrando:

$$-\rho_A \cdot \int_{r_c=r_0}^{r_c} \left[\frac{1}{r_c} + \frac{1}{r_0} \right] \cdot r_c^2 \cdot dr_c = \sigma \cdot D_{eff} \cdot C_z \cdot \int_0^t dt \quad (30)$$

Lo que da finalmente:

$$t = \frac{\rho_A \cdot r_0^2}{6 \cdot \sigma \cdot D_{eff} \cdot C_z} \cdot \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^3 \right] \quad (31)$$

La razón $\frac{r_c}{r_0}$ se puede relacionar con el grado de conversión X_A , es decir, la fracción de A que ha sido lixiviada, mediante la expresión:

$$1 - X_A = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_c^2 (\text{volumen núcleo sin reaccionar})}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_0^2 (\text{volumen total partícula})} = \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^3 \quad (32)$$

Luego, reemplazando en la ecuación 33:

$$t = \frac{\rho_A \cdot r_0^2}{6 \cdot \sigma \cdot D_{eff} \cdot C_z} \cdot \left[1 - 3(1 - X_A)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_A) \right] \quad (33)$$

Si τ_0 es el tiempo necesario para lixiviar todo el A presente, es decir, cuando $X_A=1$, reemplazando en la ecuación 34 se tiene:

$$\tau_D = \frac{\rho_A \cdot r_0^2}{6 \cdot \sigma \cdot D_{eff} \cdot C_z} \quad (34)$$

Resumiendo las ecuaciones 33 y 34:

$$\frac{t}{\tau_0} = \left[1 - 3(1 - X_A)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_A) \right] \quad (35)$$

2.5.2.2. Control por Reacción Química

En este caso la velocidad de reacción es proporcional al tamaño de la superficie del núcleo no reaccionado:

$$-\frac{dN_A}{dt} = -\sigma \cdot \frac{dN_Z}{dt} = \sigma \cdot k \cdot C_Z (4 \cdot \pi \cdot r_c^2) \quad (36)$$

Expresando nuevamente N_A en base a la Ecuación 27:

$$-\sigma \cdot dN_Z = -N_A = -\rho_A \cdot dV = -\rho_A \cdot d\left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_c^3\right) = -4 \cdot \pi \cdot \rho_A \cdot r_c^2 \cdot dr_c \quad (37)$$

Usando las ecuaciones 36 y 37, y dividiendo por el tiempo:

$$-\frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r_c^2} \cdot \rho_A \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot \frac{dr_c}{dt} = -\rho_A \frac{dr_c}{dt} = \sigma \cdot k \cdot C_Z \quad (38)$$

Integrando:

$$-\rho_A \cdot \int_{r_0}^{r_c} dr_c = \sigma \cdot k \cdot C_Z \cdot \int_0^t dt \rightarrow t = \frac{\rho_A}{\sigma \cdot k \cdot C_Z} \cdot (r_0 - r_c) \quad (39)$$

El tiempo para lixiviar toda la partícula ($r_c=0$) es:

$$\tau_R = \frac{\rho_A \cdot r_0}{\sigma \cdot k \cdot C_Z} \quad (40)$$

Incorporando la expresión de τ_R en la ecuación 39:

$$\frac{t}{\tau_R} = 1 - \frac{r_c}{r_0} \quad (41)$$

Finalmente, reemplazando de la ecuación 32, se llega a:

$$\frac{t}{\tau_R} = 1 - (1 - X_A)^{\frac{1}{3}} \quad (42)$$

2.5.2.3. Control Mixto

En el caso de que ninguna de las dos etapas anteriores controle, se pueden sumar las resistencias debido a que actúan en serie, de manera que:

$$\tau_{total} = \tau_D + \tau_R \quad (43)$$

Entonces, la expresión general sería:

$$t = \tau_R \cdot 1 - (1 - X_A)^{\frac{2}{3}} + \tau_D \cdot \left[1 - 3(1 - X_A)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_A) \right] \quad (44)$$

Como el modelo de núcleo sin reaccionar es el que, en la mayoría de los casos, se ajusta mejor a resultados experimentales en ensayos de lixiviación (Benner B., Roman R., 1974), es el modelo que se trabajará.

3. Metodología Experimental

3.1. Materiales

Muestras M_i de mineral (10 kg) proveniente de mina Estefanía (rotulada 1,5-2,0), minera Michilla, con distribución granulométricas 100% -10#Ty, 100% -65 #Ty y 100% - 150# Ty (ver en Anexos, 8.1. Nomenclatura) – procesada según protocolo presentado en Anexos(8.2.1. Protocolo preparación de muestras para lixiviación en medio inundado Protocolo preparación de muestras para lixiviación en medio inundado).

Horno de Hibridación Marca Stuart Scientific.

Balanza analítica Precisa 1620C.

Medidor de pH Jenco Modelo 1671.

Medidor de Eh Hanna ph211.

Instrumental de laboratorio.

Soluciones lixiviantes preparadas. Ver sección 8.2.2 Protocolo preparación de soluciones lixiviantes.

3.2. Métodos

3.2.1. Preparación de muestras

Antes de realizar cualquier análisis o experimento, es necesario preparar las muestras de mineral. Como en este caso la muestra es un mineral mixto, es necesario que todos los procesos de conminución se realicen en seco, para evitar la pérdida de minerales oxidados de cobre.

Las muestras fueron preparadas según el protocolo que se encuentra en el Anexo 8.2 Metodologías experimentales(8.2.1 Protocolo preparación de muestras para lixiviación en medio inundado), con la ayuda de un experto (Casali, 2013). La muestra inicial corresponde a 10 kg de mineral, que luego de ser cortada representativamente y procesada según lo establecido, quedó reducida a 30 muestras de 100 g cada una.

- 10 muestras de 100 g con distribución tamaño 100% -10# Ty
- 10 muestras de 100 g con distribución tamaño 100% -65# Ty
- 10 muestras de 100 g con distribución tamaño 100% -150# Ty

3.2.2. Caracterización de Minerales

La Tabla 5 presenta un resumen de los análisis realizados para cada tipo de muestra.

Tabla 5: Análisis realizados para la muestra de cabeza, soluciones intermedias y ripio.

Muestra	Análisis	Detalle
Cabeza	Análisis Químico	Cu _{tot} , Fe _{tot} , Al, Cl, S, Si
	Mineralogía	Análisis mineralógico QEMSCAN, PMA*, liberación de las especies de cobre
Ripio	Análisis Químico	Cu _{tot} , Fe _{tot} , Al, Cl, S, Si
Solución de lixiviado	Análisis Químico	Medición de Cu y Fe total, Fe ²⁺ y Cl ⁻
	Medición de Consumo de ácido**	Se determina la concentración de ácido en cada muestra por análisis volumétrico

*Análisis Mineralógico en Masa (PMA): es un método de análisis de barrido bidimensional de la superficie de briqueta. Este tipo de análisis produce imágenes texturales de la partícula, lo cual se traduce en la mineralogía modal cuantitativa, estimación del tamaño de grano, información de asociación mineral, liberaciones e información estadística sobre minerales encapsulados u ocluidos, etc. El software iDiscover 5.3.2. permite que las partículas sean categorizadas de diferentes maneras de acuerdo a las necesidades específicas de cada cliente.

**Medición de consumo de ácido: Debido a las altas concentraciones de H₂SO₄, no es factible medir pH con el equipo disponible en el laboratorio. En vez de medir pH, se mide el consumo de ácido mediante una titulación ácido-base la muestra de solución de lixiviación, como se describe en el Anexo 8.2. Metodologías experimentales Metodologías experimentales (8.2.3 Protocolo para medir consumo de ácido (Titulación ácido-base))

3.2.3. Experimentos de lixiviación

3.2.3.1. Preliminares

2 experimentos (granulometría gruesa -10 #Ty y fina -150 #Ty) para determinar el *plateau* de las pruebas definitivas.

3.2.3.2. Finales

Se realizaron pruebas de lixiviación en las siguientes condiciones:

- Volumen total utilizado (se considera mineral y solución): 500 mL.
- 20% de sólidos en relación al volumen total.

- Temperatura constante de 30 °C.
- La mezcla se dispuso en botellas de 1.000 mL, agitadas continuamente en un horno de hibridación (ver Ilustración 11).
- El horno funcionó con 6,3 RPM.

Para cada granulometría, se probaron tres soluciones lixiviantes distintas:

Solución 1: 50 [g L⁻¹] Ácido sulfúrico, 5 [g L⁻¹] ion férrico (Fe³⁺)

Solución 2: 50 [g L⁻¹] Ácido sulfúrico, 5 [g L⁻¹] ion férrico (Fe³⁺), 80 [g L⁻¹] ion cloruro (Cl⁻)

Solución 3: 50 [g L⁻¹] Ácido sulfúrico, 5 [g L⁻¹] ion férrico (Fe³⁺), 80 [g L⁻¹] ion cloruro (Cl⁻), 3 [g L⁻¹] ion cúprico (Cu²⁺)

Estas soluciones se prepararon según el protocolo descrito en el Anexo 8.2. Metodologías experimentales (8.2.2. Protocolo preparación de soluciones lixiviantes).

Durante las pruebas de lixiviación, se tomaron un total de 10 muestras, de 5 [mL] cada una, extraídas con pipetas totales, para construir las curvas de lixiviación con 10 puntos. Cada muestra se dividió, tomando 1[mL] para la medición de consumo de ácido y 2 [mL] que fueron destinados para las mediciones de Cu, Fe_{tot}, Fe²⁺ y Cl⁻.

Por los requerimientos técnicos del laboratorio donde se enviaron a analizar las muestras, que pide como mínimo 25 [mL] por cada muestra, se tomaron los 2 [mL] y se diluyeron con un factor de dilución F_D=25. Luego se etiquetaron y almacenaron adecuadamente para reunir una cantidad mínima para el envío.

Es importante mencionar que después de cada muestreo el volumen de solución extraído no es repuesto, por lo que posteriormente es necesario hacer los cálculos necesarios para corregir por volumen los datos obtenidos de las especies analizadas.

La toma de muestras es más frecuente al principio de los ensayos debido a que las cinéticas de extracción son más rápidas al inicio de las pruebas. La Tabla 6 presenta los intervalos de tiempo para la toma de muestras.

Tabla 6: Intervalo de tiempo para toma de muestras.

N° de muestra	Tiempo [min]
1	0
2	30
3	60
4	90
5	120
6	240
7	420
8	1 toma por día (a las 24 horas de haber iniciado)
9	1 toma por día (a las 48 horas de haber iniciado)
10	1 toma por día (a las 72 horas de haber iniciado)

Se realizaron pruebas en duplicado, trabajando con un máximo de 4 botellas por vez, dada la capacidad del horno de hibridación. A cada botella con capacidad de 1.000 mL, se le asignó una solución y una muestra de mineral según las distribuciones de tamaño antes señaladas. Así, se realizaron 9 ensayos en duplicado. La Tabla 7 muestra la matriz de los experimentos, para mayor claridad.

Tabla 7: Esquema de los ensayos experimentales según solución lixivante y distribución granulométrica de la muestra.

Distribución granulométrica →			
Solución Lixivante ↓	100% -10# Ty	100% -65# Ty	100% -150# Ty
50 [gL-1] H ₂ SO ₄ ; 5 [gL-1] Fe ³⁺	Ensayo1 (M1)	Ensayo4 (M4)	Ensayo7 (M7)
50 [gL-1] H ₂ SO ₄ ; 5 [gL-1] Fe ³⁺ ; 80 [gL-1] Cl ⁻	Ensayo2 (M2)	Ensayo5 (M5)	Ensayo8 (M8)
50 [gL-1] H ₂ SO ₄ ; 5 [gL-1] Fe ³⁺ ; 80 [gL-1] Cl ⁻ ; 3 [gL-1] Cu ²⁺	Ensayo3 (M3)	Ensayo6 (M6)	Ensayo9 (M9)

Montaje experimental

Cada botella se colocó en un soporte vertical para agregar la muestra mineral y luego la solución lixivante hasta alcanzar la marca de los 500 mL. Una vez cerrada la botella, se pesó en balanza digital, registrando el tiempo de inicio y el peso correspondiente, como se muestra en el esquema de la Ilustración 10. Cada vez que se debía tomar la muestra, el procedimiento consideró, pesar la botella **1**, extraer la muestra de 5 [mL] con pipetas calibradas **2**, almacenar las muestras en tubos etiquetados correspondientemente **3** y volver a registrar el nuevo peso **4** antes de ser llevado al horno de hibridación.

Como ya fue mencionado, se tomó una sola muestra por vez, de 5 [mL], donde se asignó 1[mL] para la medición de consumo de ácido, calculado durante los mismos días de los ensayos, y 2 [mL] destinados para las mediciones de Cu, Fe_{tot}, Fe²⁺ y Cl⁻, que fueron diluidos y almacenados en un refrigerador, sin contacto con la luz, para ser posteriormente enviados a análisis externo.

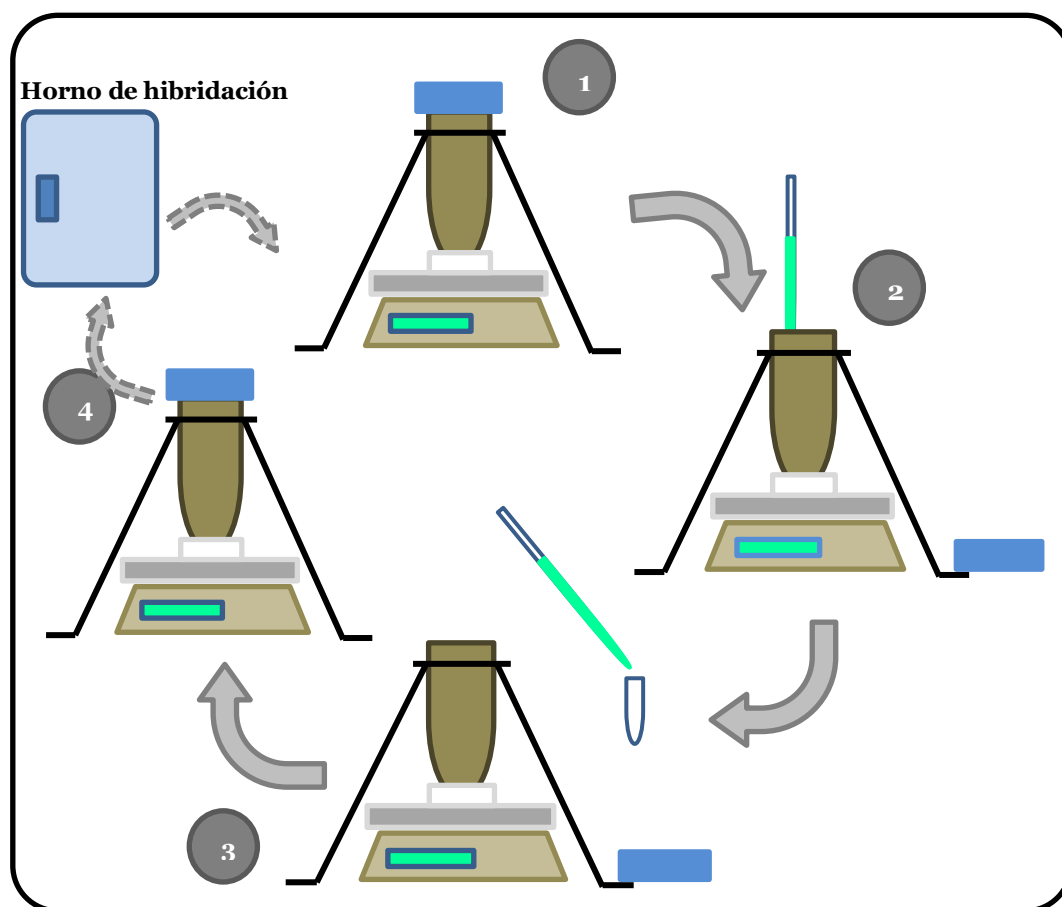


Ilustración 10: Esquema de muestreo para ensayos de lixiviación en lecho inundado.

La Ilustración 11 y la Ilustración 12 muestran algunas imágenes del montaje experimental:



Ilustración 11: Horno de hibridación utilizado. A. Vista exterior del horno. B. Vista del interior del horno, con puerta exterior abierta y puerta interior de vidrio cerrada.

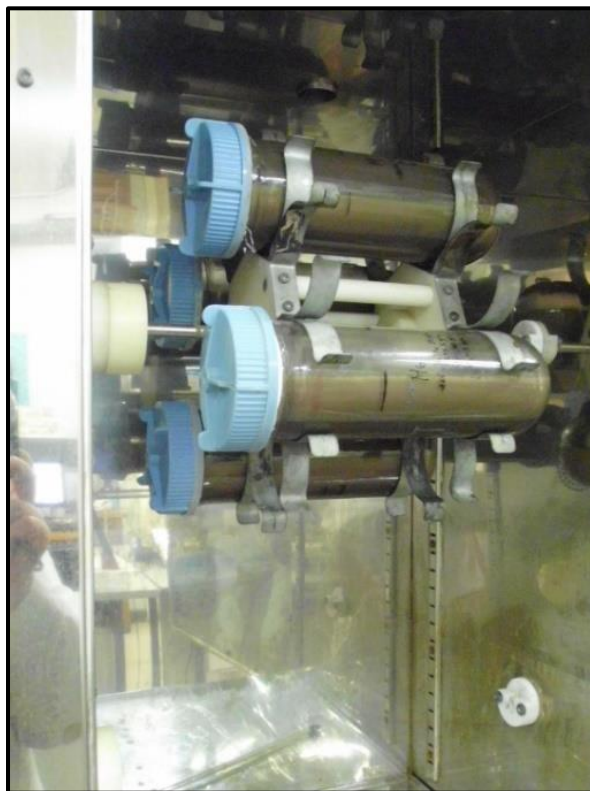


Ilustración 12: Disposición de las botellas en el horno de hibridación para cada ensayo.

4. Resultados y Discusión

4.1. Caracterización inicial

En este estudio se realizaron distintos análisis a la muestra inicial con el fin de obtener información relevante como la ley de cobre total y las especies mineralógicas presentes (que determinan las cinéticas de disolución de cobre). Se presenta a continuación la caracterización química y mineralógica realizada a la muestra sólida de mineral antes de ser sometida a lixiviación.

4.1.1. Caracterización química

Se realizó análisis químico para una muestra representativa del mineral a lixiviar. La caracterización de la muestra de cabeza se reporta en la Tabla 8.

Tabla 8: Análisis inicial de la muestra de mineral.

Identificación de la Muestra	Valor ₁ [%]	Valor ₂ [%]	Promedio	Error [%]
Cu	3,19	3,19	3,19	0,25
Fe	8,95	8,99	8,97	0,45
Al	7,34	7,49	7,42	2,04
Cl	0,46	0,44	0,45	4,35
S	0,88	0,88	0,88	0,00
Si	23,20	23,30	23,25	0,43

El valor a considerar para el porcentaje de cobre inicial se tomó de este análisis y corresponde a 3,19 %. Este también se considera la ley de cobre total.

Cabe mencionar que no siempre este es el mejor parámetro a considerar, puesto que existe cobre ocluido que no se lixiviará (Domic, 2001). Por eso, es importante complementar los análisis realizados a la muestra inicial, añadiendo una prueba para estimar la cantidad de cobre soluble e insoluble en el mineral.

También en la Tabla 8, se observa que los elementos analizados corresponden a un 44,2% del total de la muestra. El resto de los elementos pueden ser deducidos de la composición de especies mineralógicas y del análisis elemental hecho en la segunda caracterización, presentada en la Tabla 9. Estos elementos corresponden principalmente a: oxígeno (O) alrededor de un 40% (debido a la presencia de silicatos (Lasarte, 1999)), sodio (Na)5% y calcio (Ca) 2%.

4.1.2. Caracterización mineralógica

Se enviaron tres muestras de mineral a un laboratorio externo (Soluciones Mineras SpA), una por cada distribución de tamaño de la muestra de mineral (100% -10#Ty; 100% -65#Ty; 100% -150#Ty). Si bien es sabido que la composición elemental no variará para estas tres muestras, la liberación de los minerales dependerá directamente de la granulometría (Barbery, 1991).

El análisis realizado (análisis mineralógico QEMSCAN PMA) entregó la siguiente información:

- Análisis elemental
- Mineralogía modal (% peso)
- Distribución de elementos de Cu, S, C y Si
- Liberación con especial énfasis en las especies de cobre como calcosina (Cu_2S), bornita (Cu_5FeS_4) y crisocola ($\text{CuOSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), por ser las más abundantes.
- Asociación mineralógica
- Distribución de tamaño
- Mapeo de partículas

A continuación se presentan un subconjunto del total de resultados: el análisis elemental; la mineralogía modal; la distribución de elementos de Cu; la liberación de calcosina (Cu_2S), bornita (Cu_5FeS_4) y crisocola ($\text{CuOSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). El resto de la información de este análisis y resultados se encuentran en el Anexo 8.2 Metodologías experimentales (8.2.4 Información adicional del análisis mineralógico QEMSCAN-PMA) y Anexo 8.3 Resultados experimentales (8.3.1 Análisis mineralógico QEMSCAN PMA).

La Tabla 9 muestra la ley elemental. Se presenta el valor reportado para cobre (Cu) que varía entre 4,51 y 4,98 %, siendo mayor al valor obtenido mediante análisis químico (3,19 %). Se esperaba que los valores obtenidos del análisis mineralógico fueran similares a los del análisis químico, y así ocurre para el caso de aluminio (Al) y silicio (Si). Para los elementos como cloro (Cl), azufre (S) y hierro (Fe), existen diferencias significativas, donde un análisis (químico o de ley elemental mineralógico) puede mostrar un porcentaje que es el doble del otro, y viceversa.

Por otro lado, se observa que los valores para cada elemento no varían significativamente entre granulometrías, conservando el orden de magnitud. Esto es consistente, pues la composición elemental del mineral no debiera variar si la muestra ha sido tomada correctamente (representativa).

Tabla 9: Ley elemental para muestras con distinta granulometría.

Elementos	+65# Ty [%]	-65 +150 #Ty [%]	-150# Ty [%]
Al	7,12	7,13	7,36
C	0,15	0,09	0,08
Ca	2,24	2,04	1,84
Cl	0,02	0,00	0,01
Cu	4,77	4,51	4,98
F	0,02	0,02	0,02
Fe	4,91	4,52	4,09
H	0,17	0,17	0,10
K	0,18	0,17	0,20
Mg	1,47	1,50	0,87
Na	4,42	4,51	4,97
O	39,25	39,28	39,10
P	0,07	0,07	0,06
S	1,56	1,48	1,35
Si	22,06	22,38	23,18

La Tabla 10 presenta la mineralogía modal. Los minerales de cobre más abundantes observados en la muestra son compuestos sulfurados como calcosina (Cu_2S), bornita (Cu_5FeS_4) y digenita (Cu_9S_5), seguido por una cantidad menor de óxidos representados principalmente por el tipo crisocola ($\text{CuOSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Para las fracciones más finas, se observa un aumento en la presencia de bornita (Cu_5FeS_4) y digenita (Cu_9S_5), y un descenso leve en la presencia de calcosina (Cu_2S). El resto de las especies se presenta homogéneamente.

La ganga, está representada principalmente por albita y silicatos. El porcentaje de especies no identificadas alcanza un 11% del material, pero se trata de compuestos que no poseen cobre en su composición química, pues son fases no incluidas anteriormente y/o que ocurren en concentraciones trazas.

Tabla 10: Mineralogía modal para misma muestra de mineral con distinta granulometría.

Minerales	Fracciones		
	-10# Ty	-65# Ty	-150# Ty
Calcopirita	0,02	0,02	0,01
Bornita	0,39	0,31	0,68
Calcosina	6,77	6,55	5,90
Covelina	0,04	0,04	0,06
Crisocola	0,37	0,47	0,30
Cuprita	0,02	0,05	0,03
Atacamita	0,12	0,01	0,05
Digenita	0,19	0,14	0,33
Otros sulfuros	1,52	1,47	0,43
Albita	48,80	49,30	54,79
Quarzo	5,20	5,24	4,71
Otros silicatos	19,08	18,22	14,96
Amphibole	1,08	1,94	1,45
Magnetita	0,17	0,18	0,16
Hematita	1,81	1,48	1,88
Goethita	0,22	0,70	0,80
Carbonatos	1,25	0,77	0,71
Apatita	0,39	0,36	0,33
FeOxidos	1,15	0,89	0,80
Otras gangas	11,39	11,87	11,64
TOTAL	100,00	100,00	100,00

Para conciliar estos datos, se realizó una comparación entre los datos obtenidos para cloro (Cl), cobre (Cu) y azufre (S) que presentaron diferencias en el análisis químico mostrado en la Tabla 8 y los datos de la Tabla 9, tomando como base la mineralogía modal presentada en la Tabla 10. La Tabla 11, se presentan los datos corregidos.

Tabla 11: Ley elemental para elementos que mostraron diferencias entre análisis, con datos corregidos.

Elementos	+65# Ty [%]	-65 +150 #Ty [%]	-150# Ty [%]
Cl	0,02	0,00	0,01
Cu	3,01	2,94	2,68
S	1,41	1,36	1,26

La Ilustración 13 presenta la distribución de los minerales de cobre. En ella es posible apreciar que la especie principal de cobre corresponde a calcosina (Cu_2S) sobre un 70% del total de especies de cobre, y la segunda más abundante es bornita (Cu_5FeS_4).

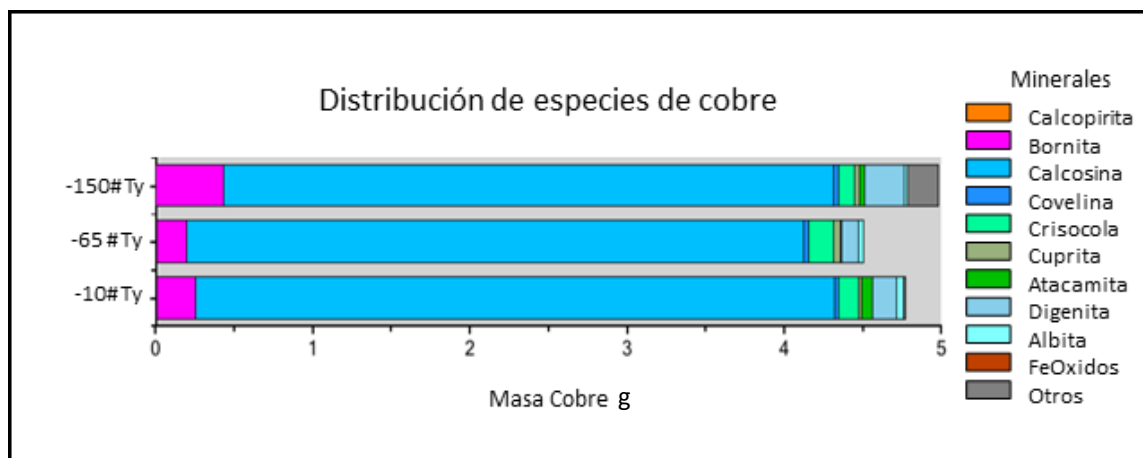


Ilustración 13: Distribución de especies de cobre.

De acuerdo al análisis mineralógico de la Tabla 10 y la Ilustración 13, la especie de cobre más abundante es calcosina (Cu_2S) (sobre el 70%). La ganga, está representada principalmente por albita y silicatos, los cuales podrían interactuar con el ácido de la solución, pero no son grandes consumidores de ácido (Boric, 1990), además del 11 % de material no identificado.

Liberación de especies

Las tablas 11, 12 y 13 y las ilustraciones 14,15 y 16 presentan de liberación de calcosina (Cu_2S), bornita (Cu_5FeS_4) y crisocola ($\text{CuOSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Tabla 12: Liberación de Calcosina (Cu_2S).

Liberación Calcosina	-10# Ty [%]	-65# Ty [%]	-150# Ty [%]
80-100	28,42	28,91	51,44
60-80	9,86	17,87	16,44
40-60	11,84	17,13	6,74
20-40	15,31	17,43	9,23
0-20	34,57	18,66	16,15

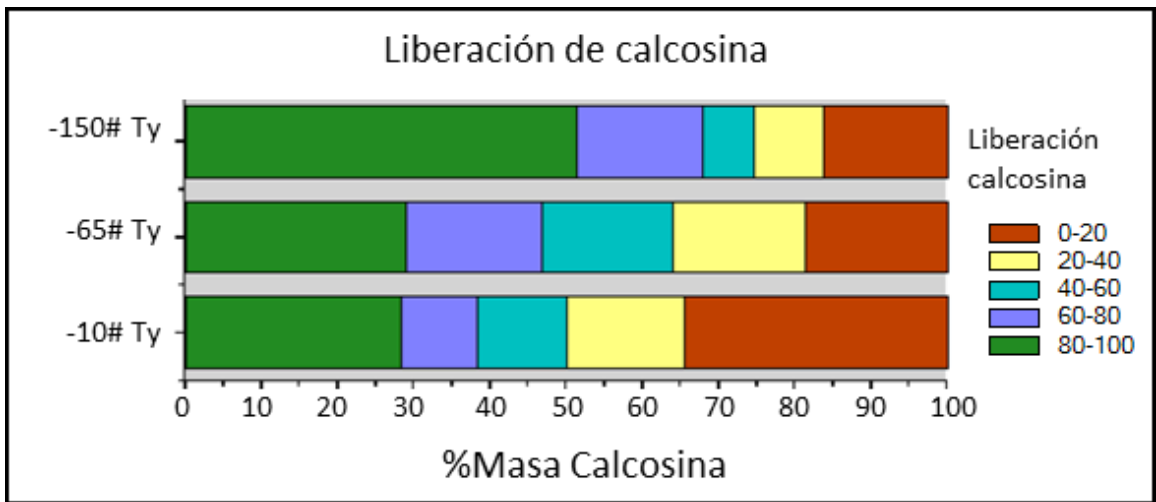


Ilustración 14: Liberación de calcosina (Cu₂S).

Se observa un comportamiento esperado para este caso ya que, para la fracción más fina, la liberación del mineral aumenta (en el rango 80-100%) casi al doble del valor de las fracciones más gruesas.

Tabla 13: Liberación de Bornita (Cu₅FeS₄).

Liberación Bornita	-10# Ty [%]	-65# Ty [%]	-150# Ty [%]
80-100	87,22	53,03	44,50
60-80	0,34	15,26	36,72
40-60	0,17	15,40	1,67
20-40	0,99	2,37	9,39
0-20	11,28	13,93	7,72

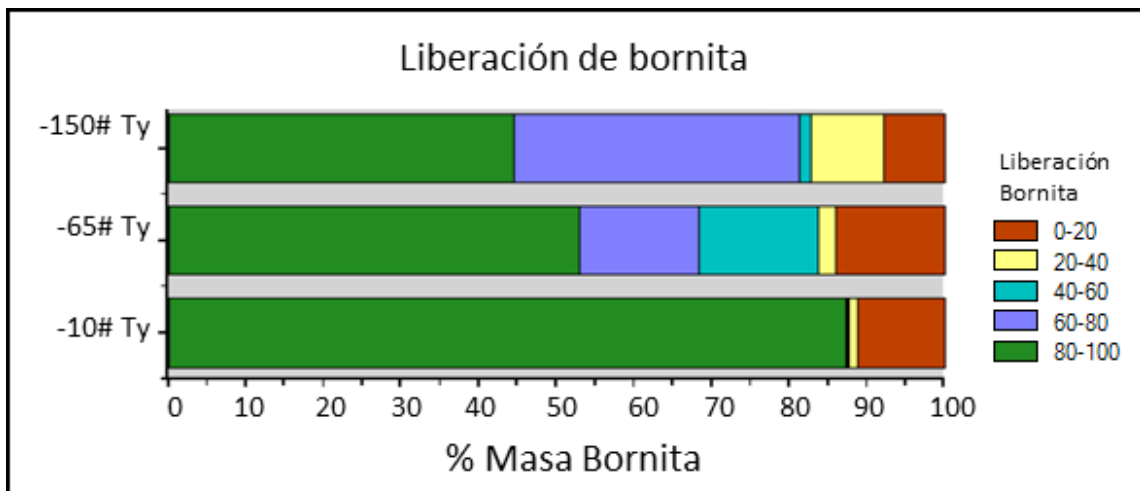


Ilustración 15: Liberación de bornita (Cu₅FeS₄).

Para el análisis de liberación de bornita (Cu_5FeS_4) en cambio, se observa que, para las fracciones de menor tamaño (especialmente el rango de liberación 80-100 %), la liberación del mineral disminuye. Esto puede deberse a que el mineral se encuentra en más de una forma de ocurrencia en la muestra original.

Tabla 14: Liberación de Crisocola ($\text{CuOSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Liberación Crisocola	-10# Ty [%]	-65# Ty [%]	-150# Ty [%]
80-100	9,97	4,61	9,09
60-80	27,04	37,83	44,39
40-60	23,41	24,67	20,32
20-40	10,65	22,37	20,32
0-20	28,93	10,53	5,88

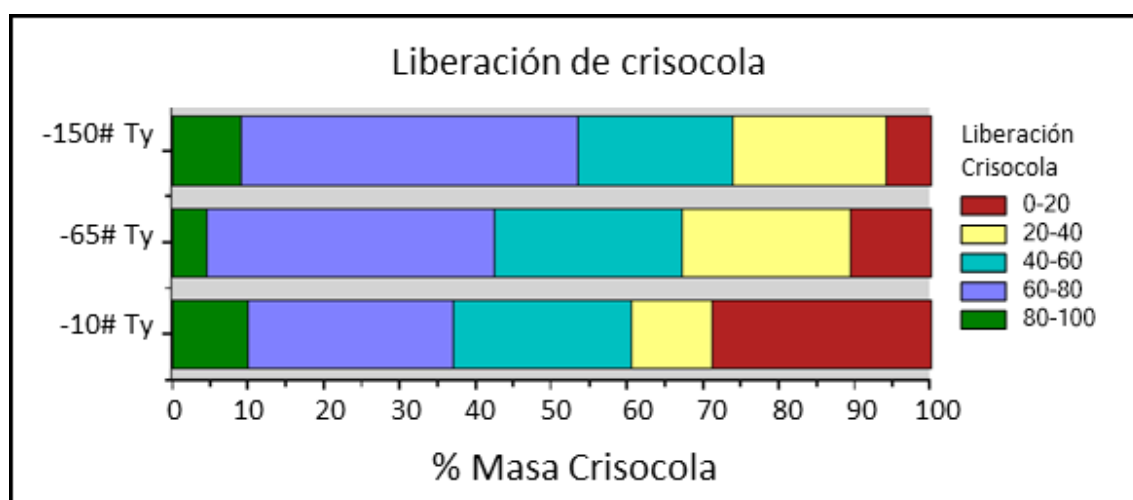


Ilustración 16: Liberación de Crisocola ($\text{CuOSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Se observa que para crisocola ($\text{CuOSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), la liberación aumenta. Aunque esto no es visible en el rango 80-100% de liberación, si lo es para el rango 60 – 80%.

Lograr una buena caracterización del mineral al inicio del proceso de lixiviación es relevante, pues en esta instancia se determina el valor de cobre inicial (Cu_0) contenido en la muestra, que será el primer punto de comparación para calcular la extracción de cobre del proceso.

La caracterización inicial de la muestra es esencial para establecer el máximo valor teórico de extracción de cobre. Cada análisis aportará información relevante para definir las condiciones óptimas de operación y proyectar una conversión final. Así, el cobre total contenido en la muestra puede ser estimado a través del análisis químico. El cobre liberado (es decir, el que puede ser lixiviado) se estima a través de los análisis de liberación y el cobre soluble podría ser estimado por un análisis secuencial de cobre.

Con la información obtenida preliminarmente, es posible estimar el porcentaje de cobre de la muestra inicial, establecer una distribución de los compuestos de cobre y predecir cualitativamente que la extracción de cobre será más rápida para las granulometrías más finas, pues la liberación de los minerales de cobre efectivamente es mayor en estas. Y para el caso de Bornita, aun cuando la liberación es menor para las granulometrías finas en el rango [80 – 100 %], se compensa cuando se evalúa la liberación para el rango [60-80%]. Es decir, el porcentaje de mineral liberado en el rango [60 -100%] es similar para todas las granulometrías.

En este caso, con los análisis realizados durante la caracterización inicial del mineral se logró estimar que el cobre inicial contenido en la muestra es de 3 g. Sin embargo, estos análisis fueron insuficientes para determinar un valor de cobre inicial (Cu_0), que respondiera a la siguiente pregunta: *¿cuál es el valor de cobre máximo posible de extraer en los ensayos?* Es decir, con la información recopilada, es posible hacer estimaciones del porcentaje de cobre inicial, sin embargo, aún se está lejos de poder predecir cuánto cobre se lixiviará en cada caso.

Cabe mencionar que los datos de liberación obtenidos son un gran aporte, pero de ninguna manera permiten establecer la liberación de la muestra original del mineral (es decir, en las condiciones de procesamiento industrial). Por lo tanto, se detecta la primera dificultad en la propuesta experimental: las muestras tratadas a escala experimental pueden no ser representativas de la muestra original (en lo que a liberación se refiere).

Es importante mencionar, que gran cantidad de los datos obtenidos del análisis mineralógico no fueron considerados para este estudio, como son la asociación mineralógica, la distribución de tamaño y el mapeo de partículas, pero aportan información relevante al momento de buscar explicaciones del comportamiento de la lixiviación.

En cuanto al análisis de liberación de los minerales, calcosina (Cu_2S) y crisocola ($CuOSiO_3 \cdot H_2O$) se comportan de manera esperada, aumentando el grado de liberación de estos minerales en la muestra para granulometrías más finas. No ocurre lo mismo con bornita (Cu_5FeS_4), donde la liberación del mineral disminuye, posiblemente debido a una ocurrencia distinta en la muestra original.

Existe un procedimiento que no fue realizado y que se conoce en la industria como “análisis secuencial de cobre”, mediante el cual es posible estimar el cobre soluble e insoluble de una muestra de mineral. De esta manera, es posible tener una segunda estimación del cobre inicial, Cu_0 , que representa el cobre total que puede ser extraído de la muestra (versus el total de cobre contenido en la muestra, estimado en el análisis químico, o calculado a través de estimaciones del análisis mineralógico).

4.2. Caracterización final

Se realizó análisis químico a los ripios obtenidos de las lixiviaciones.

Tabla 15: Análisis químico para muestras sólidas finales.

Análisis químico de ripio									
Identificación de la Muestra	M1 t 72h	M2 t 72h	M3 t 72h	M4 t 72h	M5 t 72h	M6 t 72h	M7 t 72h	M8 t 72h	M9 t 72h
Cu [%]	0,83	0,54	0,60	0,95	0,59	0,60	0,96	0,59	0,81
Fe [%]	6,55	6,44	6,50	6,70	5,95	6,37	6,52	6,22	6,10
Al [%]	8,07	7,96	8,05	8,27	8,19	7,75	6,80	6,76	7,12
Cl [%]	0,14	0,62	0,48	0,14	1,24	0,34	0,24	0,52	3,52
S [%]	1,36	1,29	1,32	1,58	1,44	1,48	1,64	1,43	1,55
Si [%]	24,00	22,20	23,30	24,20	23,20	23,00	24,00	23,30	21,80
Masa total [g]	97,50	97,12	93,53	91,29	95,81	97,63	93,61	94,72	95,32

La Tabla 15 muestra que los valores de cobre se han reducido todos bajo el 1%, y los valores más bajos corresponden a las muestras M2, M5 y M8, todas tratadas con el mismo medio lixivante, correspondiente a 50 [g L⁻¹] Ácido sulfúrico, 5 [g L⁻¹] ion férrico (Fe³⁺) y 80 [g L⁻¹] ion cloruro (Cl⁻), pero con distintas distribuciones granulométricas.

También se observa una disminución para el hierro contenido en las muestras (considerando el valor de la Tabla 8).

Con esta caracterización de los ripios, es posible hacer, con un balance de masa, una aproximación más certera de la recuperación de cobre, como se muestra posteriormente en la sección de resultados 4.3.1. Estimación de extracción de cobre.

Para la caracterización final de los ripios, no fue posible incluir un análisis mineralógico, principalmente porque este servicio fue externalizado y los requerimientos de masa mineral eran muy cercanos a la totalidad de masa final obtenida de los ripios. Esta entonces es una segunda limitación importante a considerar para el diseño del protocolo experimental. La masa final debe poder alcanzar a ser dividida para ser analizada con distintos métodos.

4.3. Recuperación de cobre

4.3.1. Estimación de extracción de cobre

Existe una forma más certera de calcular la recuperación de cobre que la que se puede hacer midiendo el cobre en solución (solución de lixiviación cargada). Esta es, haciendo un balance de masa en el sólido lixiviado.

$$\text{Recuperación [\%]} = \frac{(m_{\text{inicial}} * l_{\text{inicial}} - m_{\text{ripió}} * l_{\text{ripió}})}{m_{\text{inicial}} * l_{\text{inicial}}} * 100$$

m = masa

l = ley

Se calculó la recuperación para cada ensayo realizado, basado en la Tabla 15: Análisis químico para muestras sólidas finales. La Tabla 16 muestra la recuperación obtenida para cada muestra tratada.

Tabla 16: Recuperación de cobre calculado por balance cabeza-cola.

Muestra	Distribución de tamaño	Medio Lixivante	Recuperación
M1	100% -10# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺	74,63
M2	100% -10# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺ ; 80 [g L ⁻¹] Cl ⁻	83,56
M3	100% -10# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺ ; 80 [g L ⁻¹] Cl ⁻ ; 3 [g L ⁻¹] Cu ²⁺	82,41
M4	100% -65# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺	73,15
M5	100% -65# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺ ; 80 [g L ⁻¹] Cl ⁻	83,32
M6	100% -65# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺ ; 80 [g L ⁻¹] Cl ⁻ ; 3 [g L ⁻¹] Cu ²⁺	82,77
M7	100% -150# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺	72,21
M8	100% -150# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺ ; 80 [g L ⁻¹] Cl ⁻	83,25
M9	100% -150# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺ ; 80 [g L ⁻¹] Cl ⁻ ; 3 [g L ⁻¹] Cu ²⁺	76,60

La muestra tratada que presenta una mayor recuperación, de 83,56%, corresponde a la muestra M2 con distribución granulométrica más gruesa. Este no es un resultado esperado, pues es de esperar que mientras más fina sea la distribución de tamaño, más rápida será la lixiviación y por lo tanto en un periodo dado, la recuperación será mayor. Sin embargo esto no ocurre en las muestras trabajadas y esto puede atribuirse a que en ocasiones, cuando la granulometría del mineral es muy fina se generan problemas de

compresión del lecho, provocando aglomeración del mineral y dificultando la lixiviación del valioso. Se observa además que las recuperaciones para M5 y M8, de 83,32% y 83,25% respectivamente, son muy cercanas, dando a entender que es posible establecer una relación entre la recuperación y el medio con que ha sido tratada la muestra.

Estos resultados muestran que la recuperación es mayor para las muestras tratadas con el medio que contiene 50 [g L⁻¹] H₂SO₄; 5 [g L⁻¹] Fe³⁺; 80 [g L⁻¹] Cl⁻, independientes de la distribución granulométrica.

Es importante destacar que si las distribuciones granulométricas cambian, los efectos podrían cambiar. En el caso de la muestra inicial de mineral, la diferencia en los porcentajes de liberación de cada especie de cobre asociado a cada distribución granulométrica, no tiene un efecto observable en la recuperación final del cobre. Es decir, se esperaría que las recuperaciones de las muestras M1, M2, M3 fueran las menores, y las recuperaciones asociadas a las muestras M7, M8 y M9 fueran mayores, pero esto no ocurre.

4.3.2. Curvas de extracción de cobre

La Ilustración 17 muestra la concentración de cobre disuelto en el tiempo, para todas las muestras tratadas. Se observa que M7, M8 y M9 están desplazadas respecto del resto de las experiencias, pues son aquellas en donde la solución de lixiviación inicial ya contenía 3 g L⁻¹ de cobre. En general, todas muestran un comportamiento similar.

Para poder hacer una comparación de cada experiencia, se presentan a continuación curvas de extracción de cobre agrupadas según distribución granulométrica y posteriormente, agrupadas según medio lixivante.

Las Ilustraciones Ilustración 18, Ilustración 19 y la Ilustración 20 muestran las curvas obtenidas de las muestras agrupadas por según distribución granulométrica. En todos estos casos, se restó 3 g L⁻¹ de cobre a las muestras que ya tenían cobre en la solución lixivante.

La Ilustración 21, Ilustración 22 y Ilustración 23 muestran las curvas obtenidas de las muestras agrupadas según medio lixivante. En este último caso, de la Ilustración 23, también se restó 3 g L⁻¹ de cobre a las muestras que ya tenían cobre en la solución lixivante.

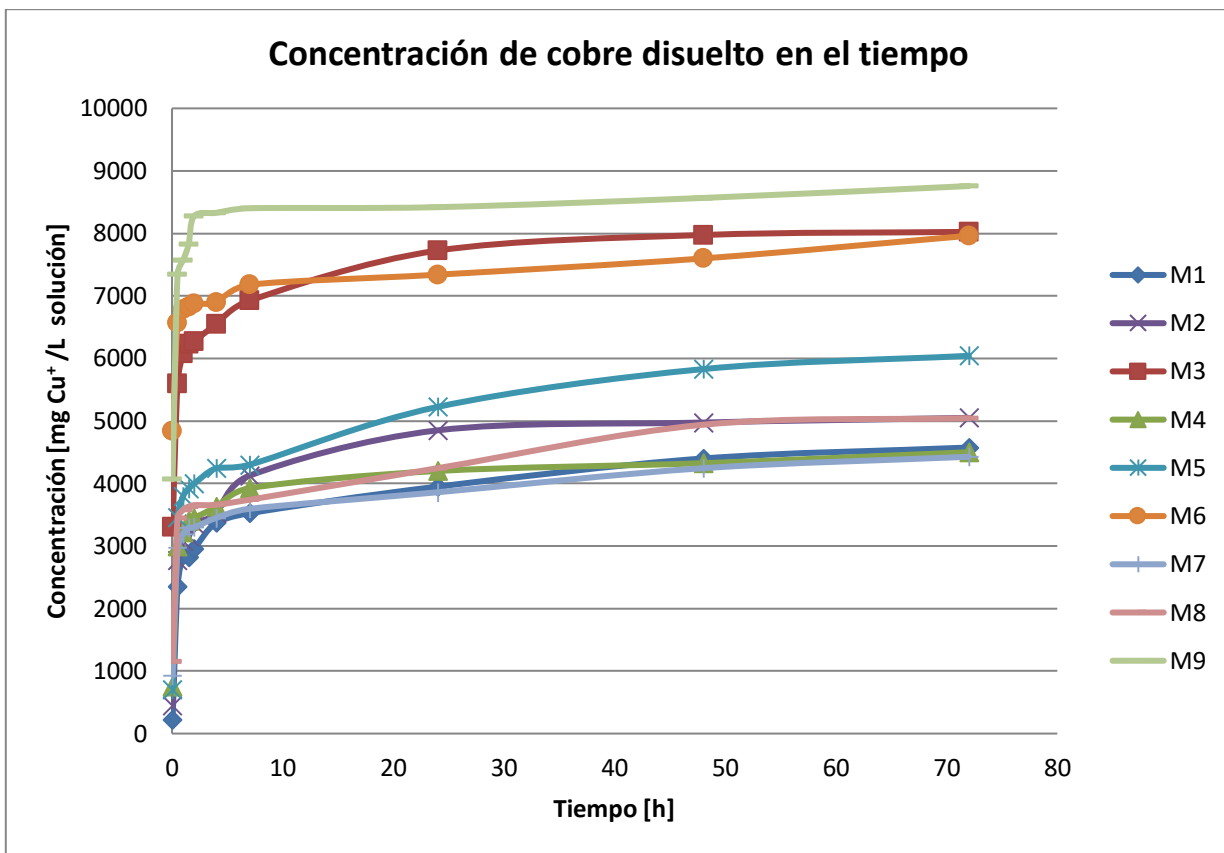


Ilustración 17: Gráfico general de concentración de cobre disuelto en el tiempo.

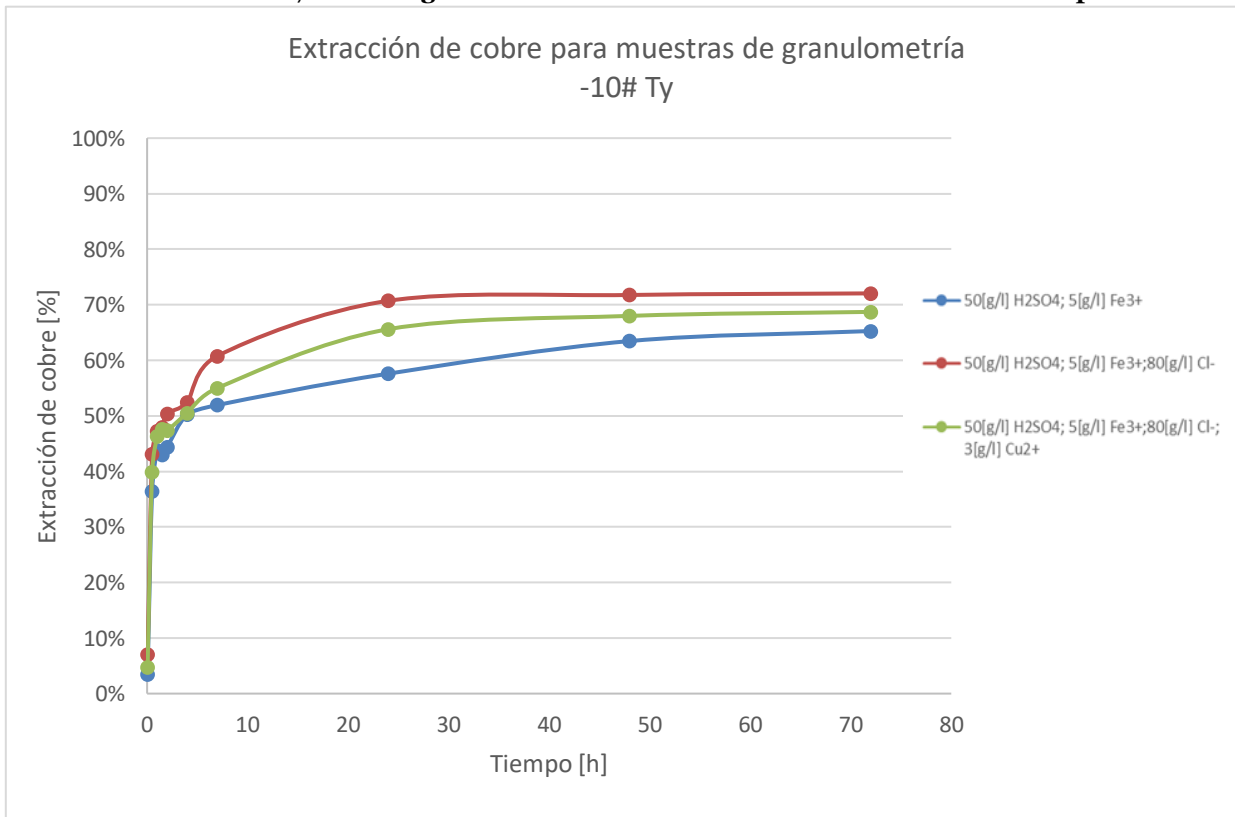


Ilustración 18: Gráfico de extracción de cobre para muestras de granulometría -10# Ty .

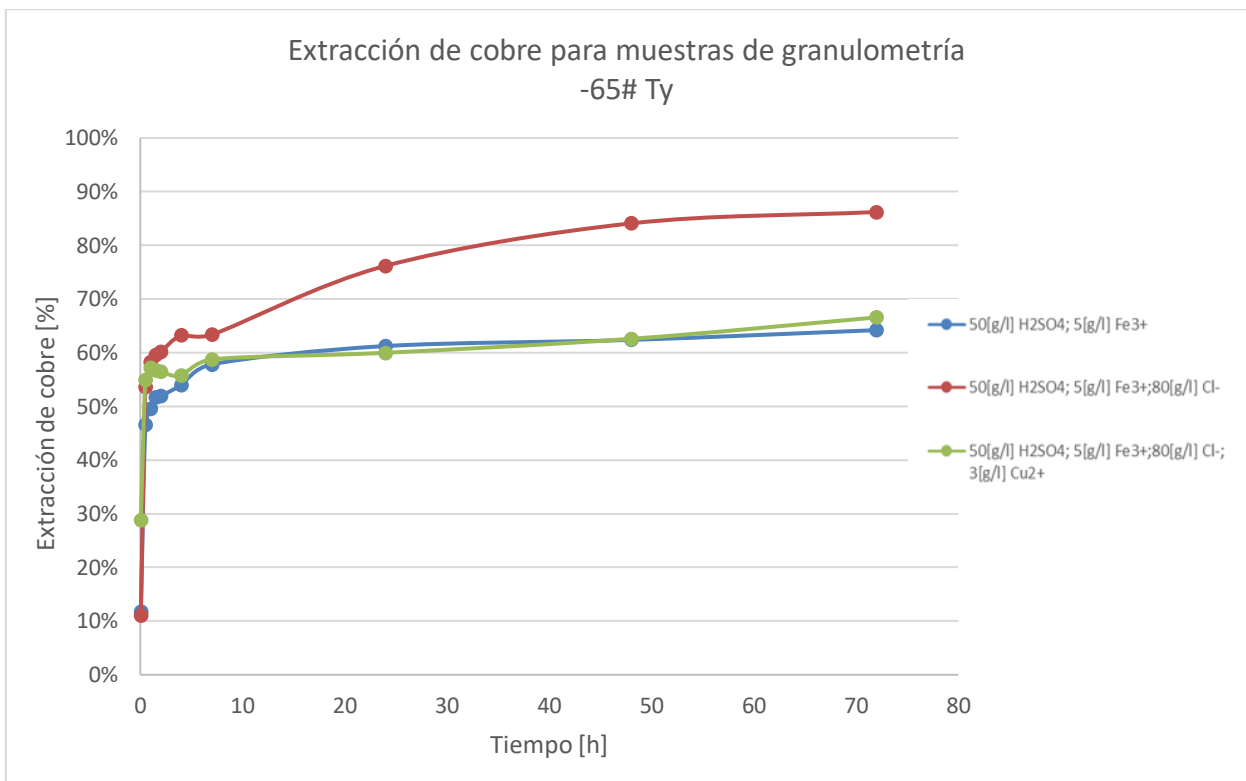


Ilustración 19: Gráfico de extracción de cobre para muestras de granulometría -65# Ty.

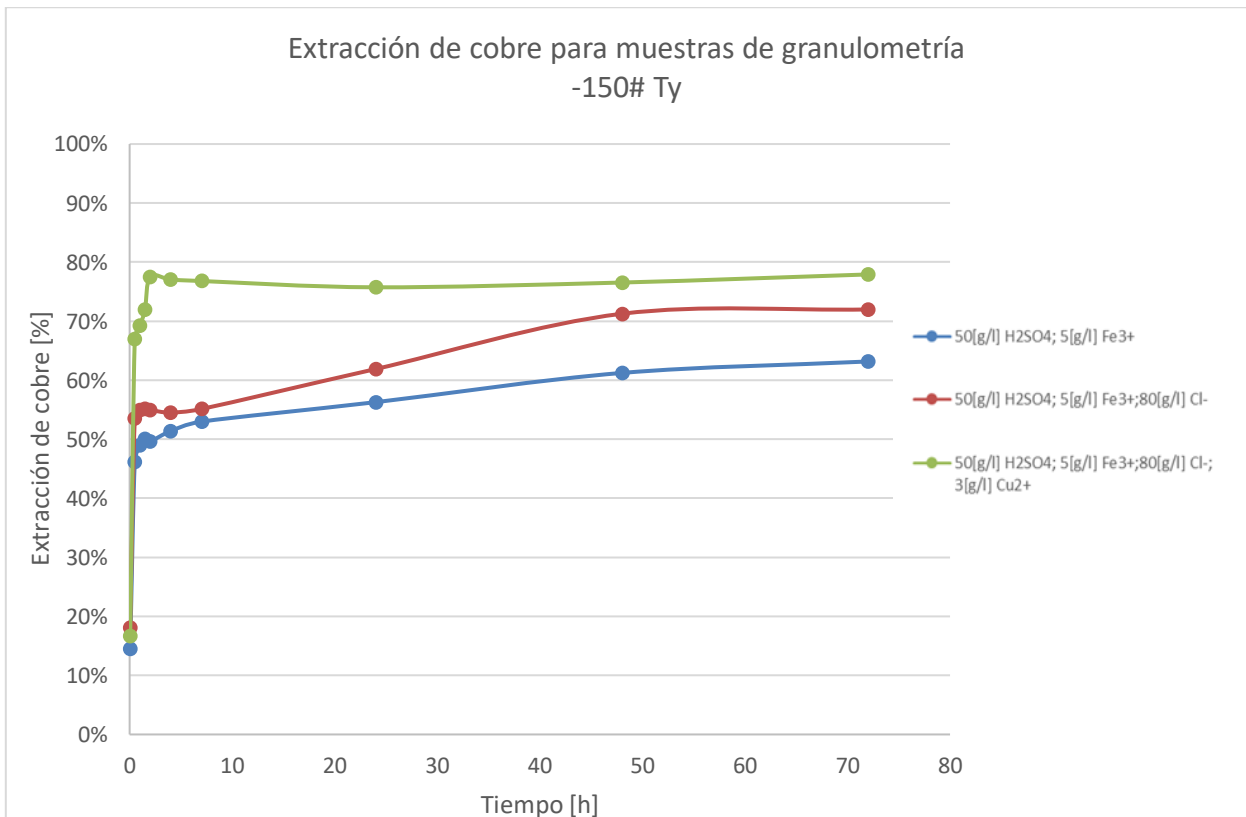


Ilustración 20: Gráfico de extracción de cobre para muestras de granulometría -150# Ty.

La Ilustración 18, muestra las curvas de extracción de cobre para las muestras con granulometría más gruesa y se observa que a las 72 horas de experimento, todas han llegado a un estado estacionario, alcanzando una extracción de cobre muy similar (entre 65% y 72%).

La Ilustración 19 y la Ilustración 20, en cambio, muestran que a las 72 horas, habrá una diferencia mayor en la extracción final de cobre, dependiendo del medio con que han sido tratadas las muestras.

Lo que si se observa en todos los casos, es que la adición del ion cloruro al medio lixivante tendrá un efecto positivo en el aumento de la velocidad de extracción de cobre.

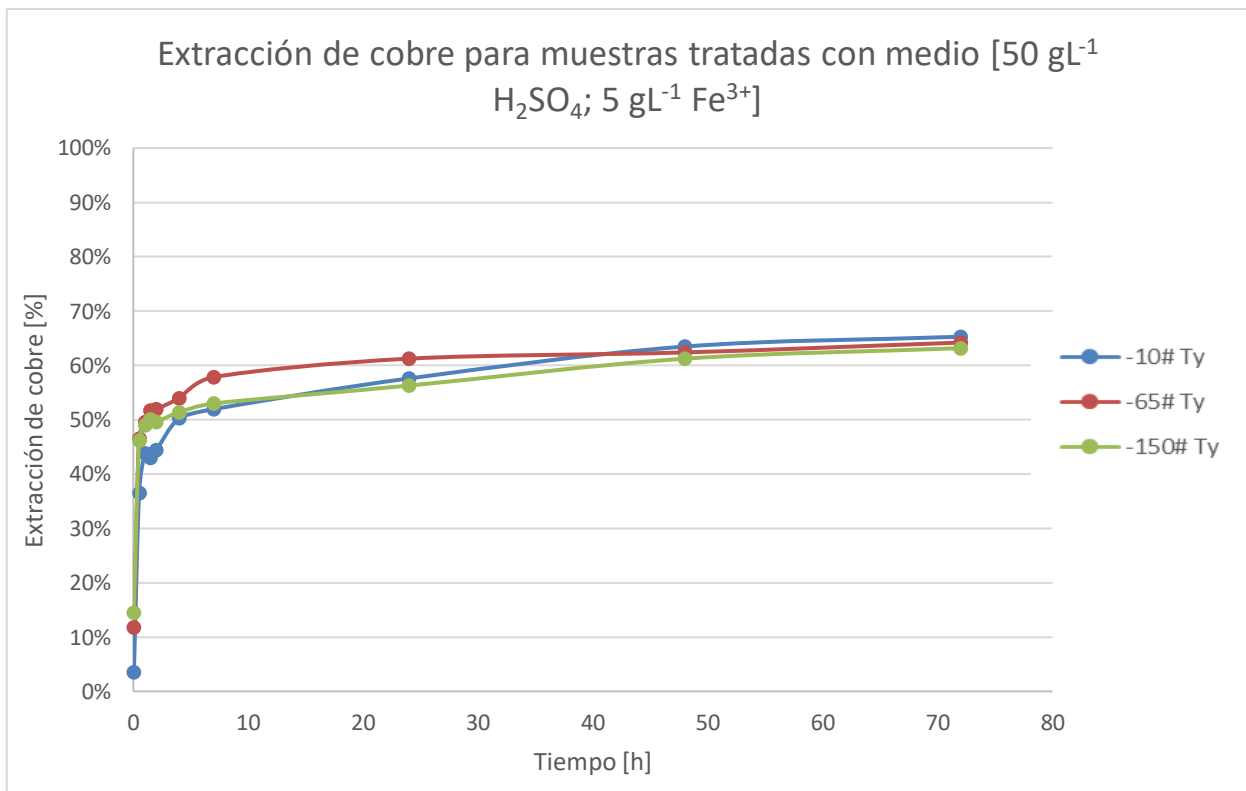


Ilustración 21: Gráfico de extracción de cobre para muestras tratadas con medio [50 gL⁻¹ H₂SO₄; 5 gL⁻¹ Fe³⁺].

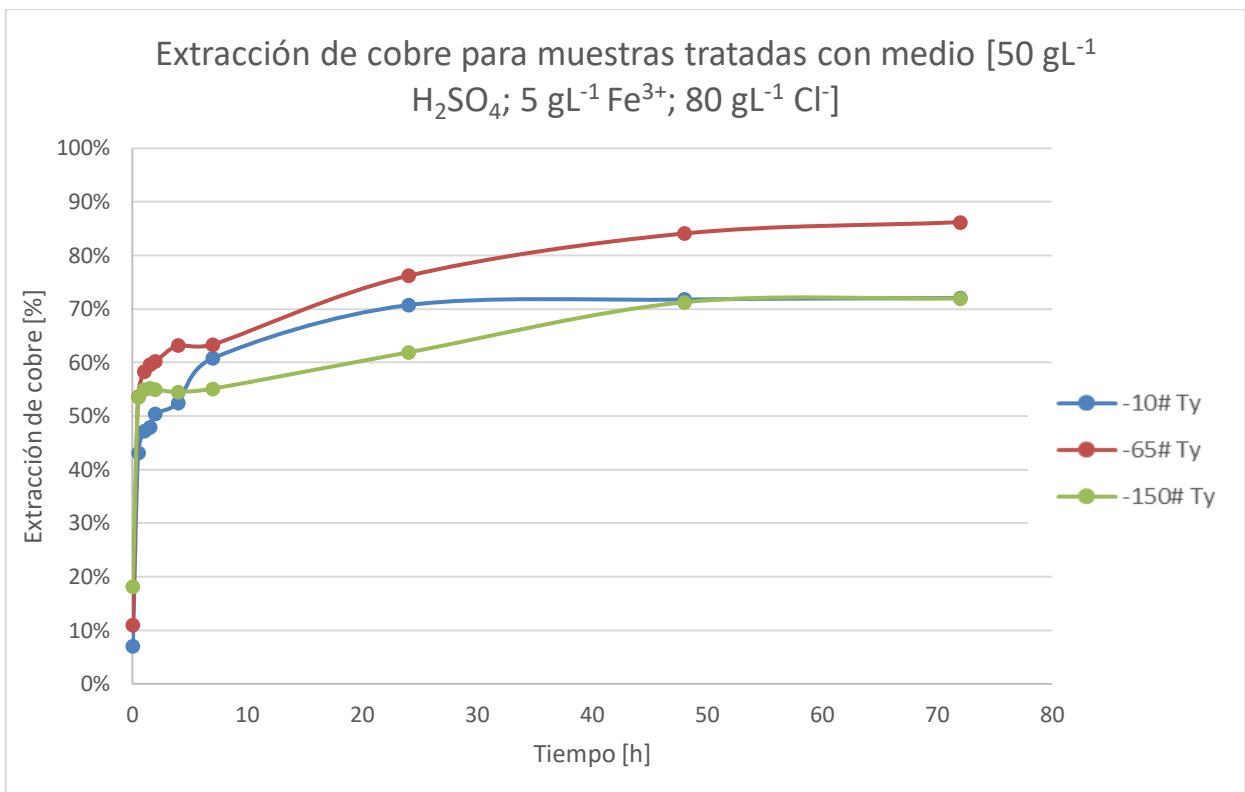


Ilustración 22: Gráfico de extracción de cobre para muestras tratadas con medio [$50 \text{ gL}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; $5 \text{ gL}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$; $80 \text{ gL}^{-1} \text{ Cl}^-$].

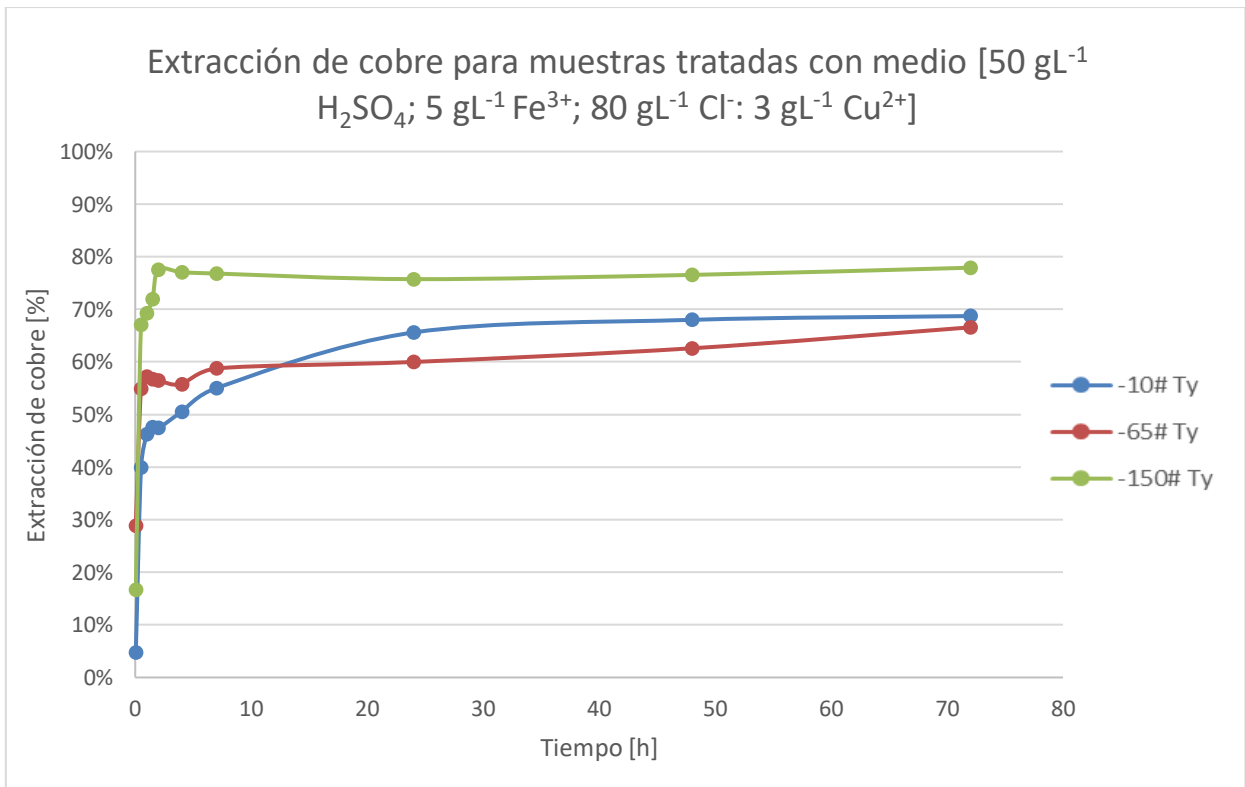


Ilustración 23: Gráfico de extracción de cobre para muestras tratadas con medio [$50 \text{ gL}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; $5 \text{ gL}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$; $80 \text{ gL}^{-1} \text{ Cl}^-$; $3 \text{ gL}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$].

Las ilustraciones 21, 22 y 23, donde se grafica la extracción de cobre para muestras tratadas en un mismo medio muestran que, diferencia del balance cabeza-cola presentado anteriormente, las recuperaciones son distintas y no se comportan según lo esperado.

El patrón común señala que “a menor distribución de tamaño, mayor recuperación”, pero esto no se cumple para todos los casos presentados. Lo que si se observa es, que la velocidad de lixiviación de las primeras horas es mayor para las muestras que tienen una distribución de tamaño menor (100% - 150#), es decir, M7, M8 y M9.

Los gráficos construidos con los datos obtenidos de las soluciones lixiviantes confirman que la presencia del ion cloruro Cl^- aumenta la velocidad de extracción de cobre. Estos gráficos no muestran un comportamiento esperado para las curvas de extracción de cobre. Sin embargo, es posible encontrar explicaciones cuando no se cumple que para las granulometrías más finas la recuperación no sea mayor. Esto puede deberse a problemas de agitación del medio, problemas de aglomeración por tener partículas muy finas y la consiguiente producción de zonas secas en el lecho (King, 2011).

4.3.3. Comparación de recuperaciones

A continuación, la Tabla 17 presenta una comparación de las recuperaciones calculadas por el balance cabeza-cola y por la medición de cobre disuelto.

Se observa que los valores de recuperación obtenidos por el balance cabeza-cola son levemente mayores que los obtenidos por el análisis de la solución lixiviada al término de cada ensayo.

En la mayoría de los casos hay una subestimación de la recuperación medida de la solución, solo en el caso de la muestra M5 la recuperación medida por el análisis en solución arrojó un valor mayor.

En este estudio, la recuperación de cobre es mayor para las muestras tratadas con el medio que contiene $50[\text{gL}^{-1}] \text{H}_2\text{SO}_4$; $5[\text{gL}^{-1}] \text{Fe}^{3+}$; $80[\text{gL}^{-1}] \text{Cl}^-$, independientes de la distribución granulométrica. Es decir, la presencia de ion cloruro Cl^- en el sistema, repercute favorablemente en la extracción de cobre. Por un lado, este resultado podría ser la primera señal para la toma de decisiones en la evaluación de una tecnología (como es Cuprochlor®, el caso de estudio) de procesamiento de minerales. Por otra parte, una posible explicación es que este elemento (Cl^-) difunde en el mineral y hace que el azufre elemental S^0 presente, pueda formar SO_4^- , evitando la estabilización del S^0 (Boric, R., Díaz, F. Makshev, V., 1990).

Tabla 17: Comparación de recuperaciones obtenidas por diferentes métodos.

Muestra	Distribución de tamaño	Medio Lixivante	Extracción balance cabeza – cola [%]	Extracción medio lixivante [%]
M1	100% -10# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺	74,63	71,73
M2	100% -10# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺ ; 80 [g L ⁻¹] Cl ⁻	83,56	72,05
M3	100% -10# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺ ; 80 [g L ⁻¹] Cl ⁻ ; 3 [g L ⁻¹] Cu ²⁺	82,41	68,72
M4	100% -65# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺	73,15	64,20
M5	100% -65# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺ ; 80 [g L ⁻¹] Cl ⁻	83,32	86,21
M6	100% -65# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺ ; 80 [g L ⁻¹] Cl ⁻ ; 3 [g L ⁻¹] Cu ²⁺	82,77	66,57
M7	100% -150# Ty	50[gL ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [gL ⁻¹] Fe ³⁺	72,21	63,17
M8	100% -150# Ty	50[gL ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [gL ⁻¹] Fe ³⁺ ; 80 [gL ⁻¹] Cl ⁻	83,25	71,98
M9	100% -150# Ty	50[gL ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [gL ⁻¹] Fe ³⁺ ; 80 [gL ⁻¹] Cl ⁻ ; 3 [gL ⁻¹] Cu ²⁺	76,60	77,91

4.4. Consumo de ácido

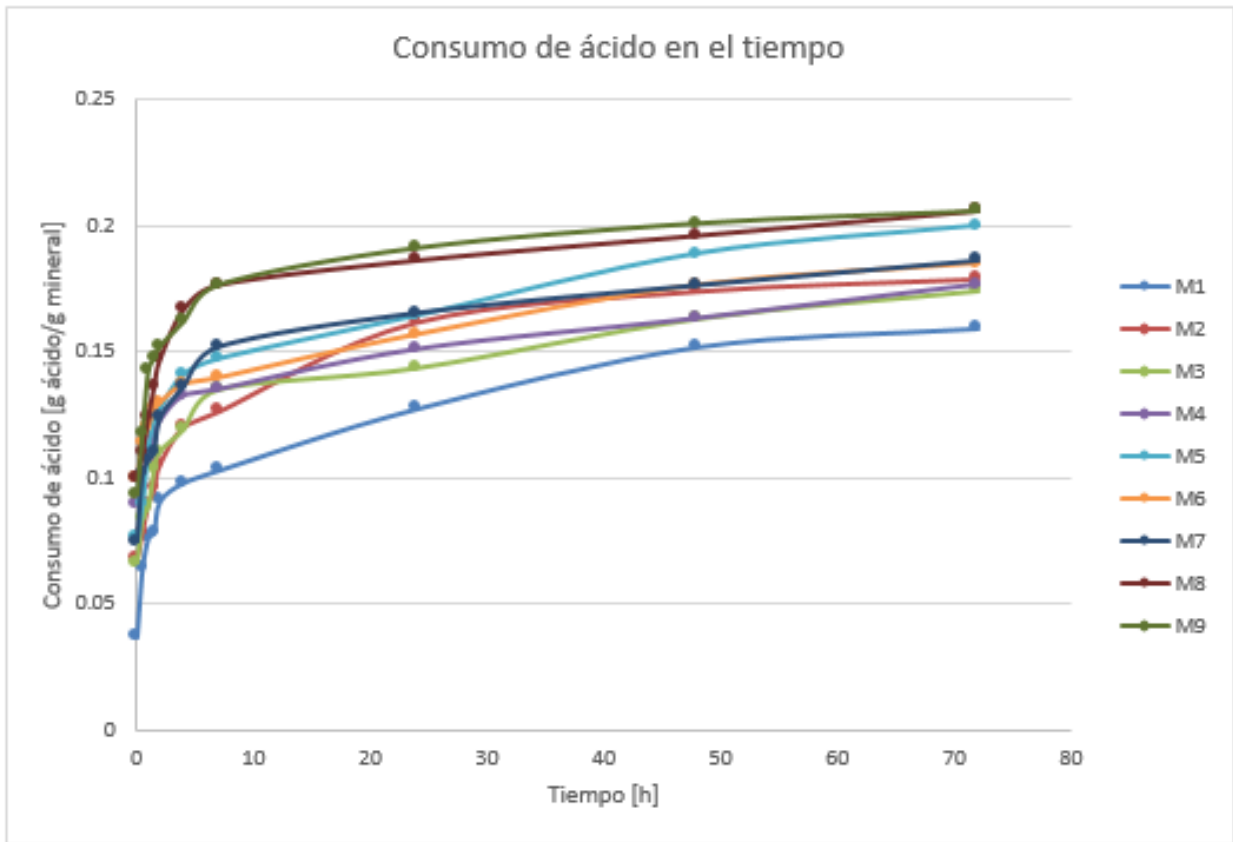


Ilustración 24: Gráfico general de consumo de ácido.

Se observa que el consumo de ácido aumenta a medida que pasa el tiempo, pero es en las primeras 5 horas donde la velocidad de consumo es mayor.

Las experiencias en las que más se consume ácido son aquellas en las que la granulometría es más fina, es decir, M7, M8 y M9. Esto está acorde a lo esperado, pues mientras más fina sea la distribución granulométrica, los minerales de cobre estarán más liberados (Barbery, 1991), así como la ganga (que en gran parte es la responsable del consumo de ácido (Domic, 2001)).

Si se comparan las experiencias con respecto al medio lixivante, no se encuentra un patrón claro. Solo es posible decir que el medio "ácido- férrico simple" (sin cloruro y cobre inicial), muestra una velocidad de consumo menor y por lo tanto, luego de las 72 horas de experimento, estas experiencias (M1, M4 y M7) son aquellas en las que menos se ha consumido ácido.

Se observa que el consumo de ácido es rápido, pero pasadas las primeras 4 horas, todas las muestras estudiadas presentan la misma tendencia.

4.5. Medición de Eh y pH de la solución final

En todos los ensayos se hizo una medición de Eh a la solución final, con el objetivo de estimar un rango de Eh en el que operó el ensayo experimental y después observar el diagrama de Pourbaix presentado anteriormente.

En relación a la medición de pH, es importante volver a mencionar que se decidió tomar la medición de pH solo de las soluciones finales, mediante titulación, como se describe en la sección 8.2.3. *Protocolo para medir consumo de ácido (Titulación ácido-base)*.

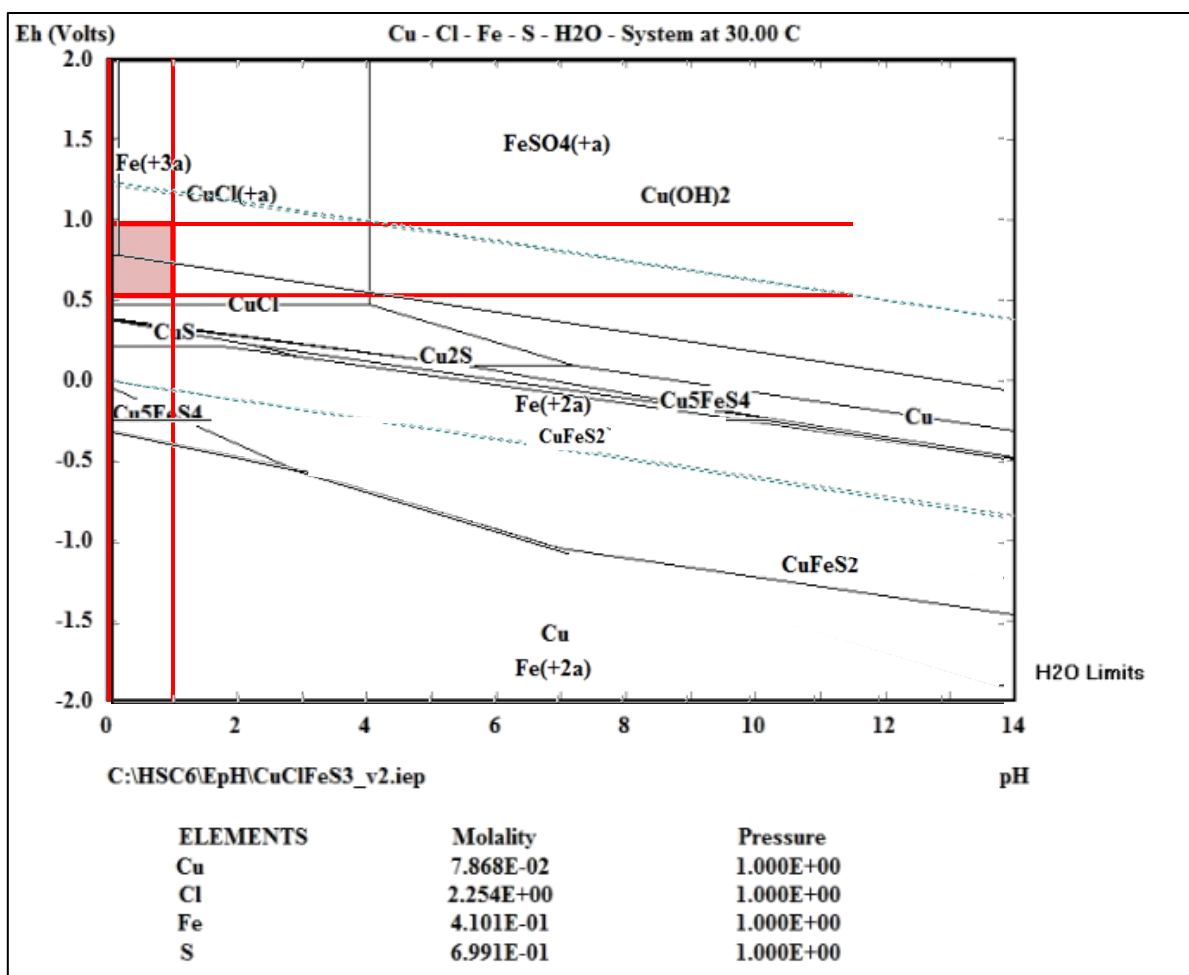


Ilustración 25: Diagrama Eh-pH para lixiviación en presencia de oxígeno de calcosina y covelina a 30°C y 1 atm, basado en software HSC 6.12 (las líneas punteadas representan los pares O₂/H₂O y H₂/H⁺).

Si bien, en el protocolo inicial se pensó en medir continuamente pH y Eh, por las condiciones del laboratorio e instrumental disponible esto no fue posible. Sin embargo, estos son parámetros que permiten dar un control al experimento, por lo tanto, se sugiere evaluar cuáles son los momentos en que debe medirse cada uno de estos.

4.6. Ajuste de modelo

Con los valores obtenidos de cobre en solución se aplicó el ajuste del modelo de núcleo sin reaccionar por control químico y control difusional, a las curvas de extracción de cobre. (Ver en Anexos 8.3.4. Ajuste de curvas de extracción de cobre (Modelo de núcleo sin reaccionar)). Se probó un ajuste lineal, pero los coeficientes de correlación en los gráficos mostraron que los datos no ajustaban al modelo. Sin embargo, se buscó con las mismas expresiones un ajuste que tuviera coeficientes de correlación mejores. Es así como se llegó a un ajuste de expresión logarítmica. La Tabla 18 presenta los coeficientes de correlación (R^2) por obtenidos del ajuste realizado.

Tabla 18: Coeficientes de correlación (R^2) obtenidos del ajuste para modelo con control de reacción química versus control por difusión de la capa porosa.

Identificación de Muestra	Coef. Correlación de ajuste (R^2) Control por	
	Reacción Química	Difusión en la capa porosa
M1	0,9635	0,9745
M2	0,973	0,955
M3	0,968	0,9663
M4	0,8789	0,9732
M5	0,9527	0,9138
M6	0,7834	0,8375
M7	0,8784	0,9485
M8	0,8604	0,873
M9	0,6349	0,6879

Los resultados obtenidos de los ajustes del modelo de núcleo sin reaccionar presentados, muestran que el modelo que posee un mejor ajuste es el de control por difusión, con excepción de las muestras M2, M3 y M5, donde el ajuste por control por reacción química es levemente mejor. Hay trabajos similares donde, para la disolución de minerales oxidados de cobre, se llega a que la etapa controlante es la difusión de protones a través de la porosidad del mineral (Silva, 1999).

Los valores de los coeficientes de correlación obtenidos del ajuste para modelo de núcleo sin reaccionar con control por difusión de la capa porosa van entre 0,68 y 0,97. Esto quiere decir, que el modelo explica, en el mejor de los casos un 97% de la variabilidad de los datos.

Las expresiones cinéticas obtenidas de los ajustes son expresiones logarítmicas. (Ver en Anexos 8.3.4. Ajuste de curvas de extracción de cobre (Modelo de núcleo sin reaccionar)). En estos casos, la obtención de los parámetros cinéticos como coeficientes de difusión y constantes de reacción, entre otros, no pueden ser deducidas directamente.

Cuando las curvas de ajuste tienen un comportamiento lineal, que es en la mayoría de los casos el resultado esperado, es posible obtener los tiempos de reacción máxima gráficamente, obteniendo τ como el inverso de la pendiente del ajuste lineal. Dependiendo del control con mejor ajuste, este tiempo tendrá las respectivas expresiones:

$$\tau_D = \frac{\rho_A \cdot r_0^2}{6 \cdot \sigma \cdot D_{eff} \cdot C_z}, \text{ para el control difusional}$$

$$\tau_R = \frac{\rho_A \cdot r_0}{\sigma \cdot k \cdot C_z}, \text{ para el control por reacción química}$$

Hay trabajos que desarrollan variantes del modelo de núcleo sin reaccionar como el propuesto por Wadsworth (Hsu C., Murr L., 1975) (Guiachetti, 2011) o que lo complementan con modelos semiempíricos (Peschke, 1992). Considerando esto, se requiere la búsqueda y el uso de otros modelos.

Al escoger el régimen de la prueba experimental, es necesario clarificar cuál es el objetivo final de esta, pues en el caso de este estudio, es la disposición de datos que puedan ser usados posteriormente para comparar con otras escalas. Sin embargo, las otras escalas no trabajan ni con los regímenes trabajados en la propuesta, ni con una distribución granulométrica que permita conservar la representatividad de la muestra. En cuanto al uso de modelos para ajuste de los fenómenos estudiados, es importante listar los supuestos que deben cumplirse si se quiere aplicar dicho modelo, en este caso el modelo de núcleo sin reaccionar.

De los resultados experimentales en general:

Este trabajo consideró una caracterización inicial y final del mineral que da cuenta de la extracción real de cobre. También se hicieron distintos análisis a las soluciones extraídas durante el ensayo para verificar que se cumplieran las condiciones necesarias de pH y Eh.

En relación a los experimentos realizados, siempre es necesario hacer pruebas preliminares para determinar el plateau de las pruebas definitivas. Es en esta etapa donde debe evaluarse distribuciones granulométricas y agentes lixiviantes presentes en la solución.

Las condiciones en que fueron realizados los experimentos muestran que un volumen menor a 500 ml no es suficiente para la toma de muestras que se exige en el protocolo. Durante las pruebas, se tomó una sola muestra por vez, de 5 [ml], extraída con pipetas totales. Esta muestra se dividió, tomando 1[ml] para la medición de consumo de ácido y 2 [ml] que son destinados para las mediciones de Cu, Fe_{tot}, Fe²⁺ y Cl⁻. Por lo tanto se sugiere aumentar la escala, para poder realizar una toma de muestra que permita disminuir el error asociado a las diluciones a las que fue sometida la muestra en este experimento.

Si bien, en el protocolo inicial se pensó en medir continuamente pH y Eh, por las condiciones del laboratorio e instrumental disponible esto no fue posible. Sin embargo, estos son parámetros que permiten dar un control al experimento, por lo tanto, se sugiere evaluar cuáles son los momentos en que debe medirse cada uno de estos.

En cuanto a las soluciones lixiviantes probadas, que son:

Solución 1: 50 [g L⁻¹] ácido sulfúrico, 5 [g L⁻¹] ion férrico (Fe³⁺)

Solución 2: 50 [g L⁻¹] ácido sulfúrico, 5 [g L⁻¹] ion férrico (Fe³⁺), 80 [g L⁻¹] ion cloruro (Cl⁻)

Solución 3: 50 [g L⁻¹] ácido sulfúrico, 5 [g L⁻¹] ion férrico (Fe³⁺), 80 [g L⁻¹] ion cloruro (Cl⁻), 3 [g L⁻¹] ion cúprico (Cu⁺²)

Se recomienda además integrar un ensayo que considere solo lixiviación con Ácido sulfúrico en la misma concentración, para tener un grupo control donde se pueda medir el consumo de ácido base.

La metodología experimental de las pruebas definitivas no consideró la reposición del ácido, ni del volumen extraído por cada muestra en la solución. Esto tuvo una repercusión en el balance de masas (y por consiguiente en la cinética del proceso también), haciendo complejo el procesamiento de datos para el uso del ajuste de modelo de núcleo sin reaccionar, teniendo que aplicar correcciones a todos los valores obtenidos. Cabe destacar, que en este caso, la variación del ácido presente en la solución cobra relevancia para el aseguramiento de las condiciones de pH del medio, pero el ácido no representa el reactivo lixivante, pues el mayor porcentaje de especies de cobre corresponde a sulfuros.

Una forma de resolver la dificultad descrita anteriormente, es corregir el volumen extraído y ajustar la acidez cada vez que se extrae la muestra. Esto último haría del muestreo un proceso más complejo, sin embargo es aconsejable seguir este procedimiento cuando las condiciones técnicas lo permitan.

Finalmente, este trabajo representa solo una etapa inicial que considera aspectos preliminares, pero que deben ser probados para diferentes minerales, y posteriormente deben ser verificados a través de pruebas en plantas pilotos, para finalmente establecer correlaciones. De esta forma será posible contar con una batería de pruebas que faciliten la toma de decisiones a nivel industrial.

5. Conclusiones

Se logró caracterizar la muestra inicial del mineral, estableciendo que las especies de cobre más abundantes son compuestos sulfurados. Entre ellos, calcosina (Cu_2S), bornita (Cu_5FeS_4) y digenita (Cu_9S_5), seguido por una cantidad menor de óxidos representados principalmente por el tipo crisocola ($\text{CuOSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Se establece la recuperación de cobre para cada muestra a través de un balance cabeza-cola, es decir, haciendo un balance de masa en el sólido (muestra mineral), antes y después de la lixiviación. Las recuperaciones obtenidas, se encuentran entre un mínimo de 72% para la muestra M7 y un 84% en el caso de la muestra M2.

No fue posible determinar los valores de los parámetros cinéticos de lixiviación relevantes para ser usados a mayor escala, sin embargo se logró obtener un ajuste con coeficientes de correlación (R^2) que van entre 0,65 y 0,98 para el ajuste del modelo de núcleo sin reaccionar con control por difusión de la capa porosa. Dado lo general del modelo, es posible asociar las diferencias entre los valores del ajuste y la cinética experimental a errores experimentales, pero también a fenómenos que el modelo mismo no incorpora.

Para el caso estudiado, no fue posible establecer una relación clara entre la variación de la cinética de lixiviación, la distribución granulométrica del mineral y los agentes lixiviantes. Sin embargo, es posible afirmar que la presencia del ion cloruro (Cl^-) favorece la disolución de cobre para el mineral tratado. En este sentido, sería recomendable proceder a realizar pruebas piloto (en columnas) con el mineral tratado.

6. Recomendaciones

Dadas las condiciones en que se realizó este estudio, y de las observaciones hechas durante el desarrollo de este, se recomienda:

- Realizar el protocolo experimental para nuevas muestras de mineral, incorporando las mejoras sugeridas en este trabajo.
- Realizar un ajuste de las condiciones propuestas en los protocolos experimentales, tales como: distribución granulométrica del mineral, concentración de ácido en solución lixivante, régimen de operación, entre otros. Todo lo anterior, considerando las condiciones reales de operación ya establecidas para el proceso patentado, o para el caso de estudio que se quiera tomar. Se hace necesario mantener fijas algunas características del proceso, porque de esta forma será posible determinar valores de parámetros cinéticos de lixiviación en los que se establezcan correlaciones a mayor escala.
- Realizar un ajuste en los protocolos experimentales considerando los supuestos del modelo que se determine usar, antes de realizar los experimentos. Como por ejemplo, la reposición de medio lixivante, la medición de pH y Eh como un continuo o solo en momentos de toma de muestra, el uso del modelo de núcleo sin reaccionar u otro que considere la medición de otros agentes en solución.
- Complementar este trabajo con una búsqueda bibliográfica más acabada de modelos de lixiviación para compuestos mixtos de óxido-sulfuro de cobre.

7. Bibliografía

- Barbery, G. (1991). *Mineral Liberation*. Québec: Editions Gb.
- Benner B., Roman R. (1974). Determination of the effective diffusivity of H⁺ions in a copper ore. *Society of Mining Engineers*, 103-105.
- Betancour, M. (2012). *"Mercado del Cobre e Inversión Minera en Chile"*. COCHILCO.
- Boric, R., Díaz, F. Makshev, V. (1990). *Yacimientos metalíferos de la región de Antofagasta*.
- Casali, A. (2013). Comunicación Personal. *Académico Departamento Ingeniería en Minas, Universidad de Chile*.
- Cheng, C. ., (1991). The kinetics of leaching chalcocite in acidic oxygenated sulphate-chloride solutions. *Hydrometallurgy*, 27, 249-268.
- Domic, E. (2001). *Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones*.
- Guiachetti, D. (2011). *Consumo de ácido sulfúrico y cinética de lixiviación de un mineral oxidado de cobre*. Santiago.
- Hsu C., Murr L. (1975). A simple kinetic model for sulfuric acid leaching of copper from chrysocolla. *Metallurgical Transactions B.*, 434-440.
- King, M. S. (2011). *Extractive Metallurgy of Copper*. 5th ed. Elsevier.
- Lasarte, T. (1999). *Cristalografía I para Químicos*. Castellón: Publicaciones de la Universidad de Jaume.
- Levenspiel, O. (1987). *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Reverté S.A.
- Mac-Lean, A. (2013). *"Competitividad en la Minería Chilena" Presentación Lanzamiento Anuario*. COCHILCO.
- Miki H., Nicol M., Velásquez -Yévenes L. (2011). The kinetics of dissolution of synthetic covellite, chalcocite, digenite in dilute chloride solutions at ambient temperatures. *Hydrometallurgy*, 105, 321-327.
- MineraMichilla. (2001). *CuproChlor. Tecnología Hidrometalúrgica para la lixiviación de minerales sulfurados [Documento Interno]*.
- Ministerio de Minería. (2016). *COCHILCO. Anuario de Estadísticas del Cobre y otros minerales 1997-2016*. Santiago, Chile.
- Montes, G. (2013). Comunicación Personal. *Académico Departamento Ingeniería en Minas, Universidad de Chile*.

- Peschke, C. (1992). *Desarrollo de un proceso de ixivación de los lastres mineralizados de la mina Los Bronces.*
- Rauld J., R. J. (19 de Mayo de 1997). *Chile Patente n° 40891.*
- Richardson H. Wayne, L. A. (2007). *Enciclopedia Ullmann de la Industria Química 2007.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Senanayake, G. (2009). A review of chloride assisted copper sulfide leaching by oxygenated sulfuric acid and mechanistic considerations. *Hydrometallurgy*, 21-32.
- Senanayake, G., Muir, D.M. (2003). Chloride processing of metal sulphides: review of fundamentals and applications.
- Silva, H. (1999). *Aplicación de un modelo cinético para la lixiviación de minerales de cobre oxidados. Memoria para optar al título de Ingeniero civil Químico. Universidad de Chile.*
- Sullivan, J. (1930). Chemistry of leaching Chalcocite.
- Vorreiter, L. &. (1982). The effect of sodium chloride on bacterial leaching of low grade copper ore. *In Proc. Australas. Inst. Min. Metall.*, 284, 63-66.

8. Anexos

8.1. Nomenclatura

Muestra	Distribución de tamaño	Medio Lixivante
M1	100% -10# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺
M2	100% -10# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺ ; 80 [g L ⁻¹] Cl ⁻
M3	100% -10# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺ ; 80 [g L ⁻¹] Cl ⁻ ; 3 [g L ⁻¹] Cu ²⁺
M4	100% -65# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺
M5	100% -65# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺ ; 80 [g L ⁻¹] Cl ⁻
M6	100% -65# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺ ; 80 [g L ⁻¹] Cl ⁻ ; 3 [g L ⁻¹] Cu ²⁺
M7	100% -150# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺
M8	100% -150# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺ ; 80 [g L ⁻¹] Cl ⁻
M9	100% -150# Ty	50[g L ⁻¹] H ₂ SO ₄ ; 5 [g L ⁻¹] Fe ³⁺ ; 80 [g L ⁻¹] Cl ⁻ ; 3 [g L ⁻¹] Cu ²⁺

8.2. Metodologías experimentales

8.2.1. Protocolo preparación de muestras para lixiviación en medio inundado

1. Tomar una muestra inicial 10 kg. (proveniente de la salida de chancado terciario), homogeneizado: MM₀ (Muestra Mineral original)
2. Cortar muestras en cortador rotatorio para obtener 10 muestras de 1 kg (MM_i)
3. Para la elaboración de cinética de molienda en molino de barra (medio seco), tomar las primeras 5 muestras y someter cada una a distintos tiempos de molienda, como se muestra a continuación:

MM ₁ →	1min.
MM ₂ →	2min.
MM ₃ →	4min.
MM ₄ →	8min.
MM ₅ →	16min.

Determinar los tres tiempos de molienda (t₁, t₂, t₃) para cuando la muestra cumpla 100% -10#, 100% -65# y 100%-150#, realizando un ajuste lineal de acuerdo a los datos obtenidos.

4. Cortar MM₆ en cortador rotatorio para obtener 10 muestras (m_i) de 100 g
5. Moler MM₇ a t₁ y luego cortar en cortador rotatorio para obtener 10 muestras (m_i) de 100 g

6. Moler MM_8 a t_2 y luego cortar en cortador rotatorio para obtener 10 muestras (m_i) de 100 g
7. Moler MM_9 a t_3 y luego cortar en cortador rotatorio para obtener 10 muestras (m_i) de 100 g
8. Guardar MM_{10} como contramuestra.

La Ilustración 26 muestra un esquema de cómo se separan las muestras y los procesos a los que debe ser sometida cada porción para lograr las muestras que se usan en los ensayos.

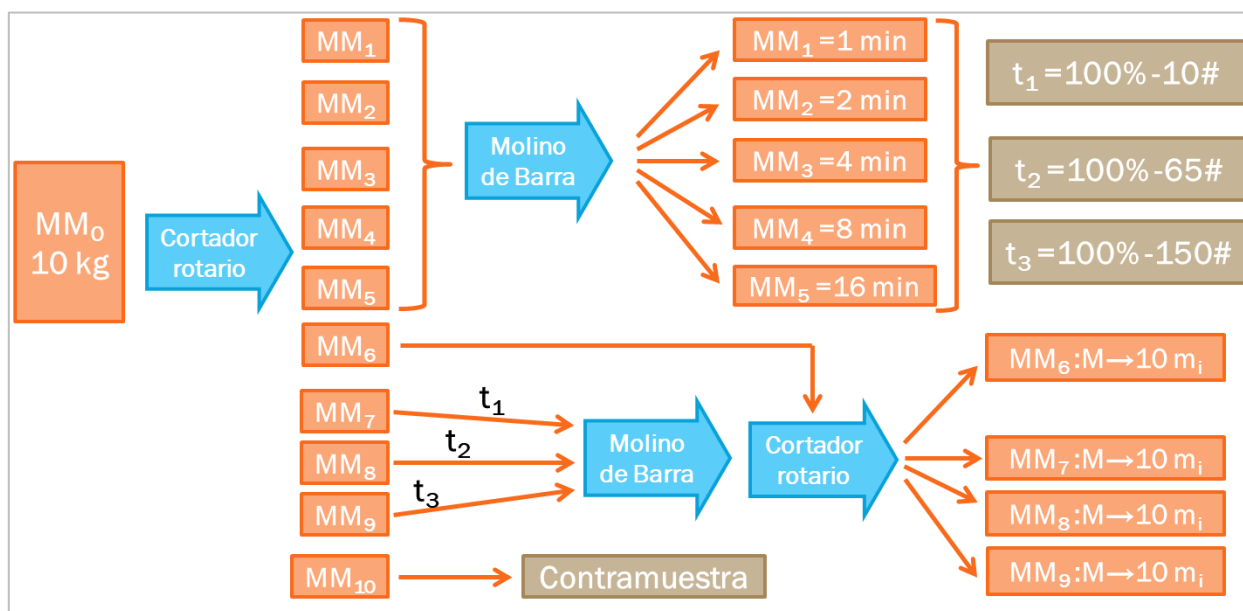


Ilustración 26: Esquema representativo del proceso de preparación de muestras para pruebas de lixiviación.

8.2.2. Protocolo preparación de soluciones lixiviantes

Preparar 3 litros de solución de ácido sulfúrico a una concentración de $50 \text{ [g L}^{-1}\text{]}$ (con que se lleva a cabo la prueba). El ácido a utilizar es de una pureza del 96% y una densidad de $1840 \text{ [g L}^{-1}\text{]}$. Se calcula la cantidad de ácido sulfúrico concentrada a diluir:

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{50 \left[\frac{\text{g}}{\text{L}} \right] * 3[\text{L}]}{1840 \left[\frac{\text{g}}{\text{L}} \right] * 0,96} = 0,0849 \text{ [l] de ácido}$$

Siempre colocar primero una cantidad de agua destilada y luego, añadir el ácido sulfúrico. Aforar con agua destilada para alcanzar el volumen final.

Agregar a la solución sulfato férrico $Fe_2(SO_4)_3$. Para obtener una concentración de 6 [g L⁻¹] de Fe^{3+} . La cantidad de sulfato férrico a agregar se calcula:

$$PM Fe_2(SO_4)_3 = 399,88 [g mol^{-1}]$$

$$PM Fe^{3+} = 55,847 [g mol^{-1}]$$

$$\frac{6 \left[\frac{g Fe^{3+}}{l} \right]}{55,847 \left[\frac{g}{mol} \right]} = 0,107M de Fe^{3+}$$

Por cada mol de $Fe_2(SO_4)_3$, se tienen dos moles de Fe^{3+} , entonces:

$$\frac{x \left[\frac{g Fe_2(SO_4)_3}{l} \right]}{399,88 \left[\frac{g}{mol} \right]} * 2 = 0,107M de Fe_2(SO_4)_3$$

$$x = 21,48 \left[\frac{g Fe_2(SO_4)_3}{l} \right]$$

Para 3 litros se requiere:

$$21,48 \left[\frac{g Fe_2(SO_4)_3}{l} \right] * 3 [l] = 64,44 g de Fe_2(SO_4)_3$$

Colocar la solución ácida en un vaso de precipitado de 500 ml, sobre un agitador magnético. Añadir el sulfato férrico y agitar, aforar con la solución y agitar. Dividir la solución en tres partes, cada una de un litro (L1, L2, L3). Dejar L1 sin añadir más reactivos.

1. Agregar a L2 y L3 el siguiente reactivo: cloruro de sodio.
2. Agregar a L3, 3[gL⁻¹] de sulfato de cobre.

8.2.3. Protocolo para medir consumo de ácido (Titulación ácido-base)

1. Tomar una muestra de 2 mL de la solución a titular con una pipeta total, previamente ambientada.
2. Depositar la alícuota en un matraz. Agregar agua desionizada hasta completar de 200 mL. Agitar la solución para homogeneizar. Dividir la muestra en dos vasos (100 mL c/u).
3. A cada vaso, agregar 1 mL de indicador. El indicador a utilizar es Anaranjado de Metilo, que da un viraje de color entre pH 3,8 y 4,4. De esta forma, la solución pasa de un color rojo a amarillo.

4. Para titular, se utiliza una solución de NaOH 0,1 N preparada con agua desionizada. Esta solución se adiciona con una bureta graduada en centésimas de mililitros, hasta alcanzar el color amarillo.
5. Se debe contabilizar el consumo total de NaOH.
6. Para determinar la cantidad de ácido de la muestra, se tiene la siguiente expresión:

$$\left[\frac{g}{l}\right]_{\text{solución}} = \frac{[ml]_{\text{de NaOH}} \times 49 \text{ (Peso eq. del \acute{a}c. sulf.)} \times \text{Normalidad de NaOH}}{1[ml]_{\text{(volumen de alicuota por vaso)}}$$

8.2.4. Información adicional del análisis mineralógico QEMSCAN-PMA

Las condiciones generales de operación del equipo fueron las siguientes:

- QEMSCAN : QemScan EXpress
- Platform : iDiscover and iMeasure 5.3.2
- SIP : SOMIN 20kV v1.1
- Point spacing utilized : 5.0 μm
- Measurement mode : PMA (Particle mineralogical analysis)
- Measurement time : 1 hora (prom. por análisis)
- Acceleration Voltage : 20kV
- BSE calibración mode : 3 puntos, Quartz(44), Cu(130), Au(232)
- Field Size : 1000 μm (262X de magnificación)

Agrupamiento mineral:

La data de QemScan® es clasificada usando una lista mineral muy detallada basada solo en la identificación química. Típicamente, esta data podría contener más de 500 entradas, resultando muy extensa para ser directamente interpretada. Con el uso del software iDiscover 5.3.2., se puede obtener una simplificación de esta lista. Esta simplificación se llama lista secundaria, la cual está en un formato más amigable y manejable. La Lista Secundaria utilizada para este proyecto se detalla a continuación:

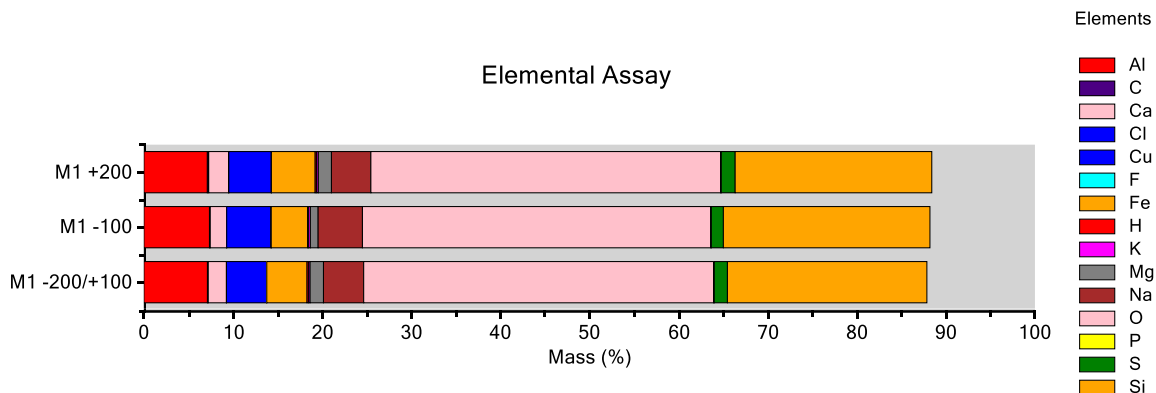
- Calcopirita
- Bornita, incluyendo las fases Bornita-Calcopirita, Bornita-Moscovita y BornitaAlbita
- Calcosina, incluyendo Calcosina/Digenita y la fase Calcosina-Albita
- Covelina
- Crisocola
- Atacamita

- Digenita
- Otros Sulfuros, que incluye Galena, Galena-Esfalerita, Pirita, Pirita-Esfalerita, Pirita-KFeldespatos, Pirita-Moscovita, Pirita-Cuarzo, Pirita-Calcita, Anhidrita, Yeso.
- Albita, incluyendo Albita-Calcopirita, Albita-Moscovita, Albita-Anhidrita, Albita-Apatita, Albita-Biotita, Albita-Calcita, Albita-Clinocloro, Albita-KFeldespatos Albita-Cuarzo, Albita-FeOx, Albita-Calcosina.
- Cuarzo, incluyendo Cuarzo-Ankerita, Cuarzo-Apatita, Cuarzo-Clorita, Cuarzo-Calcita, Cuarzo-Moscovita, Cuarzo-Albita, Cuarzo-FeOx.
- Otros Silicatos, incluyendo KFeldespatos, KFeldespatos-Clorita, KFeldespatos, FeOxido, Anortoclasa, Oligoclasa, Andesita, Labradorita, Bytownita, Moscovita, Moscovita-Cuarzo, Clinocloro-Mg, Clinocloro, Clorita, Clorita-Cuarzo, Clorita, Calcita, Chamosita, Prehnite, Titanita, Epidota-Al, Augita, Diópsido, Diópsido Hedenbergita, Jadeita, Ortopiroxeno, Ferrosilita, Olivino, Fayalita, Almandita, Andradita, Illita, Minesotaita, Talco, Turmalina, Zeolita-Ca.
- Amphibole, incluyendo Actinolita, Actinolita-Tremolita, Hornblenda.
- Magnetita
- Hematita
- Goethita
- Carbonatos, incluyendo Calcita, Calcita-Mn, Dolomita, Dolomita-Mn, DolomitaFe, Ankerita, Siderita.
- Apatita
- FeOxido, incluyendo Fe-TiOxido, FeOxido-Calcopirita, FeOx-Calcita, FeOxCuarzo, FeOxido-KFeldespatos, FeOx-Albita.
- Otras gangas: Incluye todas las fases no incluidas anteriormente y/o que ocurren en concentraciones trazas.

8.3. Resultados experimentales

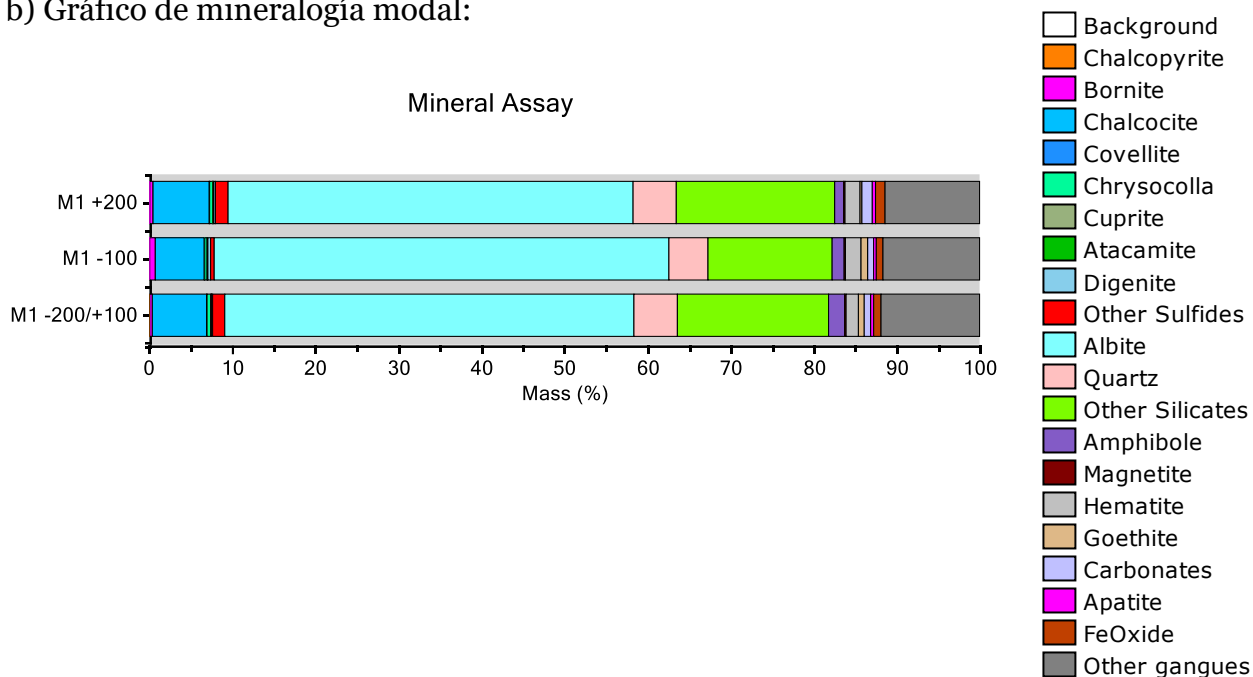
8.3.1. Análisis mineralógico QEMSCAN PMA

a) Gráfico de análisis elemental:

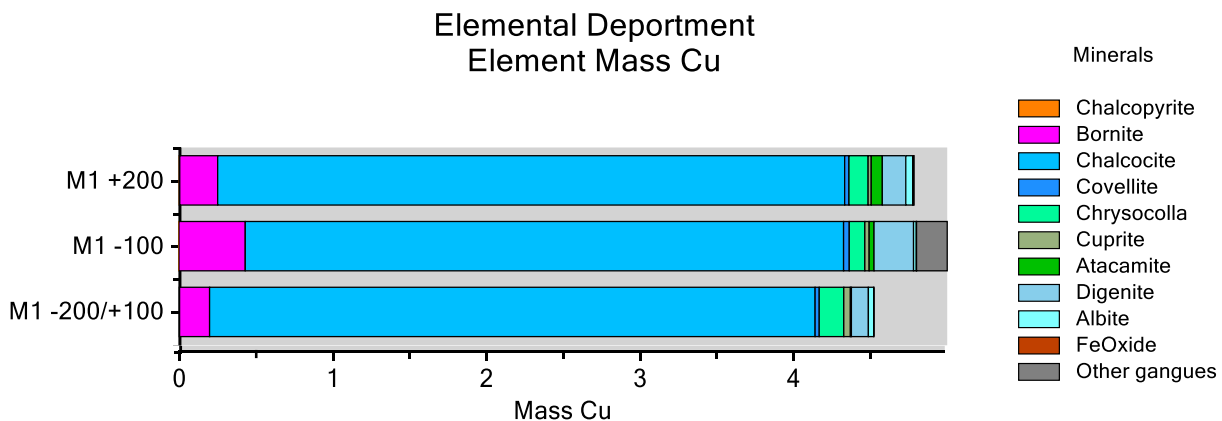


Elementos	% Masa		
	M1 +200	M1 -100	M1 -200/+100
Al	7,12	7,36	7,13
C	0,15	0,08	0,09
Ca	2,24	1,84	2,04
Cl	0,02	0,01	0,00
Cu	4,77	4,98	4,51
F	0,02	0,02	0,02
Fe	4,91	4,09	4,52
H	0,17	0,10	0,17
K	0,18	0,20	0,17
Mg	1,47	0,87	1,50
Na	4,42	4,97	4,51
O	39,25	39,10	39,28
P	0,07	0,06	0,07
S	1,56	1,35	1,48
Si	22,06	23,18	22,38

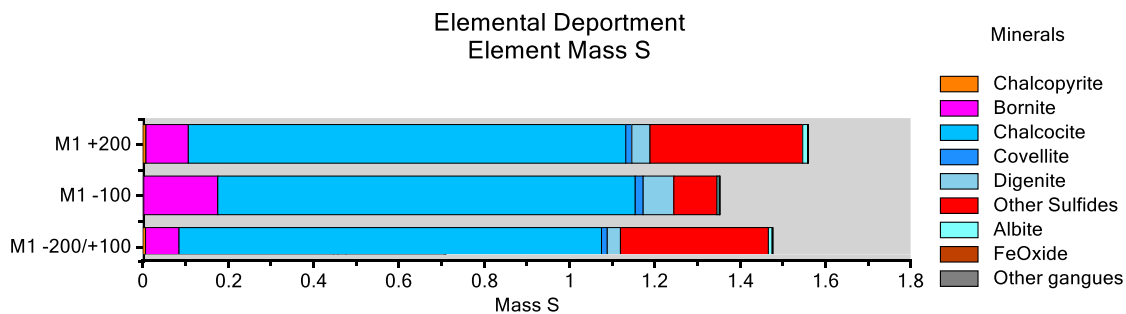
b) Gráfico de mineralogía modal:



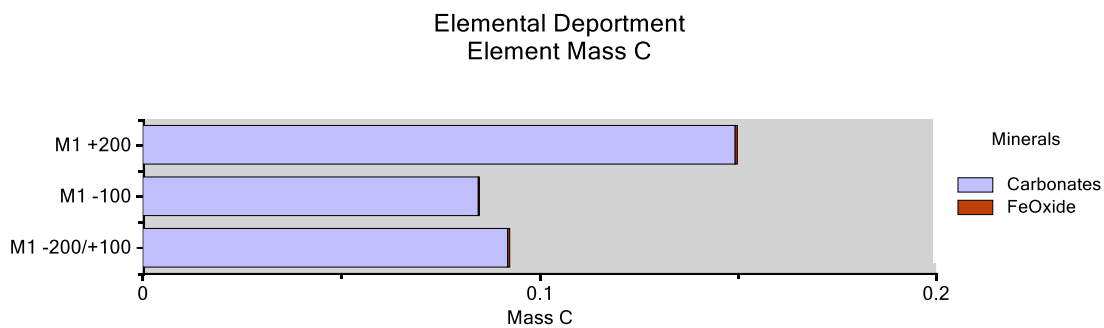
c) Gráfico de distribución de las especies de cobre



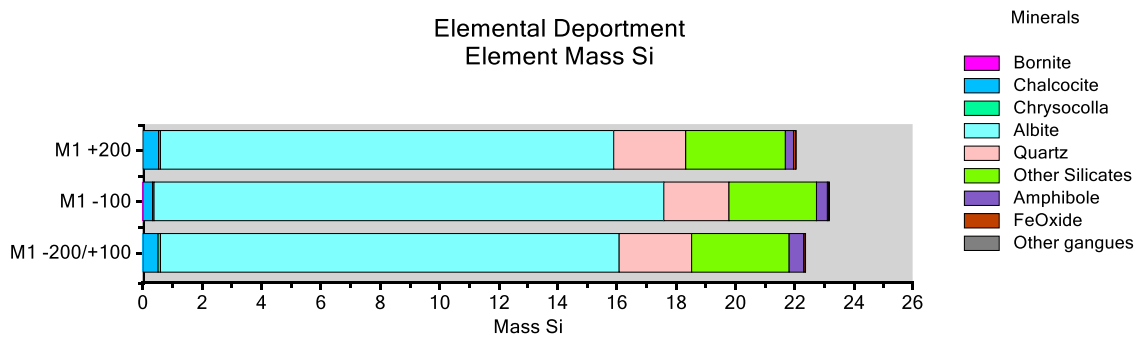
d) Gráfico de distribución de las especies de azufre



e) Gráfico de distribución de las especies de carbono



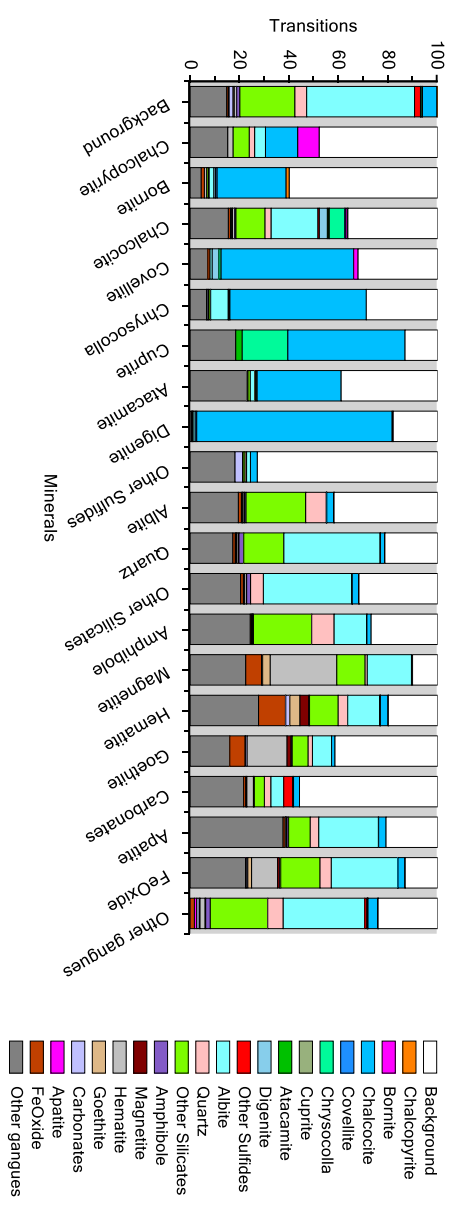
f) Gráfico de distribución de las especies de silicio



M1 + 200

Transitions		Minerals M1+200																			
Minerals	Background	Chalcopyrite	Bornite	Chalcoite	Covellite	Chrysocolla	Cuprite	Atacamite	Digenite	Other Sulfides	Albite	Quartz	Other Silicates	Amphibole	Magnetite	Hematite	Goethite	Carbonates	Apatite	FeOxide	Other gangues
Background	0.00	47.83	59.94	36.27	32.14	28.81	13.16	38.99	17.96	72.85	41.85	21.31	31.77	26.86	10.13	19.89	41.47	53.81	20.84	13.08	24.04
Chalcopyrite	0.03	0.00	1.28	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Bornite	0.25	8.70	0.00	0.73	1.79	0.00	0.00	0.00	0.41	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.11	0.03
Chalcoite	5.84	13.04	27.88	0.00	53.57	55.11	47.37	33.94	78.98	2.78	2.92	1.79	2.70	1.70	0.44	3.10	1.38	2.41	3.00	2.83	4.04
Covellite	0.05	0.00	0.64	0.50	0.00	0.07	0.00	0.00	0.61	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.02
Chrysocolla	0.52	0.00	0.00	6.23	0.89	0.00	18.42	0.46	0.00	0.00	0.12	0.01	0.02	0.00	0.00	0.09	0.00	0.33	0.09	0.06	0.20
Cuprite	0.01	0.00	0.00	0.15	0.00	0.52	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Atacamite	0.11	0.00	0.00	0.62	0.00	0.07	2.63	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11
Digenite	0.12	0.00	0.64	3.24	2.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01
Other Sulfides	2.40	0.00	0.00	0.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.09	0.04	0.03	0.00	0.06	0.00	3.64	0.00	0.00	0.97
Albite	43.59	4.35	1.92	18.90	0.89	7.11	0.00	1.83	0.82	1.56	0.00	38.92	35.85	13.23	17.84	13.05	7.72	5.15	24.10	26.81	32.95
Quartz	4.75	2.17	0.32	2.48	0.00	0.07	0.00	0.00	0.20	0.61	8.34	0.00	5.17	9.06	0.88	3.83	1.73	2.65	3.43	4.56	6.26
Other Silicates	22.24	6.52	0.64	11.76	0.00	0.59	0.00	0.92	0.20	0.78	24.10	16.22	0.00	23.54	11.45	11.59	6.45	4.06	8.75	15.88	23.20
Amphibole	1.27	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.60	1.93	1.60	0.00	0.00	0.29	0.46	0.33	0.69	0.45	1.87
Magnetite	0.06	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.02	0.10	0.00	0.00	3.57	1.61	0.05	0.09	0.82	0.22
Hematite	0.92	2.17	0.96	0.89	0.00	0.22	0.00	0.46	0.00	0.08	0.58	0.79	0.76	0.28	26.87	0.00	16.13	2.65	0.43	10.50	2.07
Goethite	0.48	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.09	0.11	0.11	3.08	4.10	0.00	0.28	0.09	1.53	0.30
Carbonates	1.59	0.00	0.00	0.43	0.00	0.52	0.00	0.00	0.00	3.15	0.14	0.34	0.17	0.20	0.22	1.64	0.69	0.00	0.09	0.59	1.00
Apatite	0.33	0.00	0.00	0.29	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.36	0.24	0.20	0.23	0.22	0.15	0.12	0.05	0.00	0.28	0.96
FeOxide	0.62	0.00	1.28	0.84	0.89	0.15	0.00	0.00	0.20	0.00	1.22	0.97	1.08	0.45	6.39	10.85	6.22	0.99	0.86	0.00	1.73
Other gangues	14.81	15.22	4.49	15.45	7.14	6.67	18.42	22.94	0.61	18.14	19.49	17.27	20.42	24.30	22.47	27.65	16.01	21.60	37.56	22.42	0.00

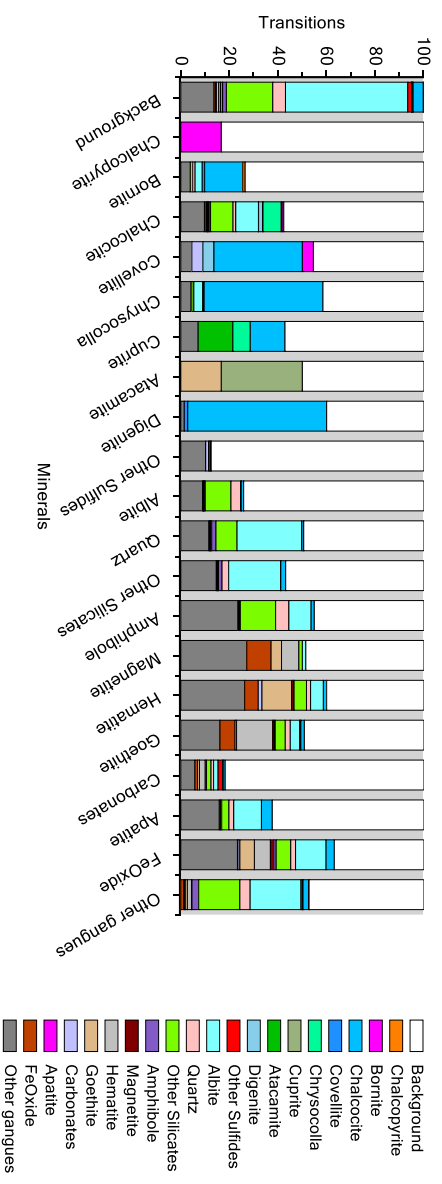
Mineral Association



M1 -200/+100

Transitions		Minerals M1 -200/+100																			
Minerals	Background/Chalcopyrite	Bornite	Chalcoite	Covellite	Chrysocolla	Cuprite	Atacamite	Digenite	Other Sulfides	Albite	Quartz	Other Silicates	Amphibole	Magnetite	Hematite	Goethite	Carbonates	Apatite	FeOxide	Other gangues	
Background	0.00	83.33	73.53	57.64	45.45	41.53	57.14	50.00	40.00	87.50	74.14	49.43	56.86	45.10	48.57	40.00	49.17	81.75	62.38	36.85	47.24
Chalcopyrite	0.02	0.00	0.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Bornite	0.24	16.67	0.00	0.69	4.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
Chalcoite	4.18	0.00	15.69	0.00	36.36	48.87	14.29	0.00	57.14	0.17	1.00	0.77	2.00	1.29	0.00	1.36	1.45	0.79	4.46	3.39	2.43
Covellite	0.03	0.00	0.98	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	1.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00	0.01
Chrysocolla	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.14	0.00	0.17	0.06	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.16
Cuprite	0.03	0.00	0.00	0.09	0.00	0.28	0.00	33.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Atacamite	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	14.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00
Digenite	0.09	0.00	0.00	1.74	4.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Other Sulfides	1.58	0.00	0.00	0.04	0.00	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.64
Albite	50.32	0.00	2.94	9.33	0.00	3.67	0.00	0.00	0.00	0.52	0.00	26.62	21.41	9.15	1.43	5.25	3.93	1.85	11.39	12.55	20.92
Quartz	5.22	0.00	0.98	1.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.14	0.00	0.00	2.73	5.45	0.00	1.69	2.07	1.06	1.98	1.99	4.23
Other Silicates	19.08	0.00	0.98	9.24	0.00	0.85	0.00	0.00	0.17	10.59	8.67	0.00	14.51	1.43	5.08	4.13	1.85	2.97	5.98	16.94	2.76
Amphibole	1.53	0.00	0.00	0.61	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.46	1.76	1.47	0.00	0.00	0.17	0.41	0.53	0.50	0.50	1.00	0.21
Magnetite	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.85	0.00	0.62	0.00	0.00	1.39	0.21
Hematite	0.74	0.00	0.00	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.30	0.28	0.09	7.14	0.00	14.88	2.38	0.00	0.00	6.57	1.68
Goethite	0.75	0.00	0.00	0.30	0.00	0.28	0.00	16.67	0.00	0.09	0.30	0.19	0.18	4.29	12.20	0.00	0.79	0.00	0.00	5.98	0.85
Carbonates	0.97	0.00	0.00	0.13	4.55	0.00	0.00	0.00	1.22	0.03	0.12	0.07	0.18	0.00	1.53	0.62	0.00	0.00	0.80	0.24	0.35
Apatite	0.40	0.00	0.00	0.39	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.12	0.06	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.24
FeOxide	0.58	0.00	0.00	0.74	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.29	0.30	0.28	0.46	10.00	5.59	6.20	1.06	0.50	0.50	1.27	1.27
Other gangues	13.67	0.00	3.92	9.72	4.55	4.24	7.14	0.00	1.43	10.24	8.92	11.58	14.61	23.48	27.14	26.27	16.12	5.82	15.84	23.31	0.00

Mineral Association



8.3.2. Registro de toma de muestras y consumo de ácido

Registro para tomas de muestras

M1: 100% -10# ; 50 g/l H2SO4, 5 g/l Fe+3			
t [horas]	Peso[g]	NaOH [ml] 1	NaOH [ml] 2
0	962.45	4,4	4.3
0.5	954.09	3,7	3.9
1	948.51	3,5	3.6
1.5	940.71	3,5	3.5
2	933.64	3,2	3.3
4	927.47	3,1	3.1
7	921.65	3	3
24	915.63	2,5	2.5
48	910.57	2	2
72	904.78	1,9	1.8
Peso inicial mineral		101.93	g
Peso inicial total		969.55	g
Peso filtro		2.25	g
Recuperación mineral final		88.81	G

Cálculo para consumo de ácido

M1			
t	Vol NaOH	Conc. Ácido	Consumo tot [g/l]
0.05	4.35	42.63	7.37
0.5	3.8	37.24	12.76
1	3.55	34.79	15.21
1.5	3.5	34.3	15.7
2	3.25	31.85	18.15
4	3.1	30.38	19.62
7	3	29.4	20.6
24	2.5	24.5	25.5
48	2	19.6	30.4
72	1.85	18.13	31.87

M2: 100% -10# ; 50 g/l H2SO4, 5 g/l Fe+3, 80 g/l Cl-			
t [horas]	Peso[g]	NaOH [ml] 1	NaOH [ml] 2
0	995.5	3.75	3.7
0.5	988.42	3.5	3.5
1	981.36	3.3	3.25
1.5	975.42	3.2	3.1
2	969.37	2.9	3
4	962.18	2.55	2.75
7	955.29	2.5	2.55
24	949.23	1.8	1.8
48	945.07	1.5	1.6
72	940.89	1.5	1.4
Peso inicial mineral		96.46	g
Peso inicial total		1001.1	g
Peso filtro		2.25	g
Recuperación mineral final		88.42	g

M2			
t	Vol NaOH	Conc. Ácido	Consumo tot [g/l]
0	3.725	36.505	13.495
0.5	3.5	34.3	15.7
1	3.275	32.095	17.905
1.5	3.15	30.87	19.13
2	2.95	28.91	21.09
4	2.65	25.97	24.03
7	2.525	24.745	25.255
24	1.8	17.64	32.36
48	1.55	15.19	34.81
72	1.45	14.21	35.79

Registro para tomas de muestras

M3:100%-10# ; 50g/l H2SO4,5g/l Fe+3,80g/l Cl-,3g/l Cu+2			
t [horas]	Peso[g]	NaOH [ml] 1	NaOH [ml] 2
0	995.38	3.7	3.8
0.5	991.29	3.3	3.5
1	985.03	3.2	3.4
1.5	979.09	3	3
2	972.95	2.8	2.9
4	966.83	2.75	2.6
7	960.73	2.3	2.4
24	953.87	2.1	2.25
48	947.54	1.75	1.8
72	940.83	1.5	1.6
Peso inicial mineral		100.29	g
Peso inicial total		1001.26	g
Peso filtro		2.26	g
Recuperación mineral final		93.53	g

Cálculo para consumo de ácido

M3			
t	Vol NaOH	Conc. Ácido	Consumo tot [g/l]
0	3.75	36.75	13.25
0.5	3.4	33.32	16.68
1	3.3	32.34	17.66
1.5	3	29.4	20.6
2	2.85	27.93	22.07
4	2.675	26.215	23.785
7	2.35	23.03	26.97
24	2.175	21.315	28.685
48	1.775	17.395	32.605
72	1.55	15.19	34.81

M4: 100%-65# ; 50g/l H2SO4,5g/l Fe+3			
t [horas]	Peso[g]	NaOH [ml] 1	NaOH [ml] 2
0	955.04	3.25	3.3
0.5	949.92	3	3.15
1	943.96	2.8	2.9
1.5	938.72	2.7	2.8
2	932.65	2.5	2.7
4	926.89	2.4	2.4
7	920.73	2.3	2.4
24	914.07	2	2.05
48	909.83	1.75	1.8
72	904.65	1.5	1.5
Peso inicial mineral		103.52	g
Peso inicial total		960.72	g
Peso filtro		2.39	g
Recuperación mineral final		91.29	g

M4			
t	Vol NaOH	Conc. Ácido	Consumo tot [g/l]
0	3.275	32.095	17.905
0.5	3.075	30.135	19.865
1	2.85	27.93	22.07
1.5	2.75	26.95	23.05
2	2.6	25.48	24.52
4	2.4	23.52	26.48
7	2.35	23.03	26.97
24	2.025	19.845	30.155
48	1.775	17.395	32.605
72	1.5	14.7	35.3

M1: 100% -10# ; 50 g/l H2SO4, 5 g/l Fe+3			
t [horas]	Peso[g]	NaOH [ml] 1	NaOH [ml] 2
0	962.45	4.4	4.3
0.5	954.09	3.7	3.9
1	948.51	3.5	3.6
1.5	940.71	3.5	3.5
2	933.64	3.2	3.3
4	927.47	3.1	3.1
7	921.65	3	3
24	915.63	2.5	2.5
48	910.57	2	2
72	904.78	1.9	1.8
Peso inicial mineral		101.93	g
Peso inicial total		969.55	g
Peso filtro		2.25	g
Recuperación mineral final		88.81	g

Registro para tomas de muestras

Cálculo para consumo de ácido

M5: 100%-65# ; 50g/l H2SO4,5g/l Fe+3, 80g/l Cl-			
t [horas]	Peso[g]	NaOH [ml] 1	NaOH [ml] 2
0	980.45	3.6	3.5
0.5	975.07	3.25	3.3
1	969.4	2.75	2.9
1.5	963.77	2.6	2.6
2	957.91	2.5	2.5
4	951.78	2.25	2.2
7	945.26	2.2	2
24	939.56	1.75	1.75
48	933.78	1.25	1.25
72	927.52	1	1.05
Peso inicial mineral		99.18	g
Peso inicial total		986.98	g
Peso filtro		2.26	g
Recuperación mineral final		90.21	g

M5			
t	Vol NaOH	Conc. Ácido	Consumo tot [g/l]
0	3.55	34.79	15.21
0.5	3.275	32.095	17.905
1	2.825	27.685	22.315
1.5	2.6	25.48	24.52
2	2.5	24.5	25.5
4	2.225	21.805	28.195
7	2.1	20.58	29.42
24	1.75	17.15	32.85
48	1.25	12.25	37.75
72	1.025	10.045	39.955

M6: 100%-65# ; 50g/l H2SO4,5g/l Fe+3, 80g/l Cl-,3g/l Cu+2			
t [horas]	Peso[g]	NaOH [ml] 1	NaOH [ml] 2
0	1005.59	3.15	3
0.5	999.09	2.8	2.75

M6			
t	Vol NaOH	Conc. Ácido	Consumo tot [g/l]
0	3.075	30.135	19.865
0.5	2.775	27.195	22.805
1	2.65	25.97	24.03
1.5	2.5	24.5	25.5
2	2.45	24.01	25.99
4	2.3	22.54	27.46
7	2.25	22.05	27.95
24	1.9	18.62	31.38
48	1.5	14.7	35.3
72	1.225	12.025	37.025

1	992.87	2.6	2.7
1.5	985.93	2.5	2.5
2	976.58	2.5	2.4
4	970.63	2.2	2.4
7	964.01	2.3	2.2
24	958.7	1.9	1.9
48	952.63	1.5	1.5
72	946.84	1.35	1.3
Peso inicial mineral		100.17	g
Peso inicial total		1011.52	g
Peso filtro		2.25	g
Recuperación mineral final		91.63	g

Registro para tomas de muestras

M7: 100% -150# ; 50 g/l H ₂ SO ₄ , 5 g/l Fe ³⁺			
t [horas]	Peso[g]	NaOH [ml] 1	NaOH [ml] 2
0	972.52	3.5	3.65
0.5	967.42	3	3.05
1	961.61	2.9	2.95
1.5	955.79	2.8	2.9
2	949.29	2.65	2.5
4	943.27	2.4	2.25
7	936.48	2	2
24	929.95	1.75	1.7
48	923.04	1.5	1.5
72	917.1	1.3	1.3
Peso inicial mineral		99.01	g
Peso inicial total		977.03	g
Peso filtro		2.27	g
Recuperación mineral final		90.03	g

Cálculo para consumo de ácido

M7			
t	Vol NaOH	Conc. Ácido	Consumo tot [g/l]
0	3.575	35.035	14.965
0.5	3.025	29.645	20.355
1	2.925	28.665	21.335
1.5	2.85	27.93	22.07
2	2.575	25.235	24.765
4	2.325	22.785	27.215
7	2	19.6	30.4
24	1.725	16.905	33.095
48	1.5	14.7	35.3
72	1.3	12.74	37.26

M8: 100% -150# ; 50 g/l H ₂ SO ₄ , 5 g/l Fe ³⁺ , 80 g/l Cl-			
t [horas]	Peso[g]	NaOH [ml] 1	NaOH [ml] 2
0	1014.38	3	3.15

M8			
t	Vol NaOH	Conc. Ácido	Consumo tot [g/l]
0	3.075	30.135	19.865
0.5	2.85	27.93	22.07
1	2.57	25.186	24.814
1.5	2.32	22.736	27.264
2	2.1	20.58	29.42
4	1.7	16.66	33.34
7	1.5	14.7	35.3
24	1.3	12.74	37.26
48	1.1	10.78	39.22

0.5	1007.87	2.9	2.8
1	1001.39	2.6	2.55
1.5	994.41	2.3	2.35
2	987.75	2.05	2.15
4	971.19	1.6	1.8
7	966.01	1.4	1.6
24	959.03	1.2	1.4
48	952.01	1.05	1.15
72	945.53	0.9	0.9
Peso inicial mineral		101.53	g
Peso inicial total		1020.28	g
Peso filtro		2.26	g
Recuperación mineral final		92.54	g

Registro para tomas de muestras

M9:100%-150# ; 50g/l H₂SO₄,5g/l Fe⁺³,80g/l Cl⁻,3g/l Cu⁺²

t [horas]	Peso[g]	NaOH [ml] 1	NaOH [ml] 2
0	1005.73	3.3	3.1
0.5	999.97	2.7	2.65
1	993.76	2.25	2.15
1.5	987.23	2.05	2.15
2	981.29	2	2
4	974.28	1.75	1.8
7	967.9	1.5	1.45
24	961.53	1.15	1.2
48	955.57	1	1.05
72	949.23	0.8	1
Peso inicial mineral		101.33	g
Peso inicial total		1009.87	g
Peso filtro		2.26	g
Recuperación mineral final		91.22	g

Cálculo para consumo de ácido

M9			
t	Vol NaOH	Conc. Ácido	Consumo tot [g/l]
0	3.2	31.36	18.64
0.5	2.7	26.46	23.54
1	2.2	21.56	28.44
1.5	2.1	20.58	29.42
2	2	19.6	30.4
4	1.8	17.64	32.36
7	1.5	14.7	35.3
24	1.2	11.76	38.24
48	1	9.8	40.2
72	0.9	8.82	41.18

8.3.3. Análisis de solución final

A continuación se adjuntan las tablas con los resultados de los análisis químicos corregidos según la variación de volumen.

M1					
Tiempo [h]	Cu [mg/l]	Fetot [mg/l]	Fe+2 [mg/l]	Fe+3 [mg/l]	Cloruro [g/l]
0.05	225	6425	5000	1425	2.5
0.5	2350	5725	2500	3225	0
1	2850	6325	2500	3825	0
1.5	2825	5750	2500	3250	0
2	2950	5900	2500	3400	0
4	3375	6175	5000	1175	0
7	3525	6250	5000	1250	0
24	3950	6900	5000	1900	0
48	4400	8000	5000	3000	0
72	4575	8575	7500	1075	0

M2					
Tiempo [h]	Cu [mg/l]	Fetot [mg/l]	Fe+2 [mg/l]	Fe+3 [mg/l]	Cloruro [g/l]
0.05	450	6350	2500	3850	85
0.5	2775	5950	2500	3450	82.5
1	3075	6350	2500	3850	82.5
1.5	3150	6150	2500	3650	82.5
2	3350	6000	2500	3500	82.5
4	3525	6125	2500	3625	82.5
7	4125	7150	2500	4650	87.5
24	4850	7575	2500	5075	82.5
48	4975	8350	2500	5850	82.5
72	5050	8575	5000	3575	80

M3					
Tiempo [h]	Cu [mg/l]	Fetot [mg/l]	Fe+2 [mg/l]	Fe+3 [mg/l]	Cloruro [g/l]
0.05	3300	6000	2500	3500	82.5
0.5	5600	6100	2500	3600	82.5
1	6075	6075	2500	3575	82.5
1.5	6225	6275	2500	3775	82.5
2	6275	6150	2500	3650	82.5
4	6550	6450	2500	3950	80
7	6925	6700	5000	1700	82.5
24	7725	7725	5000	2725	82.5
48	7975	8300	5000	3300	80
72	8025	8900	5000	3900	80

M4					
Tiempo [h]	Cu [mg/l]	Fetot [mg/l]	Fe+2 [mg/l]	Fe+3 [mg/l]	Cloruro [g/l]
0.05	750	7125	2500	4625	0
0.5	3000	7350	5000	2350	0
1	3225	7350	5000	2350	0
1.5	3400	7325	5000	2325	0
2	3450	6650	5000	1650	0
4	3625	6600	5000	1600	0
7	3925	7175	5000	2175	0
24	4200	7900	5000	2900	0
48	4325	8175	5000	3175	0
72	4500	8900	7500	1400	0

M5					
Tiempo [h]	Cu [mg/l]	Fetot [mg/l]	Fe+2 [mg/l]	Fe+3 [mg/l]	Cloruro [g/l]
0.05	702.75	4542.5	2900	1642.5	84.095
0.5	3452.5	4907.5	4350	557.5	78.5675
1	3795	5050	4350	700	61.9875
1.5	3920	5162.5	4350	812.5	81.33
2	3997.5	5272.5	4350	922.5	61.9875
4	4245	5437.5	4350	1087.5	73.0425
7	4300	5475	4350	1125	23.305
24	5225	6475	5802.5	672.5	68.89625
48	5830	7035	5802.5	1232.5	67.515
72	6042.5	7385	6527.5	857.5	78.5675

M6					
Tiempo [h]	Cu [mg/l]	Fetot [mg/l]	Fe+2 [mg/l]	Fe+3 [mg/l]	Cloruro [g/l]
0.05	4837.5	5200	2900	2300	81330
0.5	6570	5235	4350	885	84095
1	6780	5260	4350	910	86857.5
1.5	6825	5315	4350	965	67515
2	6875	5342.5	4350	992.5	78567.5
4	6900	5412.5	4350	1062.5	75805
7	7177.5	5437.5	4350	1087.5	75817.5
24	7340	5905	5802.5	102.5	78567.5
48	7600	6122.5	5802.5	320	61987.5
72	7962.5	6615	5802.5	812.5	78567.5

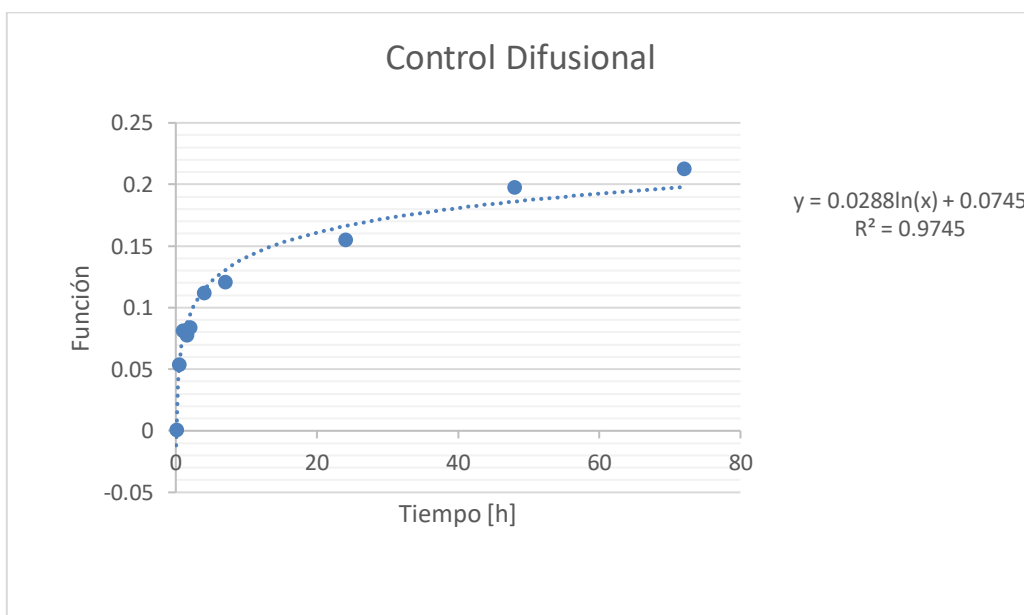
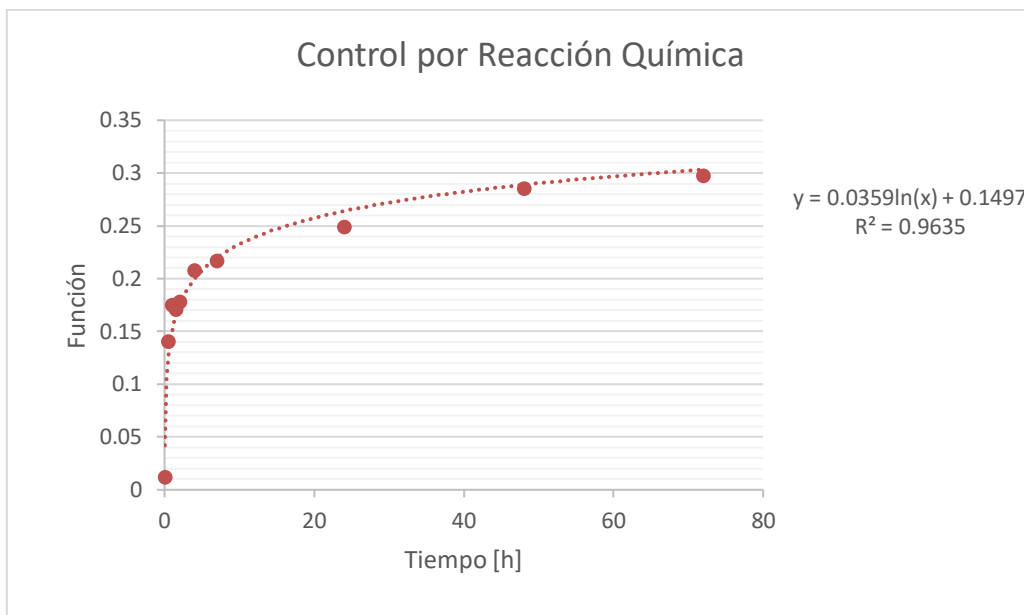
M7					
Tiempo [h]	Cu [mg/l]	Fetot [mg/l]	Fe+2 [mg/l]	Fe+3 [mg/l]	Cloruro [g/l]
0.05	924.75	4430	4350	80	3.96425
0.5	2972.5	5385	4350	1035	2.69
1	3190	5612.5	4350	1262.5	6.7275
1.5	3290	5642.5	4350	1292.5	6.7275
2	3297.5	5660	4350	1310	15.015
4	3450	5765	5802.5	-	45.41
7	3595	6020	5802.5	217.5	23.305
24	3860	7500	7252.5	247.5	23.305
48	4245	7267.5	7252.5	15	20.5425
72	4427.5	7510	7252.5	257.5	20.5425

M8					
Tiempo [h]	Cu [mg/l]	Fetot [mg/l]	Fe+2 [mg/l]	Fe+3 [mg/l]	Cloruro [g/l]
0.05	1155.75	4862.5	2900	1962.5	89620
0.5	3447.5	5967.5	5802.5	165	89620
1	3580	5717.5	5802.5	-	67515
1.5	3630	5895	5802.5	92.5	70277.5
2	3652.5	5920	5802.5	117.5	89620
4	3660	6060	5802.5	257.5	84095
7	3740	6275	5802.5	472.5	78567.5
24	4245	7357.5	7252.5	105	95147.5
48	4940	9632.5	8702.5	930	86857.5
72	5045	8485	7252.5	1232.5	89620

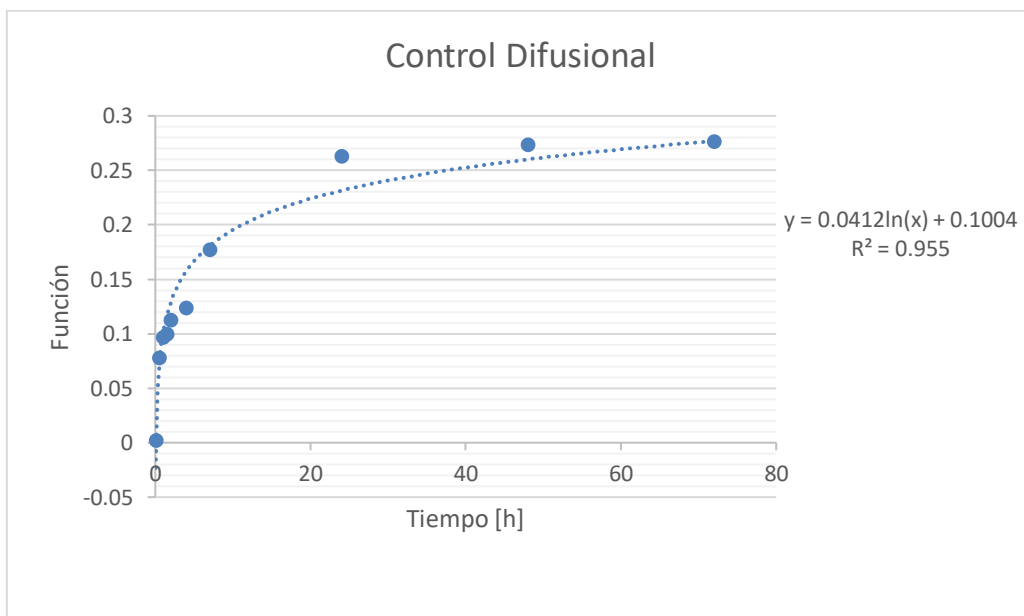
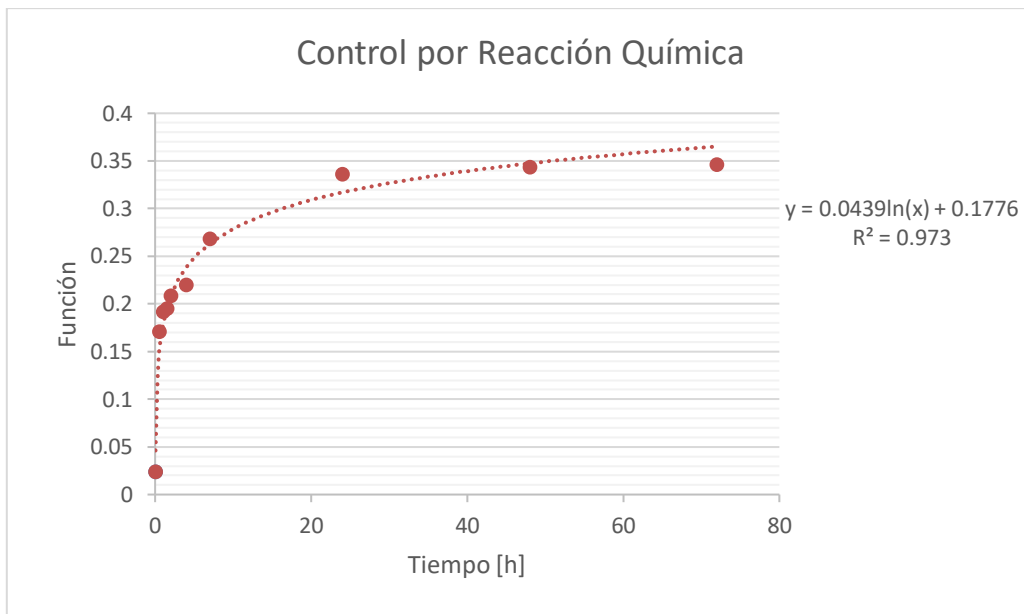
M9					
Tiempo [h]	Cu [mg/l]	Fetot [mg/l]	Fe+2 [mg/l]	Fe+3 [mg/l]	Cloruro [g/l]
0.05	4067.5	4542.5	2900	1642.5	84095
0.5	7347.5	5205	4350	855	95147.5
1	7567.5	5237.5	4350	887.5	95147.5
1.5	7825	5342.5	4350	992.5	81330
2	8277.5	5520	4350	1170	78567.5
4	8330	5697.5	5802.5	-	70277.5
7	8402.5	6060	5802.5	257.5	67515
24	8420	6902.5	4350	2552.5	70277.5
48	8567.5	7280	7252.5	27.5	78567.5
72	8757.5	7395	7252.5	142.5	84095

8.3.4. Ajuste de curvas de extracción de cobre (Modelo de núcleo sin reaccionar)

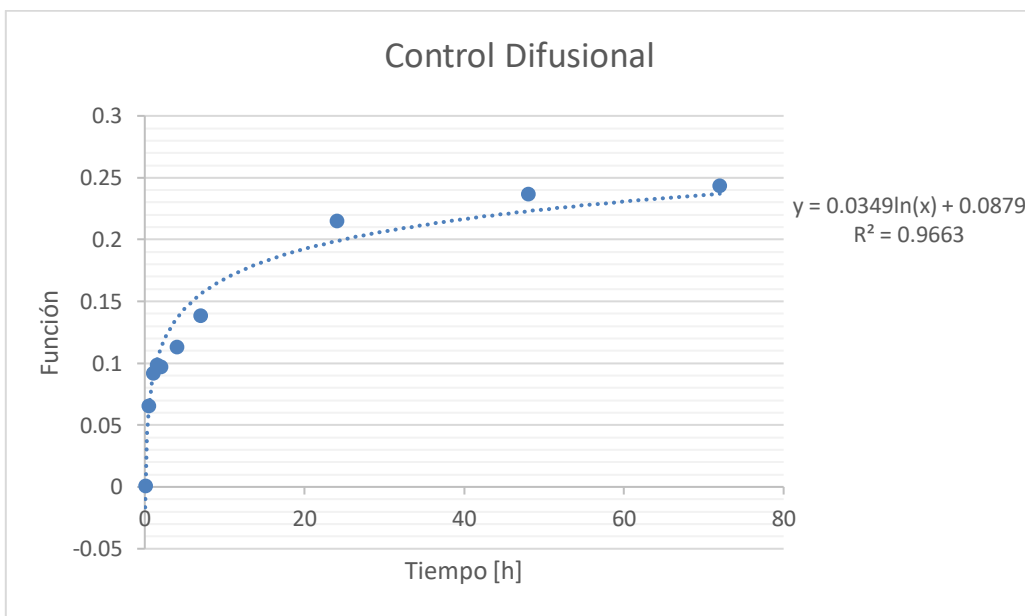
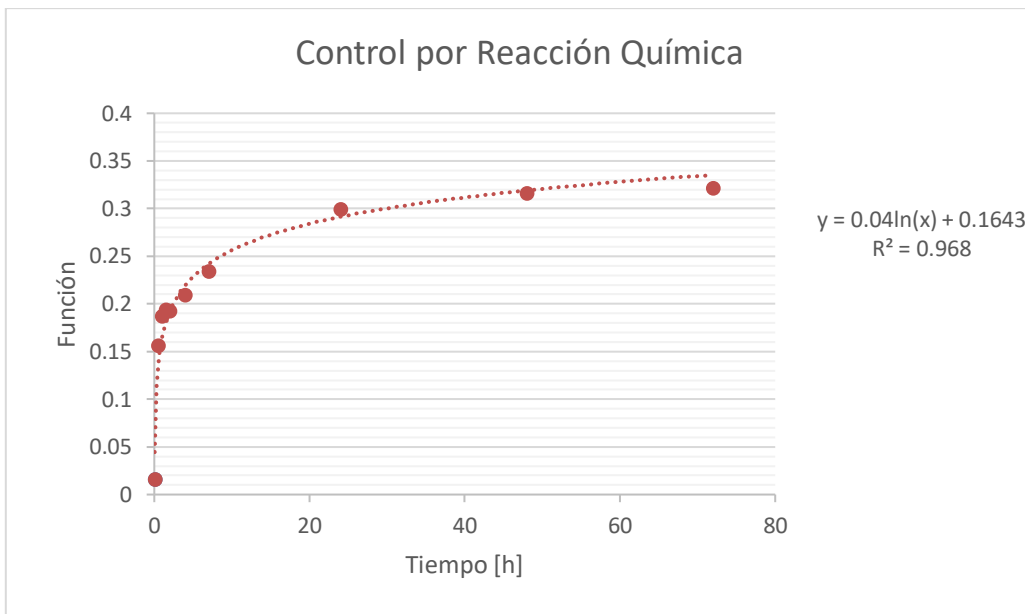
Ajustes para M1:



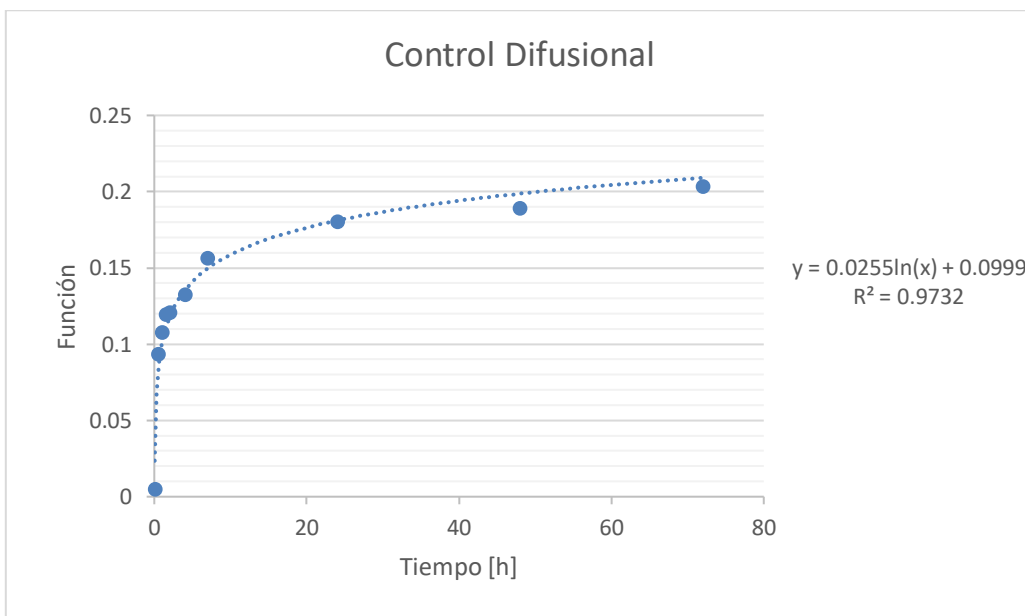
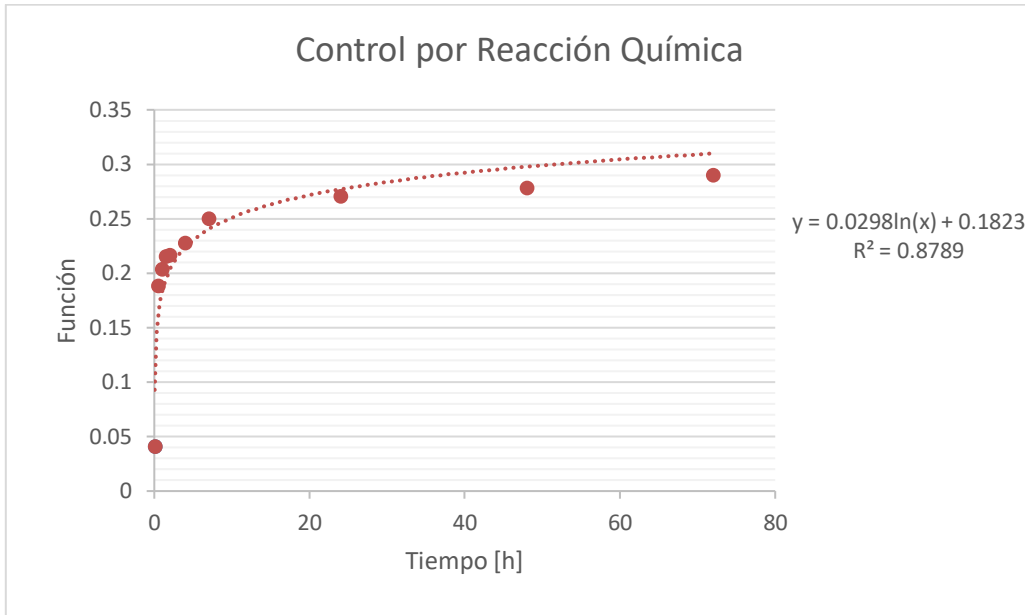
Ajustes para M2:



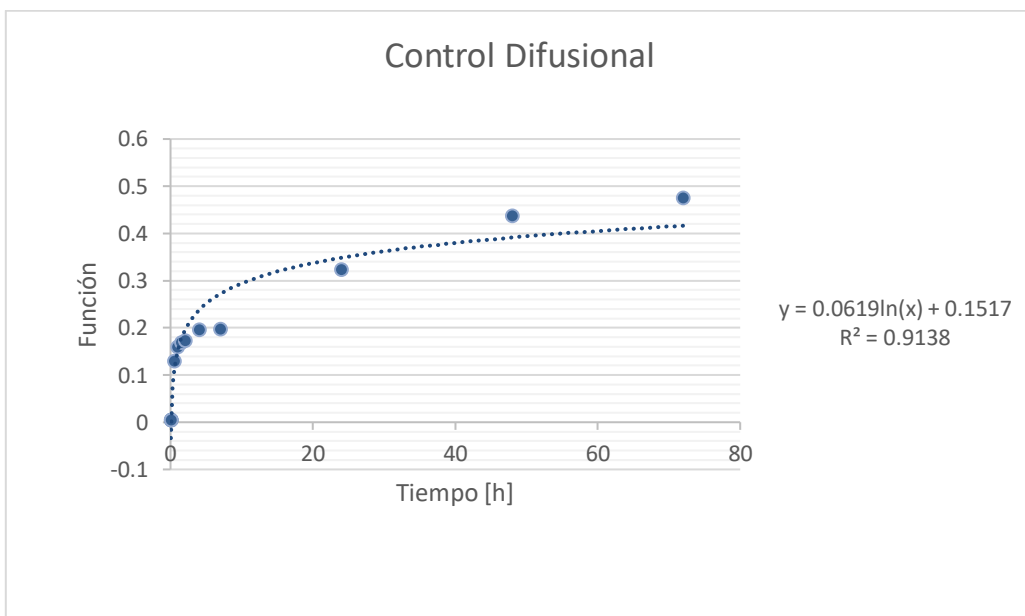
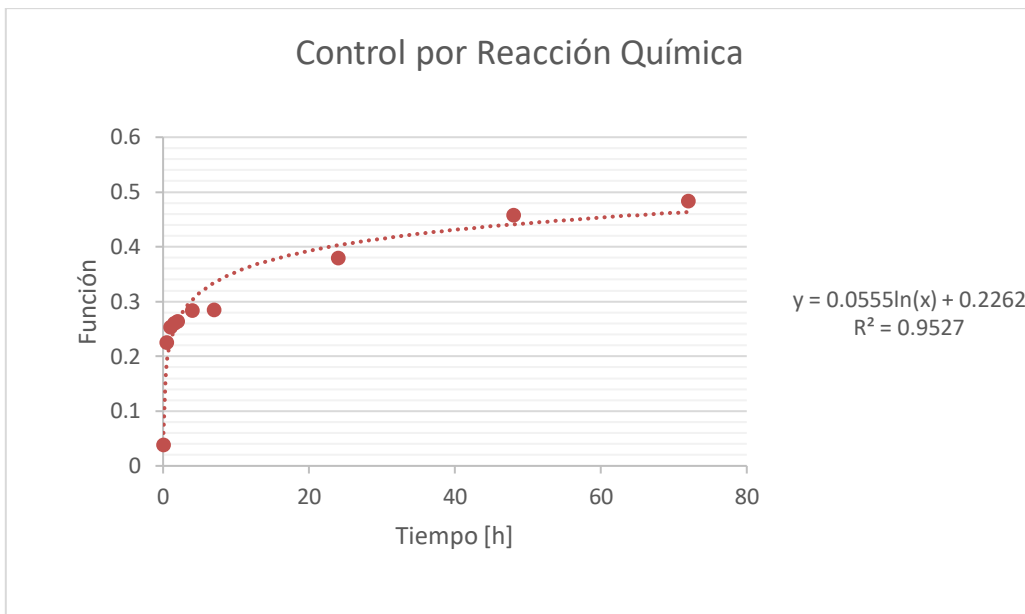
Ajustes para M3:



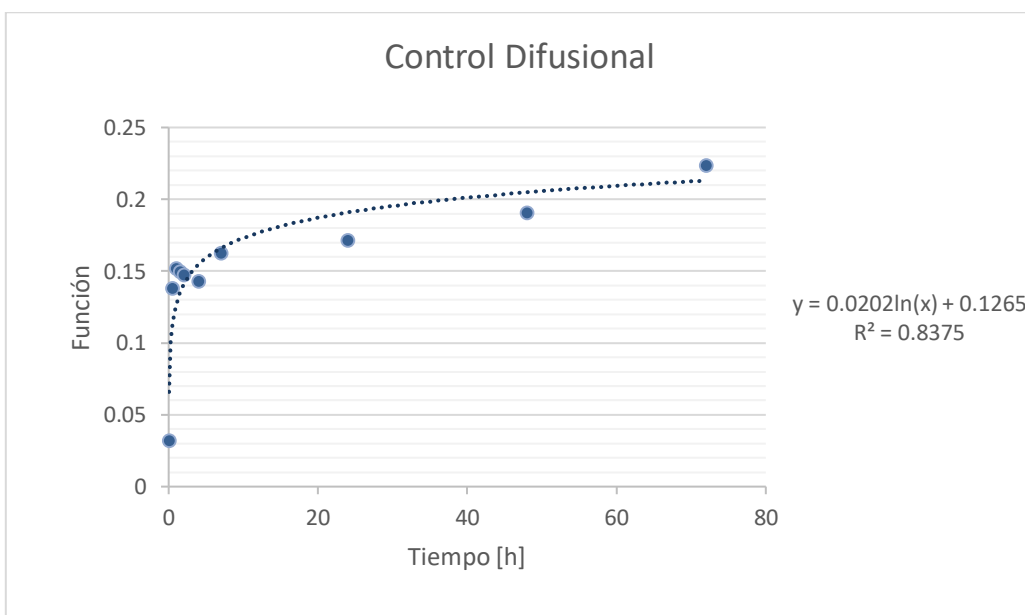
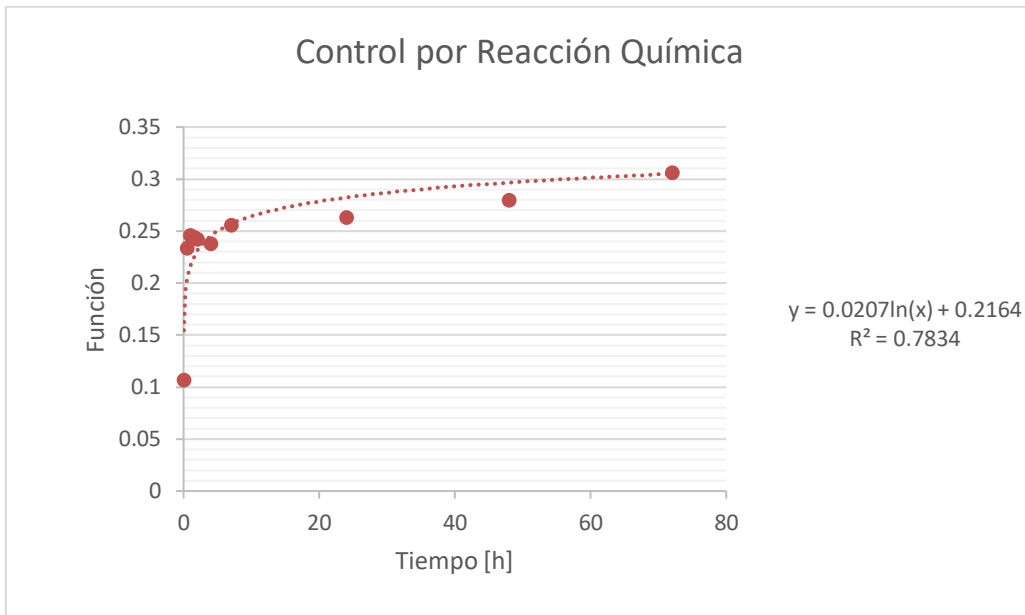
Ajustes para M4:



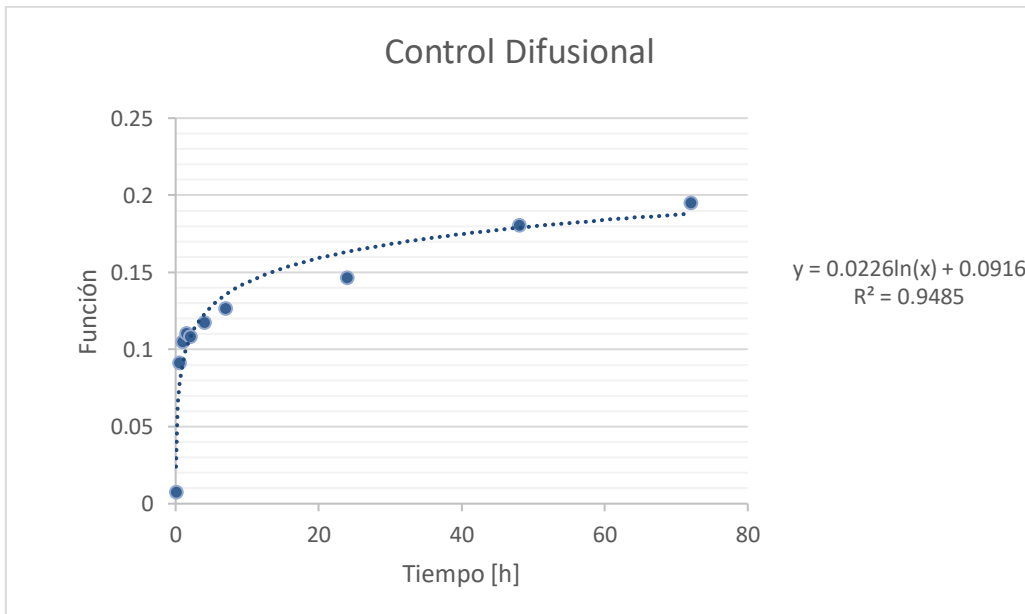
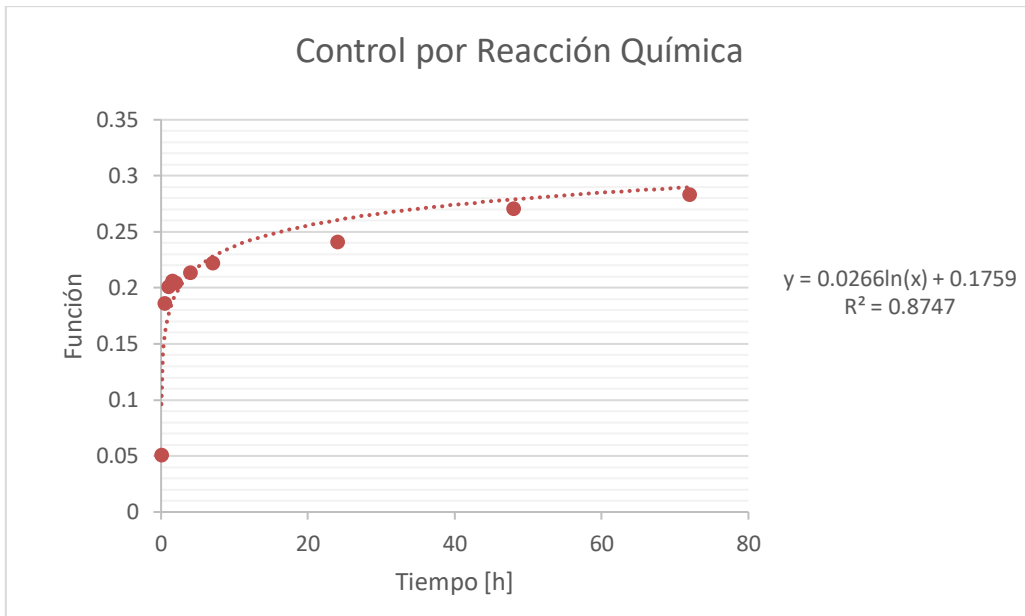
Ajustes para M5:



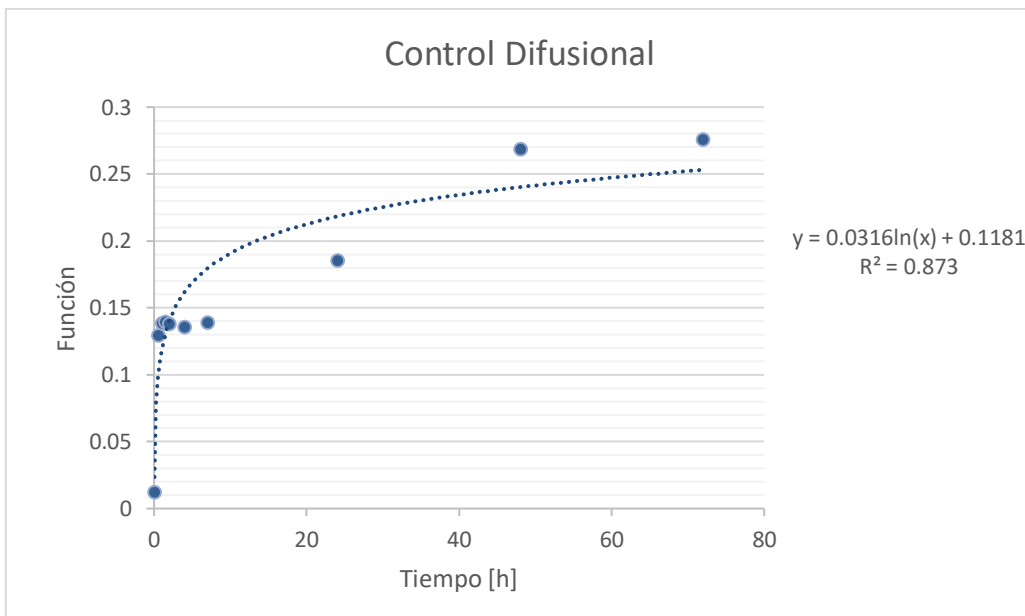
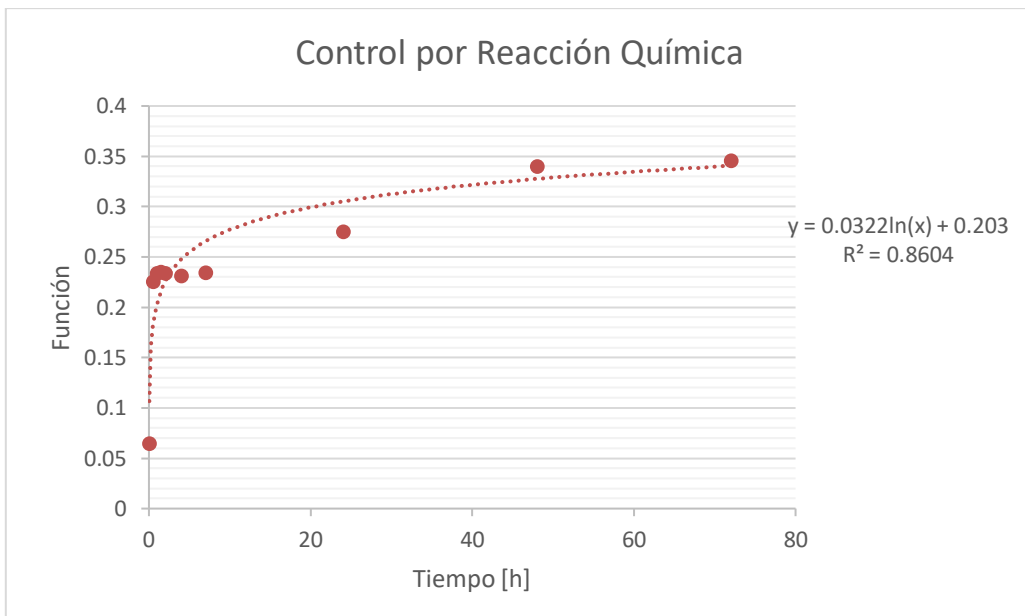
Ajustes para M6:



Ajustes para M7:



Ajustes para M8:



Ajustes para M9:

