



**UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS**

**MODELAMIENTO GEOMETALÚRGICO DEL CONSUMO  
DE MEDIOS DE MOLIENDA BASADO EN TÉCNICAS DE  
CARACTERIZACIÓN AVANZADA**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA, MENCIÓN METALURGIA EXTRACTIVA**

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

**EDUARDO ERNESTO DÍAZ VILLENA**

**PROFESOR GUÍA:  
LEANDRO VOISIN ARAVENA**

**PROFESOR CO – GUÍA:  
WILLY KRACHT GAJARDO**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
BRIAN TOWNLEY CALLEJAS  
VÍCTOR MONTENEGRO GONZÁLEZ**

**SANTIAGO DE CHILE  
2017**

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL  
TÍTULO DE:** Ingeniero Civil de Minas y Magíster en  
Ciencias de la Ingeniería, Mención Metalurgia Extractiva.  
**POR:** Eduardo Ernesto Díaz Villena.  
**FECHA:** 20 de julio de 2017  
**PROFESOR GUÍA:** Leandro Voisin A.

## **MODELAMIENTO GEOMETALÚRGICO DEL CONSUMO DE MEDIOS DE MOLIENDA BASADO EN TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN AVANZADA**

Uno de los principales problemas operacionales en el procesamiento de minerales es el alto consumo de insumos, pudiendo llegar a representar entre el 30 y el 50% del OPEX de una operación minera. Los principales insumos dentro del proceso de molienda húmeda son el agua, la energía eléctrica y el acero, utilizado en medios de molienda y en revestimiento de los molinos. Al respecto, los medios de molienda podrían llegar a reflejar entre el 40 y 45% de los costos de la operación y en el contexto minero nacional, han sido declarados como un insumo crítico para la minería del futuro, debido a que la oferta no podría satisfacer la demanda proyectada al año 2025.

El objetivo principal del presente estudio es obtener un modelo geometalúrgico predictivo del consumo de medios de molienda, basado en el pH de molienda, el tiempo de conminución, la abundancia másica porcentual de minerales sulfurados y la dureza del mineral expresada en términos del Bond Work index. La presente investigación se enmarca en el proyecto Innova – Corfo “CSIRO – CHILE 10CEII – 9007”, desarrollado por CSIRO – Chile Research Foundation y el Advanced Mining Technology Center (AMTC) de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

Para cumplir con los objetivos se utilizaron tres muestras minerales distintas, las cuales se caracterizan en forma elemental y mineralógica (cualitativa y cuantitativamente) mediante caracterización hiperespectral, difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X portátil. El consumo de acero es medido a partir de pruebas de cinética de molienda realizadas en un molino a escala de laboratorio. Para el modelamiento matemático se considera la aplicación de regresiones multilíneas y un proceso de validación estadística ( $R^2$ , criterios de información, entre otros) y experimental.

A partir de los resultados, se encuentra una fuerte correlación entre la presencia de minerales sulfurados y el consumo de acero, ya que un aumento de estas especies no sólo incrementa el poder corrosivo de la pulpa, sino que también potencia los efectos del mecanismo físico de desgaste, como respuesta a un efecto sinérgico entre los mecanismos. Al respecto, también se pudo determinar que la dureza es el principal factor en el consumo físico de acero y que ella tiene directa correlación con la presencia de minerales duros (tectosilicatos) y con el tamaño y la disposición de los granos.

El modelo final obtenido alcanzó un  $R^2$  de 0.93 y en promedio, un error absoluto medio de 13.5% y fue validado en forma experimental, en donde el mayor error obtenido fue menor a 5%. Para futuras investigaciones se recomienda encontrar factores de escalamiento del modelo para su aplicación industrial y se sugiere evaluar el vínculo que tiene el consumo de acero, expresado por el modelo geometalúrgico, con el proceso de flotación y sus propiedades (oxígeno disuelto y potencial químico de pulpa), para así poder predecir en forma indirecta el comportamiento de una pulpa de características definidas.

**ABSTRACT OF THESIS SUBMITTED TO OPT FOR THE DEGREE OF:** Mining Engineering and Master of Science in Extractive Metallurgy.  
**BY:** Eduardo Ernesto Díaz Villena.  
**DATE:** July, 20<sup>th</sup> 2017  
**GUIDANCE PROFESSOR:** Leandro Voisin A.

## **GEOMETALLURGICAL MODELING OF GRINDING MEDIA CONSUMPTION BASED ON ADVANCED CHARACTERIZATION TECHNIQUES**

One of the most important operational problems in mineral processing is the high inputs consumption, representing between 30 and 50% of a mining operation OPEX. The main inputs in wet grinding are water, electric energy and steel, used both for grinding media and mills coating. In this respect, grinding media could represent between 40 and 50% of the operational grinding costs and in mining Chilean context, they have been declared a critic input for the future mining, because the supply could not satisfy the projected demand for 2025.

The main target of this research is to obtain a geometallurgical predictive model for grinding media consumption based on grinding pH, grinding time, sulfides content and mineral hardness expressed in terms of Bond Work index. The present work is contextualized in the project Innova – Corfo “CSIRO – CHILE 10CEII – 9007”, developed by CSIRO – Chile Research Foundation in collaboration with the Advanced Mining Technology Center from University of Chile.

In order to accomplish with the objectives, three different samples were used, which were elementally and mineralogically characterized (qualitatively and quantitatively) with hyperspectral characterization, X – ray diffraction and X – ray fluorescence. Grinding media consumption was measured from grinding kinetic experiments, performed in a laboratory mill. For mathematical modelling, multilevel regressions were applied and statistical (information criterions,  $R^2$ , cross validation, among others) and experimental validation were applied.

From results obtained, a good correlation was found between sulfide minerals and grinding consumption, because an increase of these species not only increases the corrosive power of the pulp, but also enhances the effects of the physical mechanism of wear, as an answer to synergic effect between mechanisms. In this respect, it was found that mineral hardness was the main factor in physical grinding media consumption and this property has a direct relationship with the abundance of hard minerals (tectosilicates) and with size and spatial disposition of mineral grains.

The final model reached a  $R^2$  of 0.93, it had an average absolute error of 13.5% and was validated in an experimental way, where the highest error was lower than 5%. For future researches it is recommended to find scale up values for industrial application of the geometallurgical model and it is suggested to evaluate the relation between grinding media consumption, expressed by the model, with froth flotation process and its properties (dissolved oxygen and pulp chemical potential), in order to predict, in an indirect way, the behavior in flotation of a pulp with well – defined characteristics.

*Quiero agradecer a Dios y a la vida  
por haberme dado la madre que tengo,  
a quien dedico este trabajo y  
todos mis logros.*

## Agradecimientos

Definitivamente, una página no es suficiente para agradecer a todos los que han estado conmigo durante esta etapa. En primer lugar, mi familia. Quiero darte las gracias, Verónica, mi querida madre, por tu esfuerzo y lo jugada que fuiste incluso en los momentos más difíciles. Y a ti, Gaby, que no te dolió compartir lo tuyo cuando más lo necesitábamos, muchas gracias por apoyarme, aconsejarme y ser una referente de lo que tenía y no tenía que hacer. No puedo olvidarme de la Mechita, porque pasaste muchas horas de estudio conmigo y nunca me dejaste. No me pudo haber tocado mejor familia.

No puedo dejar de nombrar y agradecer a Pedro, porque es poco el tiempo que ha pasado desde que nos conocemos, pero has demostrado ser un buen hombre y te has comportado como el padre que no tuve en muchas circunstancias. Muchas gracias por intentar hacer las cosas de la mejor manera, aunque sea difícil muchas veces.

Tengo que agradecerle a mis amigos de prácticamente toda la vida: David, Chilenacho, Xatu y Papa, con quienes compartí almuerzos, partidos, asados y que después de tantos años, siguen ahí para mí. No se vayan nunca de mi vida, fueron un apoyo incondicional durante todo este tiempo y quiero seguir disfrutando cada momento con ustedes.

Y si de amigos se trata, debo agradecerle a los mineros con los que me sentí tan a gusto. Con ustedes encontré mi espacio y logramos construir un grupo que me permitió avanzar y crecer como profesional y persona. Fernanda, Marcos, Sergio, Fernando, Héctor, Arturo, Raúl, Bruno, Manuel, Pedro y Leandro, de verdad, muchas gracias por haberme aceptado y haberme dado tantos buenos momentos. Sigamos cultivando esta amistad porque es de las cosas más valiosas que tenemos.

Ha pasado menos de un año desde que los conozco, pero siento que ha sido más. Pau, Nico y Javier, me han ayudado más que nadie en el desarrollo de este trabajo, pero también me han dado excelentes momentos y me acogieron como uno más de su grupo. Gracias por la buena onda, los consejos y los momentos de distensión. Mi trabajo no habría avanzado ni dado frutos si no hubiera sido por ustedes y me siento privilegiado por haberlos conocido.

A los profesores que formaron parte de la comisión, Víctor, Leandro, Willy y Brian, les debo agradecer el haber creído en mí para llevar adelante esta investigación. Gracias por el tiempo invertido y por soportar mi excesiva ansiedad para desarrollar las actividades. Muchas gracias por permitirme hacer lo que me gusta, apoyarme, darme libertad de acción y aconsejarme para seguir avanzando.

Gracias a todos aquellos que en su momento me apoyaron, enseñaron, ayudaron y compartieron conmigo: Hasson, Mati C., Romi, Nico G., Mati A., Leyton, Lorca, Ceci, Giovanni, Julio, Cami, Marcos, Kevin, don Óscar, Cristian F., Vicente, Diego M.

Hay muchas personas que no alcanzo a mencionar, así que siéntanse parte de este agradecimiento. Ser lo que hoy soy y todo lo que he logrado también se lo debo a ustedes.

Finalmente, debo darle las gracias a la Universidad de Chile y a CORFO, por el financiamiento de la ingeniería y del magíster, respectivamente. Sin duda, este aspecto fue clave para estudiar en forma tranquila y espero que en el futuro haya más posibilidades para más jóvenes.

# Tabla de contenido

1.	Introducción .....	1
1.1.	Presentación del tema .....	1
1.2.	Objetivos.....	2
1.2.1.	Objetivo general .....	2
1.2.2.	Objetivos específicos .....	2
1.3.	Propuesta de modelo geometalúrgico .....	3
2.	Alcances.....	4
3.	Estado del arte.....	5
3.1.	Procesos de conminución.....	5
3.1.1.	Teoría de conminución .....	5
3.1.2.	Mecanismos de ruptura .....	6
3.1.3.	Molienda de minerales.....	7
3.2.	Influencia de la mineralogía en el consumo de medios de molienda .....	33
3.3.	Variables a estudiar.....	35
3.3.1.	Tiempo de molienda.....	36
3.3.2.	Mineralogía.....	36
3.3.3.	Variables operacionales .....	36
3.4.	Caracterización mineralógica avanzada.....	37
3.4.1.	Caracterización hiperespectral .....	37
3.4.2.	Difracción de rayos X .....	39
3.4.3.	Fluorescencia de rayos X .....	46
4.	Metodología experimental.....	49
4.1.	Equipos utilizados.....	49
4.1.1.	Difractómetro de rayos X Rigaku MiniFlex 600 .....	49

4.1.2.	Olympus Innov – x Delta Premium para pXRF .....	49
4.1.3.	Otros equipos .....	50
4.2.	Preparación del mineral de alimentación.....	50
4.2.1.	Origen de las muestras.....	50
4.2.2.	Preparación granulométrica.....	52
4.2.3.	Caracterización mineralógica y elemental .....	52
4.2.4.	Determinación de la dureza del mineral .....	53
4.3.	Protocolo experimental .....	53
4.3.1.	Pruebas experimentales de molienda .....	53
4.3.2.	Caracterización de productos de molienda .....	55
4.4.	Tratamiento de la información .....	55
4.5.	Validación de resultados .....	55
4.5.1.	Validación cruzada.....	56
4.5.2.	Herramienta de selección de modelos .....	56
4.5.3.	Estadísticos para validación .....	57
4.5.4.	Validación experimental .....	57
4.6.	Resumen de la metodología experimental .....	58
5.	Resultados.....	59
5.1.	Caracterización mineralógica, elemental y textural.....	59
5.1.1.	Caracterización hiperespectral .....	59
5.1.2.	Difracción de rayos X .....	61
5.1.3.	Fluorescencia de rayos X .....	63
5.1.4.	QA/QC XRD .....	64
5.2.	Análisis de dureza: Test de Bond .....	65
5.2.1.	Granulometría alimentación .....	65

5.2.2.	Resultados Test de Bond.....	66
5.2.3.	Granulometría producto.....	68
5.2.4.	Work Index.....	68
5.3.	Cinéticas de molienda.....	69
5.3.1.	Variación granulométrica.....	69
5.3.2.	Consumo de acero.....	70
5.3.3.	Contenido de hierro.....	71
5.3.4.	Caracterización de productos de molienda.....	73
6.	Propuesta de modelo geometalúrgico predictivo.....	76
6.1.	Modelos finales.....	76
6.2.	Validación cruzada.....	77
6.3.	Coefficiente de determinación.....	80
6.4.	Criterio Bayesiano de Información y Criterio de Akaike Corregido.....	80
6.5.	Selección de modelo.....	80
6.6.	Validación experimental del modelo propuesto.....	80
6.7.	Análisis de sensibilidad.....	81
7.	Análisis y discusión.....	84
7.1.	Caracterización mineralógica y elemental.....	84
7.1.1.	Caracterización hiperespectral.....	84
7.1.2.	Difracción de rayos X.....	85
7.1.3.	Fluorescencia de rayos X y validación de resultados.....	86
7.2.	Análisis de dureza.....	87
7.2.1.	Granulometría de alimentación y producto.....	87
7.2.2.	Influencia de la mineralogía en la dureza.....	88
7.3.	Cinéticas de molienda.....	90



7.3.1.	Granulometría de productos .....	90
7.3.2.	Consumo de acero.....	92
7.3.3.	Contenido de hierro en los productos de molienda .....	101
7.3.4.	Caracterización de productos de molienda .....	101
7.4.	Propuesta de modelo geometalúrgico .....	102
7.4.2.	Análisis de sensibilidad.....	106
7.4.3.	Aplicabilidad de resultados .....	107
7.4.4.	Oportunidades de mejora .....	108
7.5.	Fuentes de error .....	109
8.	Conclusiones.....	111
9.	Recomendaciones para investigaciones futuras.....	113
10.	Bibliografía .....	114
Anexo A: Protocolos experimentales .....		121
A.1.	Protocolo de caracterización hiperespectral .....	121
A.2.	QA/QC para caracterización hiperespectral.....	121
A.2.1.	Transición entre las regiones VNIR y SWIR.....	121
A.2.2.	QA/QC en rango SWIR.....	121
A.2.3.	QA/QC en rango TIR.....	122
A.2.4.	QA/QC en rango VNIR .....	122
A.3.	Protocolo de difracción de rayos X.....	122
A.4.	Protocolo de fluorescencia de rayos X .....	123
A.5.	Test de Bond .....	123
Anexo B: Complemento de resultados.....		125
B.1.	Caracterización mineralógica y elemental .....	125
B.1.1.	Mineral A .....	125

B.1.2. Mineral B.....	126
B.1.3. Mineral C.....	128
B.2. Análisis de dureza: Test de Bond.....	130
B.2.1. Mineral A.....	130
B.2.2. Mineral B.....	132
B.2.3. Mineral C.....	133
B.3. Cinéticas de molienda.....	135
B.3.1. Mineral A.....	135
B.3.2. Mineral B.....	141
B.3.3. Mineral C.....	148
Anexo C: Ajuste de modelos matemáticos.....	154
C.1. Significancia de variables.....	154
C.2. Validación cruzada.....	155
Anexo D: Trabajos presentados en congresos y revistas.....	160
D.1. Conference of Metallurgists 2017.....	160
D.2. International Journal of Mineral Processing/Minerals Engineering (Pending submit).....	161

## Índice de tablas

Tabla 3.1. El efecto del diseño y operación en el desempeño de la molienda. (Lynch, 2015) .....	10
Tabla 3.2. Grado de llenado de molinos con medios de molienda. (COCHILCO, 2015)..	13
Tabla 3.3. Tamaño de medios de molienda por tipo de molino. (COCHILCO, 2015). ....	13
Tabla 3.4. Condiciones químicas en distintos flujos de una planta concentradora. (Levay, 2001). ....	16
Tabla 3.5. Diferencias de potencial de minerales sulfurados a pH neutro. (Gu, 2004). ..	18
Tabla 3.6. Composición de medios de molienda de acero forjado. ....	27
Tabla 3.7. Rangos espectrales para espectroscopía de minerales. ....	38
Tabla 4.1. Serie de tamices ASTM para caracterización granulométrica. ....	52
Tabla 4.2. Condiciones operacionales para las pruebas de molienda. ....	53
Tabla 4.3. Serie de tamices ASTM para caracterización granulométrica en molienda. ...	55
Tabla 5.1. Composición mineralógica Mineral A mediante difracción de rayos X. ....	61
Tabla 5.2. Composición mineralógica Mineral B mediante difracción de rayos X. ....	62
Tabla 5.3. Parámetros estadísticos de validación de la cuantificación mineralógica mediante XRD. ....	62
Tabla 5.4. Composición mineralógica Mineral C mediante difracción de rayos X. ....	63
Tabla 5.5. Composición elemental mediante fluorescencia de rayos X. ....	64
Tabla 5.6. Minerales y elementos seleccionados para validación de XRD mediante XRF. .....	65
Tabla 5.7. Parámetros granulométricos alimentación. ....	66
Tabla 5.8. Parámetros iniciales Test de Bond, Mineral A. ....	67
Tabla 5.9. Resultados Test de Bond, Mineral A. ....	67
Tabla 5.10. Resultados Test de Bond, Mineral B. ....	67
Tabla 5.11. Resultados Test de Bond, Mineral C. ....	68
Tabla 5.12. Parámetros granulométricos producto. ....	68

Tabla 5.13. Work index para los Minerales A, B y C. ....	68
Tabla 5.14. Contenido de hierro en cada producto de molienda en función del tiempo y del pH.....	72
Tabla 6.1. Errores de validación cruzada.....	78
Tabla 6.2. Criterio Bayesiano de Información.....	80
Tabla 6.3. Condiciones experimentales para validación experimental.....	81
Tabla 6.4. Validación experimental del modelo cuadrático. ....	81
Tabla 6.5. Valores estándar para análisis de sensibilidad. ....	82
Tabla 6.6. Análisis de sensibilidad del modelo geometalúrgico. ....	83
Tabla 7.1. Coeficiente de correlación entre BWi y grupos de minerales. ....	90
Tabla 7.2. Coeficiente de correlación entre BWi y algunos minerales. ....	90
Tabla 7.3. Ventajas y desventajas del modelo geometalúrgico propuesto.....	108
Tabla B.1. Detalle distribución granulométrica alimentación Test de Bond Mineral A. ....	131
Tabla B.2. Detalle ajuste Gaudin - Schuhmann alimentación Test de Bond Mineral A. ....	131
Tabla B.3. Detalle distribución granulométrica producto Test de Bond Mineral A.....	132
Tabla B.4. Detalle ajuste Gaudin - Schuhmann producto Test de Bond Mineral A.....	132
Tabla B.5. Detalle distribución granulométrica alimentación Test de Bond Mineral B. ....	132
Tabla B.6. Detalle ajuste Gaudin - Schuhmann alimentación Test de Bond Mineral B. ....	133
Tabla B.7. Detalle distribución granulométrica producto Test de Bond Mineral B.....	133
Tabla B.8. Detalle ajuste Gaudin - Schuhmann producto Test de Bond Mineral B.....	133
Tabla B.9. Detalle distribución granulométrica alimentación Test de Bond Mineral C. ....	134
Tabla B.10. Detalle ajuste Gaudin - Schuhmann alimentación Test de Bond Mineral C. ....	134
Tabla B.11. Detalle distribución granulométrica producto Test de Bond Mineral C. ....	135
Tabla B.12. Detalle ajuste Gaudin - Schuhmann producto Test de Bond Mineral C. ....	135
Tabla B.13. Consumo de acero en cinética de molienda, pH 7.5, Mineral A. ....	138

Tabla B.14. Consumo de acero en cinética de molienda, pH 12, Mineral A. ....	141
Tabla B.15. Consumo de acero en cinética de molienda, pH 7.5, Mineral B. ....	142
Tabla B.16. Consumo de acero en cinética de molienda, pH 12, Mineral B. ....	145
Tabla B.17. Consumo de acero en cinética de molienda, pH 7.5, Mineral C. ....	148
Tabla B.18. Consumo de acero en cinética de molienda, pH 12, Mineral C. ....	151
Tabla C.1. Significancia de variables en el modelo lineal. ....	154
Tabla C.2. Significancia de variables en el modelo cuadrático. ....	154
Tabla C.3. Significancia de variables en el modelo log – lineal. ....	154
Tabla C.4. Significancia de variables en el modelo log – cuadrático. ....	155
Tabla C.5. Validación cruzada modelo lineal. ....	156
Tabla C.6. Validación cruzada modelo cuadrático. ....	157
Tabla C.7. Validación cruzada modelo log – lineal. ....	158
Tabla C.8. Validación cruzada modelo log – cuadrático. ....	159

## Índice de ilustraciones

Ilustración 3.1. Curva de reducción de tamaño de partículas (Hukki, 1961). .....	6
Ilustración 3.2. Mecanismos de ruptura de partículas. (Lynch, 2015). .....	6
Ilustración 3.3. Representación de la liberación mineral. (Lynch, 2015).....	8
Ilustración 3.4. Mecanismo de movimientos de medios de molienda. (Lynch, 2015). .....	9
Ilustración 3.5. Efecto de la concentración de sólidos en los productos de molienda y el CEE. (Kawatra, 2006). .....	11
Ilustración 3.6. Áreas de consumo (a, izda.) y Fuentes de abastecimiento (b, dcha.) de agua en Chile. (COCHILCO, 2016). .....	12
Ilustración 3.7. Oferta y demanda de bolas de molienda proyectada al 2025. (COCHILCO, 2015). .....	14
Ilustración 3.8. Efecto de la liberación en la recuperación en flotación. (Jameson, 2012). .....	15
Ilustración 3.9. Efecto del tamaño de partícula en la recuperación en flotación. (Yianatos, 2000). .....	15
Ilustración 3.10. Recuperación en flotación para la calcopirita (izda.) y piritita (dcha.) a distintos pH y colectores. (Göktepe, 2002). .....	19
Ilustración 3.11. Tasas de disolución predichas en función del pH para distintos minerales. .....	20
Ilustración 3.12. Evolución del oxígeno disuelto durante molienda. (Huang, 2006).....	21
Ilustración 3.13. Ejemplo de interacción electroquímica entre minerales sulfurados. (Gu, 2004). .....	22
Ilustración 3.14. Ejemplo de interacción electroquímica entre minerales sulfurados y los medios de molienda. (Gu, 2004). .....	23
Ilustración 3.15. Evolución del potencial de pulpa durante molienda. (Huang, 2006). ..	23
Ilustración 3.16. Relación entre el $E_h$ y el oxígeno disuelto en función del desgaste de los medios de molienda. (Greet, 2008). .....	24
Ilustración 3.17. Recuperación y $E_h$ en flotación para la calcopirita (izda.) y piritita (dcha.) a distintos pH. (Göktepe, 2002). .....	25
Ilustración 3.18. Materiales usados para medios de molienda. (Aldrich, 2013). .....	26

Ilustración 3.19. Mecanismos de consumo de medios de molienda. (Radziszewski, 2002). .....	28
Ilustración 3.20. Modelos de corrosión: celda local de abrasión (izda. (a)) e interacción galvánica (dcha. (b)). (Aldrich, 2013). .....	28
Ilustración 3.21. Distribución de zonas de alteración en un pórfido cuprífero. (Lowell & Gilbert, 1970). .....	34
Ilustración 3.22. Esquema general de pórfido indicando las zonas de mena. (Lowell & Gilbert, 1970). .....	35
Ilustración 3.23. Esquema de alteraciones de un depósito tipo pórfido. (Sillitoe, 2010). 35	
Ilustración 3.24. Espectro de reflectancia de la illita: (a) alto grado de cristalinidad, (b) cristalinidad intermedia y (c) baja cristalinidad. ( $\nu+\delta$ : estiramiento y torsión de grupos OH <sup>-</sup> ). .....	38
Ilustración 3.25. Curvas espectrales típicas en los distintos rangos de espectrometría de minerales. ....	38
Ilustración 3.26. Principales componentes del Hylogger3 <sup>TM</sup> . ....	39
Ilustración 3.27. Arreglo típico de un difractómetro de rayos X. ....	41
Ilustración 3.28. Espectro de difracción de rayos X del aluminio. ....	42
Ilustración 3.29. Espectro de fluorescencia de rayos X del oro y del tungsteno. (Gazley, 2014). .....	47
Ilustración 3.30. Espectrómetro de fluorescencia de rayos X portable. (Gazley, 2014). .	47
Ilustración 3.31. Efecto del tamaño de grano en pXRF. (Gazley, 2014). ....	48
Ilustración 4.1. Difractómetro de rayos X Rigaku MiniFlex 600. ....	49
Ilustración 4.2. Equipo Olympus Innov - x Delta Premium para pXRF. ....	50
Ilustración 4.3. Resumen de la metodología experimental. ....	58
Ilustración 5.1. Resumen de la caracterización hiperespectral del Mineral A. ....	59
Ilustración 5.2. Resumen de la caracterización hiperespectral del Mineral B. ....	60
Ilustración 5.3. Resumen de la caracterización hiperespectral del Mineral C. ....	60
Ilustración 5.4. Validación de la cuantificación de XRD utilizando XRF. ....	65
Ilustración 5.5. Distribución granulométrica alimentación Test de Bond. ....	66

Ilustración 5.6. Distribución granulométrica producto Test de Bond. ....	69
Ilustración 5.7. Variación del P80 en función del tiempo y del pH. ....	70
Ilustración 5.8. Variación del consumo de acero en función del tiempo y del pH. ....	71
Ilustración 5.9. Diferencia en el contenido de hierro entre productos de molienda y mineral de alimentación. ....	72
Ilustración 5.10. Contenido de hierro en productos de molienda en función del tiempo y del pH. ....	73
Ilustración 5.11. Difractograma Mineral A y productos de molienda. ....	74
Ilustración 5.12. Difractograma Mineral B y productos de molienda. ....	74
Ilustración 5.13. Difractograma Mineral C y productos de molienda. ....	75
Ilustración 6.1. Comparación de valores experimentales y estimados con el modelo lineal. ....	77
Ilustración 6.2. Comparación de valores experimentales y estimados con el modelo cuadrático. ....	78
Ilustración 6.3. Comparación de valores experimentales y estimados con el modelo log – lineal. ....	79
Ilustración 6.4. Comparación de valores experimentales y estimados con el modelo log – cuadrático. ....	79
Ilustración 6.5. Validación experimental del modelo geometalúrgico propuesto. ....	81
Ilustración 7.1. Diagrama de Pourbaix del hierro. (David, 2000). ....	95
Ilustración 7.2. Imágenes SEM de la superficie del acero sin pasivación (superior) y pasivada por óxidos (inferior). (Cáceres, 2009). ....	95
Ilustración 7.3. Resultados XPS para la formación de óxidos pasivantes. (Kocijan, 2007). ....	96
Ilustración 7.4. Box plot de errores del modelo geometalúrgico por tipo de mineral. ...	104
Ilustración 7.5. Histograma de errores del modelo geometalúrgico por tipo de mineral. ....	105
Ilustración B.1.1. QA/QC para la medición hiperespectral del Mineral A. ....	125
Ilustración B.1.2. Difractograma y refinamiento Mineral A. ....	126
Ilustración B.1.3. QA/QC para la medición hiperespectral del Mineral B. ....	127



Ilustración B.1.4. Difractograma y refinamiento Mineral B.....	128
Ilustración B.1.5. QA/QC para la medición hiperespectral del Mineral C.....	129
Ilustración B.1.6. Difractograma y refinamiento Mineral C.....	130
Ilustración B.1.7. Distribuciones granulométricas cinética de molienda Mineral A, pH 7.5. .....	136
Ilustración B.1.8. Distribución granulométrica molienda 2 minutos Mineral A, pH 7.5. .....	136
Ilustración B.1.9. Distribución granulométrica molienda 2 minutos Mineral A, pH 7.5. .....	137
Ilustración B.1.10. Distribución granulométrica molienda 8 minutos Mineral A, pH 7.5. .....	137
Ilustración B.1.11. Distribución granulométrica molienda 16 minutos Mineral A, pH 7.5. .....	138
Ilustración B.1.12. Distribuciones granulométricas cinética de molienda Mineral A, pH 12. .....	139
Ilustración B.1.13. Distribución granulométrica molienda 2 minutos Mineral A, pH 12. .....	139
Ilustración B.1.14. Distribución granulométrica molienda 4 minutos Mineral A, pH 12. .....	140
Ilustración B.1.15. Distribución granulométrica molienda 8 minutos Mineral A, pH 12. .....	140
Ilustración B.1.16. Distribución granulométrica molienda 16 minutos Mineral A, pH 12. .....	141
Ilustración B.1.17. Distribuciones granulométricas cinética de molienda Mineral B, pH 7.5. .....	142
Ilustración B.1.18. Distribución granulométrica molienda 2 minutos Mineral B, pH 7.5. .....	143
Ilustración B.1.19. Distribución granulométrica molienda 4 minutos Mineral B, pH 7.5. .....	143
Ilustración B.1.20. Distribución granulométrica molienda 8 minutos Mineral B, pH 7.5. .....	144

Ilustración B.1.21. Distribución granulométrica molienda 16 minutos Mineral B, pH 7.5. .....	144
Ilustración B.1.22. Distribuciones granulométricas cinética de molienda Mineral B, pH 12. .....	145
Ilustración B.1.23. Distribución granulométrica molienda 2 minutos Mineral B, pH 12. .....	146
Ilustración B.1.24. Distribución granulométrica molienda 4 minutos Mineral B, pH 12. .....	146
Ilustración B.1.25. Distribución granulométrica molienda 8 minutos Mineral B, pH 12. .....	147
Ilustración B.1.26. Distribución granulométrica molienda 16 minutos Mineral B, pH 12. .....	147
Ilustración B.1.27. Distribuciones granulométricas cinética de molienda Mineral C, pH 7.5. .....	148
Ilustración B.1.28. Distribución granulométrica molienda 2 minutos Mineral C, pH 7.5. .....	149
Ilustración B.1.29. Distribución granulométrica molienda 4 minutos Mineral C, pH 7.5. .....	149
Ilustración B.1.30. Distribución granulométrica molienda 8 minutos Mineral C, pH 7.5. .....	150
Ilustración B.1.31. Distribución granulométrica molienda 16 minutos Mineral C, pH 7.5. .....	150
Ilustración B.1.32. Distribuciones granulométricas cinética de molienda Mineral C, pH 12. .....	151
Ilustración B.1.33. Distribución granulométrica molienda 2 minutos Mineral C, pH 12. .....	152
Ilustración B.1.34. Distribución granulométrica molienda 4 minutos Mineral C, pH 12. .....	152
Ilustración B.1.35. Distribución granulométrica molienda 8 minutos Mineral C, pH 12. .....	153
Ilustración B.1.36. Distribución granulométrica molienda 16 minutos Mineral C, pH 12. .....	153

## Índice de ecuaciones

Ecuación 1.1. Ecuación objetivo de la tesis.....	3
Ecuación 3.1. Ecuación general de conminución (Lynch, 2015).....	5
Ecuación 3.2. Modelo de Von Rittinger (Von Rittinger, 1867). ....	5
Ecuación 3.3. Modelo de Friedrich Kick (Kick, 1885).....	5
Ecuación 3.4. Modelo de Fred Bond (Bond, 1952). ....	5
Ecuación 3.5. Mecanismo de adsorción electroquímica de colectores. ....	21
Ecuación 3.6. Reacción de reducción del oxígeno. ....	22
Ecuación 3.7. Reacción de oxidación del hierro. ....	22
Ecuación 3.8. Modelo de desgaste de medios de molienda. (Chen, 2006). ....	31
Ecuación 3.9. Tasa de desgaste. (Chen, 2006). ....	32
Ecuación 3.10. Modelo de desgaste de medios de molienda en base a parámetros electroquímicos. (Azizi, 2013).....	32
Ecuación 3.11. Modelo de desgaste de medios de molienda de acero con bajo carbono. (Azizi, 2013).....	32
Ecuación 3.12. Modelo de desgaste de medios de molienda de acero con cromo. (Azizi, 2013).....	32
Ecuación 3.13. Ley de Bragg.....	40
Ecuación 3.14. Intensidad de difracción de una fase en un policristal. ....	43
Ecuación 3.15. Intensidad de reflexión de la fase $\alpha$ en una mezcla de fases. ....	43
Ecuación 3.16. Función objetivo en el método de Rietveld. ....	44
Ecuación 3.17. Intensidad del peak calculada. ....	44
Ecuación 3.18. Factor de estructura.....	44
Ecuación 3.19. Residuo normalizado de los mínimos cuadrados. ....	45
Ecuación 3.20. Residuo estándar simple. ....	45
Ecuación 3.21. Fracción en peso para una fase p en una mezcla de n fases mediante refinamiento de Rietveld. ....	46

Ecuación 4.1. Consumo total de medios de molienda. ....	54
Ecuación 4.2. Error de validación mediante validación cruzada aleatoria. ....	56
Ecuación 4.3. Criterio Bayesiano de Información. ....	56
Ecuación 4.4. Varianza del error relativo. ....	57
Ecuación 4.5. Criterio de Akaike corregido de Información. ....	57
Ecuación 4.6. Ejemplo de modelo. ....	57
Ecuación 6.1. Modelo lineal para el consumo de acero. ....	76
Ecuación 6.2. Modelo polinomial de grado dos para el consumo de acero. ....	77
Ecuación 6.3. Modelo log – lineal para el consumo de acero. ....	77
Ecuación 6.4. Modelo log – cuadrático para el consumo de acero. ....	77
Ecuación 8.1. Modelo polinomial de grado dos para el consumo de acero. ....	112
Ecuación A.1. Work Index. ....	123
Ecuación A.2. Cálculo del Gbp. ....	124
Ecuación A.3. Cálculo del número de revoluciones. ....	124

# **1. Introducción**

## **1.1. Presentación del tema**

Los procesos de conminución son de real importancia durante el procesamiento de minerales y la metalurgia extractiva, pues a partir de ellos se generan los primeros productos con valor de mercado y, además, tienen directa contribución en la liberación de minerales valiosos y en su posterior concentración y recuperación. En conminución de minerales, existen dos grandes procesos: chancado y molienda. Mientras el chancado tiene por objetivo reducir de tamaño las partículas, en la molienda se busca alcanzar un grado de liberación tal que los procesos posteriores de concentración sean efectivos.

Uno de los grandes problemas de las operaciones de conminución es el alto valor económico que conlleva su aplicación, tanto por el consumo energético como por el consumo de insumos, llegando a representar entre el 30 y el 50% de los costos operacionales de un proyecto minero (Aldrich, 2013). Ambos aspectos son mucho más marcados durante la molienda húmeda de minerales.

Los principales insumos en molienda son el agua, la energía y el acero, tanto para revestimiento de los molinos como para la confección de medios de molienda. Al respecto, algunos autores han expuesto que los medios podrían reflejar entre el 40 y el 45% de los costos de la operación, generándose gran interés en su conservación y buen uso. En el caso de Chile, los medios de molienda han sido declarados como un insumo crítico dentro del rubro minero, debido a que se prevé que hacia el año 2025, la demanda proyectada superaría la oferta (Moema, et al., 2009) (Comisión Chilena del Cobre, 2015).

A raíz de lo anterior, la problemática radica en determinar formas de evaluar la evolución del desgaste y consumo de los medios de molienda, de tal forma de poder predecir su desempeño durante la operación. El desgaste es atribuido a fuerzas tales como la abrasión, erosión, impacto y corrosión, siendo esta última muy importante en molienda húmeda, representando entre el 10 y el 50% del desgaste total (Aldrich, 2013).

La corrosión se define como el desgaste químico generado por interacciones galvánicas y es objeto de estudio por aspectos económicos, medioambientales y de conservación de materiales. En el consumo corrosivo de medios de molienda, las interacciones óxido – reducción ocurren entre los medios de molienda y los minerales sulfurados, pero dentro de la molienda no son el único par galvánico que existe, pues también están aquellos que se generan entre los minerales sulfurados. Todas estas reacciones electroquímicas tienden a modificar el potencial químico de pulpa y con ello se ve alterado el desempeño de la flotación a raíz de eventuales problemas en la adsorción de los colectores. Además, existen otros factores que podrían influir en forma indirecta sobre el desgaste corrosivo, tales como el pH, algunos parámetros operacionales y el mismo desgaste erosivo, el cual es gobernado por las distintas interacciones físicas a las que los medios de molienda se ven expuestas, las cuales tienden a aumentar cuando el proceso es húmedo.

La relación que existe entre la mineralogía y el consumo de medios de molienda es evidente, ya que minerales más duros generarán un mayor consumo erosivo y minerales más reactivos electroquímicamente generarán cambios en la química de la pulpa a raíz del consumo de acero, lo cual se verá reflejado en las deficientes recuperaciones que se obtienen en el proceso de flotación de minerales. No obstante, los actuales modelos de consumo de medios de molienda han sido desarrollados desde una perspectiva operacional, evaluando la influencia de aspectos que en la práctica se mantienen casi constantes, como lo son el tiempo de molienda, el contenido de sólidos en peso, el contenido y distribución de medios de molienda, entre otros. Tales aproximaciones han permitido dilucidar que el pH juega un rol fundamental en el consumo de acero y que su valor depende del tipo de agua que se utilice, de la adición de reactivos y de la disolución de los minerales presentes en la pulpa. Finalmente, también existe una correlación entre ambos mecanismos de consumo de acero, pues un material que ya ha sido desgastado físicamente será más fácilmente corroído.

El presente trabajo de investigación se desarrolla en el marco del programa denominado “Caracterización Avanzada Mineralógica y Metalúrgica”, perteneciente al proyecto Innova – Corfo “CSIRO – CHILE 10CEII – 9007”, desarrollado por CSIRO – Chile Research Foundation en colaboración con el Advanced Mining Technology Center (AMTC) de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

## **1.2. Objetivos**

A continuación, se presentan los objetivos planteados para el desarrollo de la tesis.

### **1.2.1. Objetivo general**

Estudiar el consumo total de medios de molienda desde un punto de vista geometalúrgico, cuantificando el consumo de acero en función del pH, del tiempo de molienda, de la dureza y de ciertos minerales de interés presentes en las pulpas minerales.

### **1.2.2. Objetivos específicos**

- Evaluar el uso de técnicas de caracterización mineralógica avanzada en el desarrollo de modelos matemáticos predictivos para el consumo de medios de molienda.
- Estudiar la influencia del pH, del tiempo de molienda, de la dureza y de la mineralogía sobre el consumo de medios de molienda.
- Identificar minerales y combinaciones de ellos que predominen en el consumo de los medios de molienda durante un proceso de molienda húmeda.
- Determinar la significancia de la sinergia entre el consumo erosivo y corrosivo del acero.
- Obtener y validar modelos matemáticos que correlacionen el consumo de los medios de molienda con las variables seleccionadas.

### **1.3. Propuesta de modelo geometalúrgico**

Como principal resultado, se pretende obtener un modelo matemático que relacione el consumo de medios de molienda con la dureza, el pH y el contenido másico porcentual de los minerales sulfurados de interés, tal como lo expone la Ecuación 1.1.

$$\text{Consumo acero} = f(\text{BW}_i, \text{tiempo}, \text{pH}, \text{wt}\%_{\text{sulfuros}})$$

**Ecuación 1.1. Ecuación objetivo de la tesis.**

## **2. Alcances**

La presente investigación contempla el desarrollo de pruebas de molienda a escala de laboratorio utilizando un molino de barras de laboratorio, el cual permite reproducir el resultado granulométrico de una planta industrial. Secuencialmente, se establecerá el estado del arte asociado al tema de investigación para luego, dar lugar al planteamiento de un protocolo experimental de laboratorio, a partir del cual se realizarán los experimentos pertinentes que permitan obtener los resultados requeridos para plantear el modelo empírico predictivo, los que serán validados mediante métodos estadísticos y experimentales.

Si bien es reconocido que las condiciones de laboratorio tienden a ser ideales y que ellas no se repiten en la operación industrial, este trabajo busca entregar una primera aproximación geometalúrgica al fenómeno de desgaste de acero, por lo que no se considera una etapa de escalamiento de los modelos hacia la operación industrial.

El parámetro a medir durante las pruebas de molienda es el consumo de acero, el cual será evaluado a partir del tiempo, pH, la mineralogía y la dureza. Además, se contempla el uso de medios de molienda compuestos de acero forjado, como los utilizados en la industria.

El modelo geometalúrgico a proponer será obtenido a partir de tres muestras minerales que difieren en su origen, por lo que podría tener un ajuste particularmente mejor para estos casos.



### 3. Estado del arte

El siguiente capítulo contiene los principales aspectos teóricos y científicos que sustentan el desarrollo de la presente investigación, discutiéndose también los trabajos realizados en el área.

#### 3.1. Procesos de conminución

Los procesos de conminución son usados en diversas industrias y corresponden a aquellos en donde se busca reducir de tamaño las partículas de un cierto material sólido. Las dos operaciones más comunes en conminución de grandes volúmenes de mineral son el chancado y la molienda. Mientras que el chancado busca reducir de tamaño el material proveniente de la mina (*run of mine*, ROM) a un nivel tal que pueda ser transportado y las partículas de interés puedan ser liberadas, la molienda busca generar un material extremadamente fino, tal que los componentes valiosos de él estén libres de la ganga que lo acompaña (Lynch, 2015).

##### 3.1.1. Teoría de conminución

La teoría de conminución se centra en la relación entre la energía aplicada y el tamaño de partícula generado a partir de un cierto tamaño granulométrico de alimentación. Uno de los principales problemas de la conminución es que gran parte de la energía aplicada es absorbida por las máquinas, disipándose en forma de calor o ruido y dejando sólo una pequeña fracción disponible para fracturar el material. Toda la teoría de conminución asume que los materiales son frágiles y que, por lo tanto, la energía no se absorbe en forma de elongación o contracción (Lynch, 2015).

La ecuación general (Ecuación 3.1) que relaciona la energía usada y el cambio en el tamaño de partícula ha sido abordada de tres formas distintas (Ecuación 3.2 a Ecuación 3.4):

$$E = -K \frac{dx}{x^n}$$

**Ecuación 3.1. Ecuación general de conminución (Lynch, 2015).**

$$E = k \left( \frac{1}{x_2} - \frac{1}{x_1} \right)$$

**Ecuación 3.2. Modelo de Von Rittinger (Von Rittinger, 1867).**

$$E = k \ln \left( \frac{x_1}{x_2} \right)$$

**Ecuación 3.3. Modelo de Friedrich Kick (Kick, 1885).**

$$E = 2k \left( \frac{1}{\sqrt{x_2}} - \frac{1}{\sqrt{x_1}} \right)$$

**Ecuación 3.4. Modelo de Fred Bond (Bond, 1952).**

Hukki (1961) propuso que los tres modelos anteriores pueden ser aplicables a diferentes etapas de la curva de reducción de tamaño (Ilustración 3.1), siendo explicativos de distintas operaciones de conminución.

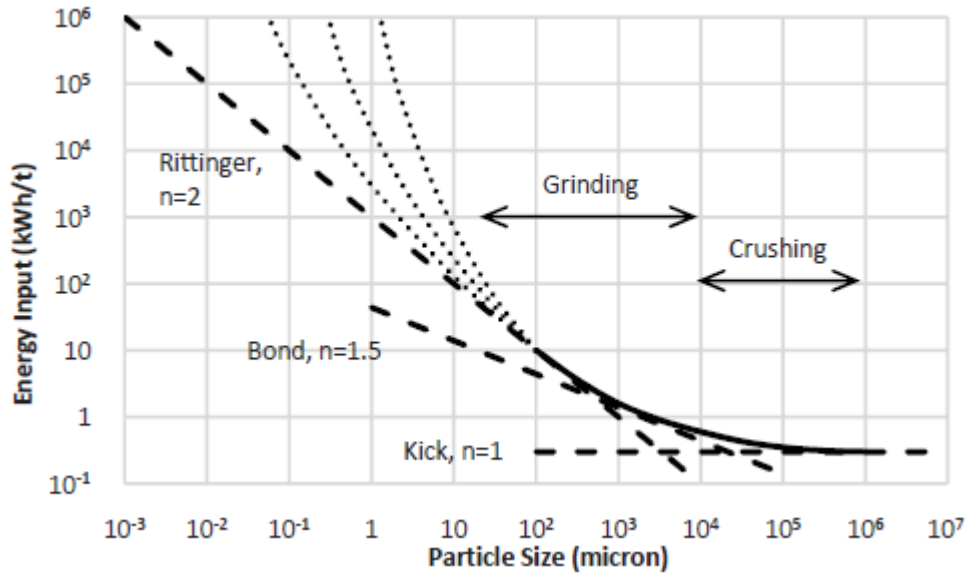


Ilustración 3.1. Curva de reducción de tamaño de partículas (Hukki, 1961).

### 3.1.2. Mecanismos de ruptura

Los distintos equipos utilizados en conminución pueden ser clasificados de acuerdo a los mecanismos que aplican para fracturar partículas. Los mecanismos de ruptura son cuatro: impacto, compresión, abrasión y desgaste (Ilustración 3.2).

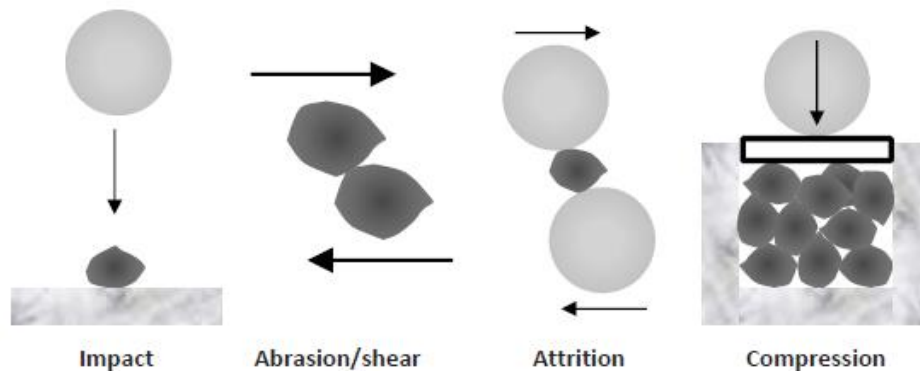


Ilustración 3.2. Mecanismos de ruptura de partículas. (Lynch, 2015).

Es común que ocurra más de un mecanismo en paralelo, pero que uno sea dominante por sobre los otros. Mientras el impacto y la compresión son más efectivos para partículas gruesas, el desgaste y la abrasión lo son para partículas finas (Lynch, 2015):

- **Abrasión:** La abrasión ocurre cuando las partículas se frotan con ellas u otros materiales, generando esfuerzos de corte que promueven la fractura.
- **Desgaste:** El desgaste es muy similar a la abrasión, pero ocurre cuando una partícula pequeña queda atrapada entre partículas de mayor tamaño y comienza a astillarse, generando abrasión.
- **Impacto:** El rompimiento por impacto ocurre por la transferencia de energía resultante del movimiento y choques de los medios de molienda (energía cinética).
- **Compresión:** El rompimiento por compresión ocurre por la aplicación de fuerzas a una cama de partículas. Es el mecanismo más efectivo en términos energéticos, pues la energía es transferida a las partículas a través de sus partículas vecinas.

### 3.1.3. Molienda de minerales

La molienda es la etapa final en el proceso de conminución en donde las partículas son reducidas de tamaño por una combinación de impacto y abrasión, ya sea en forma seca o en suspensión acuosa. La molienda suele ser realizada en recipientes cilíndricos rotativos de acero los cuales contienen cierta cantidad de agentes moledores (medios de molienda) que se mueven libremente dentro del molino, reduciendo el tamaño de las partículas de mineral durante su movimiento. Es un proceso que se lleva a cabo a temperatura ambiente y que normalmente se realiza al aire libre, sin la adición de gases o control de atmósfera (Wills & Napier - Munn, 2006).

Típicamente, el proceso es realizado en forma húmeda, aunque existen casos en donde se realiza en seco. Cuando la carga del molino (mineral, agua y medios de molienda) es rotada, se genera una fuerte mezcla dentro del equipo, la cual se ve favorecida por el medio acuoso. Entre mayor sea la mezcla, mayor será la probabilidad de impacto de las partículas minerales con los medios de molienda, lo cual además dependerá de la velocidad de rotación del molino y otros factores. Este fenómeno es de gran utilidad cuando la molienda trabaja sobre partículas de tamaño fino (Wills & Napier - Munn, 2006).

De acuerdo a la forma en que se genera el movimiento de la carga, la molienda se clasifica en dos tipos:

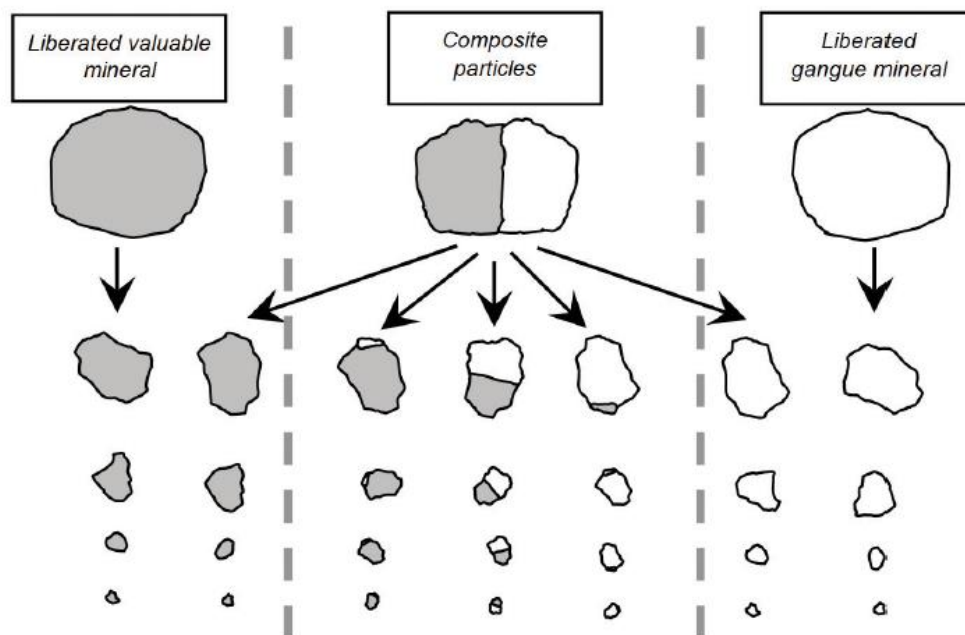
- **Molienda de volteo:** En la molienda de volteo el recubrimiento del molino es rotado, generando el movimiento de la carga. En este caso suelen utilizarse barras, bolas o rocas como medios de molienda. Este tipo de molienda es típico en molienda de materiales relativamente gruesos, donde las partículas de entre 5 a 250 [mm] son conminuidas hasta alcanzar tamaños que oscilan entre 40 y 300 [ $\mu\text{m}$ ].
- **Molienda de agitación:** En la molienda de agitación un agitador interno promueve el movimiento de la carga. En este caso los medios de molienda suelen ser más finos, pues mediante su uso buscan alcanzarse tamaños finos (15 – 40 [ $\mu\text{m}$ ]) o ultra – finos (< 15 [ $\mu\text{m}$ ]).

El principal objetivo de la molienda es alcanzar un tamaño de partícula tal que los minerales valiosos sean dispersados de la ganga, para posteriormente poder ser separados mediante métodos de concentración. Un buen control de la molienda permite obtener una

granulometría adecuada para alcanzar cierto grado de liberación y una recuperación óptima (Wills & Napier - Munn, 2006).

En operaciones de procesamiento de minerales la molienda es fundamental para alcanzar un buen grado de separación y recuperación de las especies minerales de valor económico. Básicamente, la molienda cambia el mineral transformándolo desde un material particulado en donde las partículas tienen una ley relativamente similar, a un material particulado en donde existe un rango de composiciones que permite diferenciar las partículas. El fenómeno en donde un conjunto de partículas uniformes se fractura y da origen a un set de partículas con una gama de composiciones minerales se conoce como *liberación mineral* (Ilustración 3.3) (Wills & Napier - Munn, 2006).

Debido a que la molienda es una de las etapas en donde más se consume energía a lo largo de todo el proceso minero, usualmente se realiza un balance entre el tamaño que será definido como el *tamaño de liberación* y la energía a aplicar para alcanzar dicho tamaño. Para el proceso de flotación, la liberación adecuada se obtiene con al menos 180 [μm]. El tamaño de liberación es un factor que depende de diferentes características y queda definido por el tamaño al cual se logra la máxima recuperación, sujeto a aspectos económicos y técnicos del procesamiento completo. Cabe destacar que la liberación mineral no siempre será el único parámetro relevante en la recuperación, ya que, según el método de concentración a utilizar, la textura también puede ser un factor de alta relevancia (Lynch, 2015).



**Ilustración 3.3. Representación de la liberación mineral. (Lynch, 2015).**

Pese a que la liberación es sumamente relevante en el procesamiento de minerales, rara vez es considerada en la operación diaria de las plantas, lo cual ocurre principalmente porque no es sencilla de medir. De esta manera, es más práctico relacionar la liberación con un tamaño de partículas, pues la granulometría sí es controlada continuamente en las plantas industriales. Algunas técnicas para medir liberación están basadas en microscopía

electrónica de barrido (SEM), las cuales son difíciles de implementar en terreno (Lynch, 2015).

Uno de los efectos colaterales que tiene aumentar la liberación de las partículas minerales es aumentar el área superficial, lo cual es fundamental para ciertos procesos de metalurgia extractiva (Wills & Napier - Munn, 2006).

Al igual que en el caso de la liberación, la textura no es considerada con mayor profundidad, sobre todo porque a medida que el mineral tiene un tamaño más fino es mucho más complicado determinar con exactitud que textura es dominante. Pese a esto, es reconocido que la textura tiene un rol no menor en los procesos de conminución pues la dureza podría estar más ligada al ordenamiento de los minerales más que al tipo de mineral (Lynch, 2015).

### 3.1.3.1. Variables relevantes en molienda de minerales

Dentro de las características más distintivas de la molienda se encuentra el uso de medios de molienda, correspondientes a materiales más grandes, duros y pesados que el mineral, pero que, al mismo tiempo, representan un pequeño volumen del molino (< 50%). Debido a la rotación y a la fricción de la carcasa del molino, los medios de molienda son levantados por la zona lateral del molino hasta alcanzar una posición de equilibrio dinámico. Luego, caen en forma de cascada y en forma de catarata, hasta impactar con la superficie libre de otros cuerpos o con el mismo molino (Ilustración 3.4). Mientras que la catarata causa impacto, la cascada causa abrasión y desgaste (Lynch, 2015) (Wills & Napier - Munn, 2006).

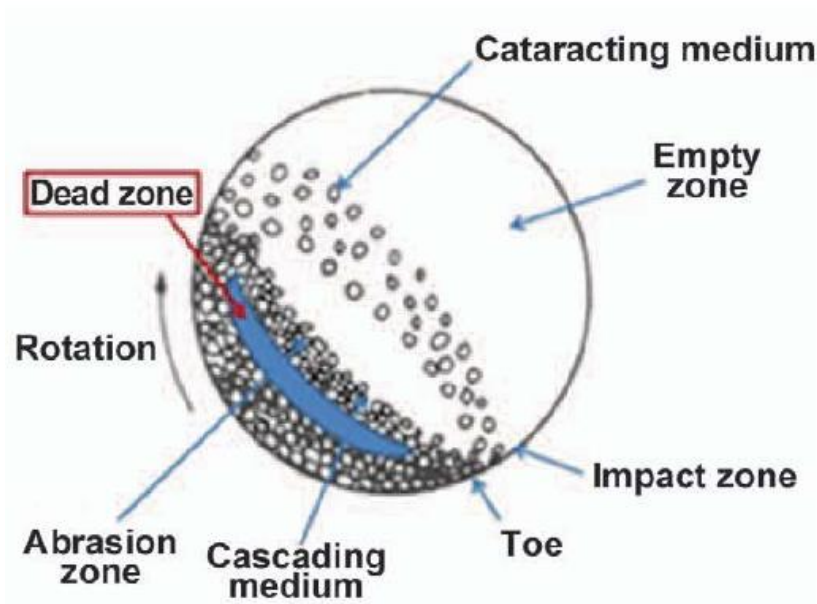


Ilustración 3.4. Mecanismo de movimientos de medios de molienda. (Lynch, 2015).

La Tabla 3.1 muestra las principales variables que afectan el desempeño de la molienda. Se puede apreciar que los parámetros de diseño (diámetro y largo del molino) afectan directamente en el consumo energético y en la capacidad del molino. Así mismo, los

medios de molienda también juegan un rol fundamental pues determinan la reducción de tamaño, la capacidad de mineral y el consumo energético.

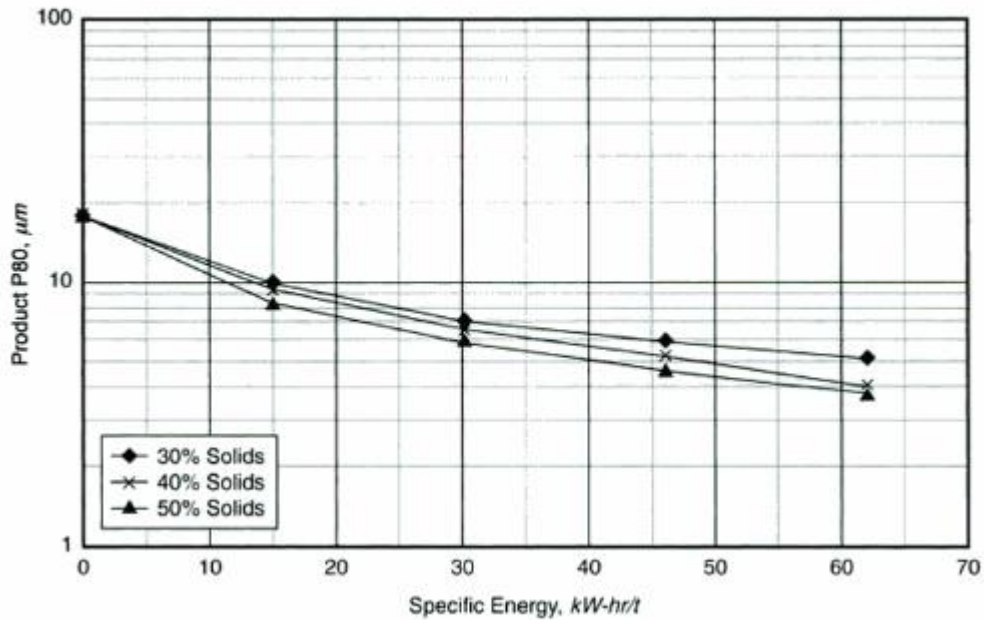
**Tabla 3.1. El efecto del diseño y operación en el desempeño de la molienda. (Lynch, 2015)**

Variable de diseño u operacional	Efecto de la variable en molienda de bolas
Diámetro del molino	Capacidad, tamaño de alimentación, consumo de energía
Largo del molino	Capacidad, consumo de energía
Carga de bolas	Capacidad, consumo de energía
Tamaño de bolas y distribución	Tamaño de reducción
Contenido porcentual de sólidos	Tasa de descarga, tamaño de reducción, consumo de energía

Otro factor relevante es la velocidad a la cual el molino es rotado, debido a que es un factor que afecta sobre la cantidad de producto generado y sobre el desgaste tanto de la carcasa del molino como de los medios de molienda. En algunos casos, el conocimiento de la trayectoria que siguen los medios de molienda es muy útil para determinar la velocidad a la cual se debe operar el molino, pues con esto se consigue optimizar los mecanismos de cascada y catarata (Wills & Napier - Munn, 2006).

A continuación, se mencionan las principales variables en la operación:

- **Velocidad de rotación:** La carga del molino es movida mediante fuerzas transmitidas por el revestimiento del molino. Cuando la velocidad es baja o el revestimiento no genera suficiente fuerza sobre la carga, los medios tienden a rodar en un movimiento de cascada, favoreciendo la abrasión y el desgaste, tanto del mineral como de los medios de molienda y el revestimiento del molino. A velocidades mayores, los medios son proyectados en forma parabólica desde una zona superior del molino hasta una zona inferior, favoreciendo el impacto y disminuyendo el desgaste de los medios y del revestimiento del molino. De esta manera, existe una *velocidad crítica* que permite regular ambos mecanismos de molienda y que queda definida como aquella velocidad en donde se alcanza la máxima capacidad de molienda del molino (Wills & Napier - Munn, 2006) (Gupta & Yan, 2006).
- **Porcentaje de sólidos:** El porcentaje de sólidos tiene directa influencia en el consumo específico de energía, así como también en el tamaño granulométrico de los productos. Se ha demostrado que, aplicando la misma cantidad de energía, a mayor contenido de sólidos se genera una menor granulometría, lo cual estaría dado principalmente por el aumento en la probabilidad de impacto entre los medios de molienda y el mineral. Además, dicha disminución en la granulometría podría afectar directamente en la masa de producto generada, dependiendo de los mecanismos de descarga del molino (Kawatra, 2006).



**Ilustración 3.5. Efecto de la concentración de sólidos en los productos de molienda y el CEE. (Kawatra, 2006).**

- **Bolas como medios de molienda:** Se ha estudiado que tanto el diámetro de las bolas como la carga de los medios de molienda en el molino tienen efectos sobre el desempeño de la molienda. Las bolas de diámetro mayor son más adecuadas para material con mayor granulometría, mientras que las bolas de diámetro menor son más eficaces con material más fino. En general, medios de molienda más grandes o más pequeños de lo requerido generan un aumento en el consumo específico de energía y un descenso en la capacidad de molienda, debido a un exceso y defecto de energía, respectivamente. Es debido a esto que para obtener curvas granulométricas considerablemente buenas se deben combinar distintas dimensiones de medios de molienda (Kabezya & Motjotji, 2015) (Magdalinovic, et al., 2012).
- **Tipo y cantidad de agua:** En términos generales, es aceptado que la molienda húmeda es más eficiente que la molienda seca, lo cual se asocia a las reacciones químicas entre las superficies quebradas y las moléculas de agua. Además, el agua está directamente relacionada con la concentración de sólidos, lo cual fue abordado previamente. No obstante, la cantidad de agua también tiene un efecto importante sobre la reología de la pulpa ya que contribuye a modificar su viscosidad y por lo tanto afecta la forma en que la pulpa fluye y en cómo el mineral toma contacto con los medios de molienda. Por otro lado, existen efectos químicos que podrían ser atribuidos a los iones presentes en distintos tipos de agua, los cuales afectan la química de la pulpa y los procesos posteriores a la molienda (Lin & Metzmage, 1968) (Azizi, et al., 2013).

### 3.1.3.2. Insumos relevantes en molienda de minerales

Los principales insumos utilizados en una operación de molienda húmeda son la energía eléctrica, el agua y el acero, tanto para revestimiento como para medios de molienda.

- **Energía eléctrica:** Es importante comprender que la molienda es la etapa más consumidora de energía en todo el procesamiento de minerales. Ha sido estimado que, en Estados Unidos, el 50% de la energía consumida en conminución es destinada a la molienda, mientras que, en Chile, el año 2015, el 52% de la energía total utilizada en procesos mineros fue utilizada en procesos de conminución (en el período 2001 – 2015 este valor fue de 50%). Ante escenarios complejos en el suministro energético se debe ser cuidadoso en los eventuales costos que se podrían generar a raíz de la operación de molinos. Además, gran parte de la energía es disipada por los equipos, haciendo de ésta un insumo fundamental para la molienda (Lynch, 2015) (Comisión Chilena del Cobre, 2016).
- **Agua:** Tal como fue expuesto en la sección anterior, el agua es fundamental durante el proceso de molienda pues permite aumentar la eficiencia de la operación. En términos generales, el agua es de suma relevancia para todo el procesamiento de minerales (plantas concentradoras), lo cual abarca la molienda, flotación, clasificación y espesamiento de productos. Su importancia se ve reflejada en el alto consumo que representa respecto de otras etapas del proceso minero, alcanzando el 71% del total de las aguas continentales, aproximadamente (Ilustración 3.6 (a)). Por otra parte, dado que el agua es un insumo crítico para la globalidad de un proyecto minero, se hace absolutamente necesario que las plantas concentradoras cuenten con óptimos sistemas de recuperación y recirculación de agua, generando así la denominada *agua de proceso*. La Ilustración 3.6 (b) muestra que gran parte del agua es obtenida a partir del proceso de recirculación. Además, en promedio, las plantas concentradoras chilenas recuperaron 73.2% del total del agua utilizada durante el año 2015. El agua de proceso presenta ciertas diferencias con el agua fresca ya que posee iones y reactivos en solución, lo cual cambia las propiedades de conductividad del agua, su dureza y variables químicas como el  $E_h$  y el pH. Esto puede impactar directamente la química de la pulpa mineral en el proceso de molienda, lo cual será abordado posteriormente (Comisión Chile del Cobre, 2016) (Azizi, et al., 2013).

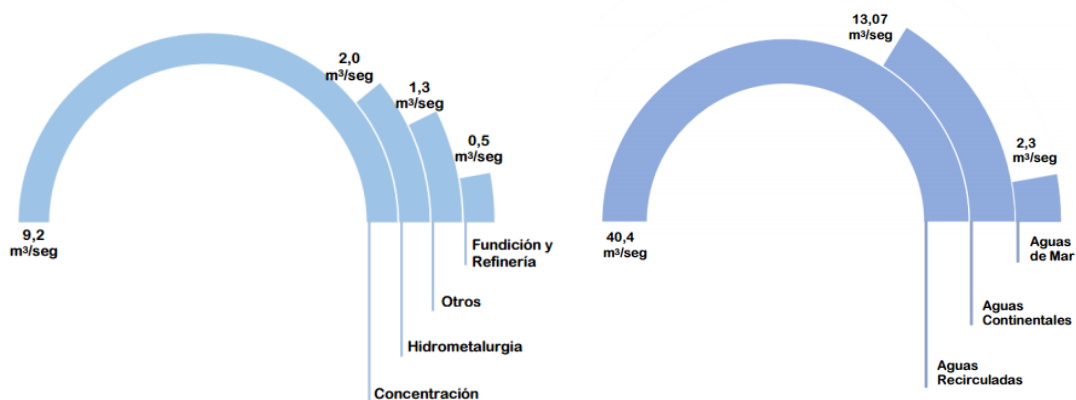


Ilustración 3.6. Áreas de consumo (a, izda.) y Fuentes de abastecimiento (b, dcha.) de agua en Chile. (COCHILCO, 2016).

- **Acero para revestimiento:** Durante la molienda el acero es utilizado como materia prima para medios de molienda y como revestimiento interno de los molinos. El tipo de revestimiento depende del tipo de medio de molienda que se



utilice. Cuando se usan barras, es típico que los revestimientos sean aleaciones de acero de alta resistencia, con cierto contenido de cromo, molibdeno y magnesio, de forma plana y ligeramente cónica, para poder mantener centradas las barras. Cuando se usan bolas, el revestimiento debe ser tal que la carga del molino sea arrastrada por el revestimiento durante la rotación del molino, lo cual genera menos desgaste que en el caso de un molino de barras. En estos molinos, el revestimiento suele estar compuesto de aleaciones de hierro fundido con cierto contenido de níquel. En general, los revestimientos son un costo bastante considerable en molienda y es por ello que se tiende a seleccionar el material que mejor durabilidad tenga frente al desgaste al que se ve expuesto, pues además el reemplazo de este insumo representa un gran aumento en los costos de mantención. Los actuales aceros tienen un buen comportamiento frente al desgaste, por lo que no son objeto de estudio en esta tesis (Wills & Napier - Munn, 2006).

- **Acero para medios de molienda:** Los principales medios de molienda utilizados son las bolas, a excepción de los circuitos de molienda convencional en donde se combina un molino primario de barras con uno secundario de bolas. Las bolas de molienda son esferas de acero y otros elementos menores de entre 1 y 6 [in] de diámetro que cumplen la función de disminuir el tamaño de las partículas de mineral mediante los mecanismos expuestos previamente. Son utilizadas en circuitos de molienda unitaria y en circuitos de molienda semi autógena, de tal forma que constituyen un apoyo en los molinos SAG y son el único medio de molienda en molinos de remolienda (Azizi, et al., 2013) (Wills & Napier - Munn, 2006). La Tabla 3.2 muestra el porcentaje de volumen que ocupan las bolas respecto del volumen total de molino, mientras que la Tabla 3.3 muestra el tamaño de las bolas que se utilizan en los distintos equipos (Comisión Chilena del Cobre, 2015).

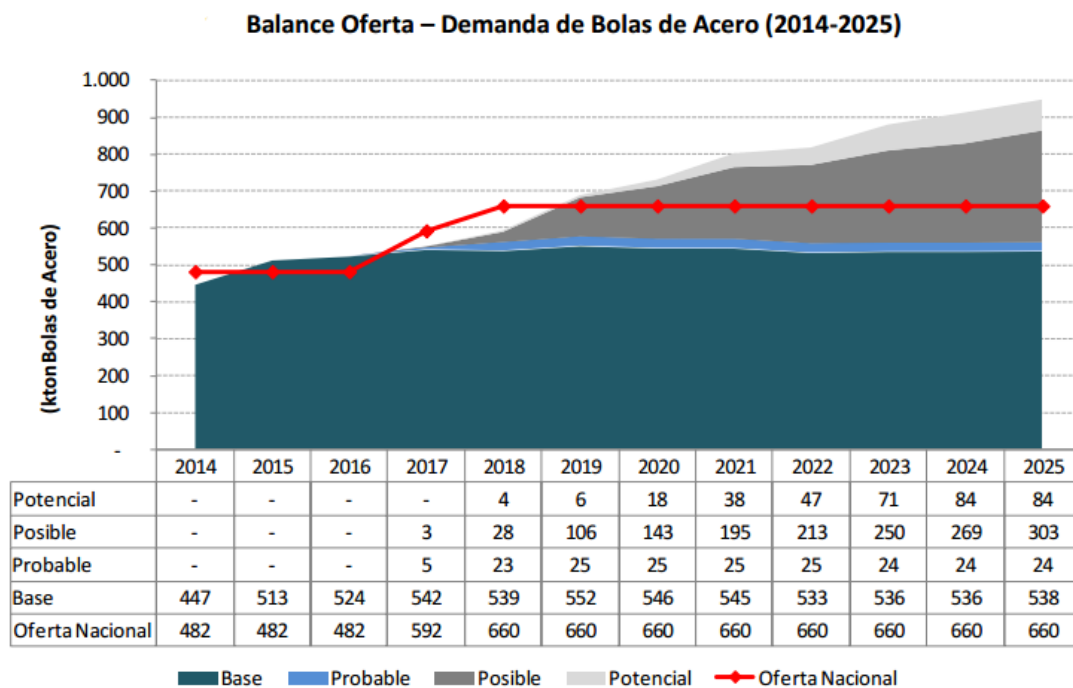
**Tabla 3.2. Grado de llenado de molinos con medios de molienda. (COCHILCO, 2015).**

Tipo de molino	Grado de llenado [%]
Bolas	40 – 45
Bolas (remolienda)	25 – 30
SAG	10 – 15

**Tabla 3.3. Tamaño de medios de molienda por tipo de molino. (COCHILCO, 2015).**

Tipo de molienda	Tamaño de bolas [in]
SAG	4 – 6
Bolas	1 – 4
Vertical	0.5 – 1.5
Ultra fina (ISA)	< 0.1

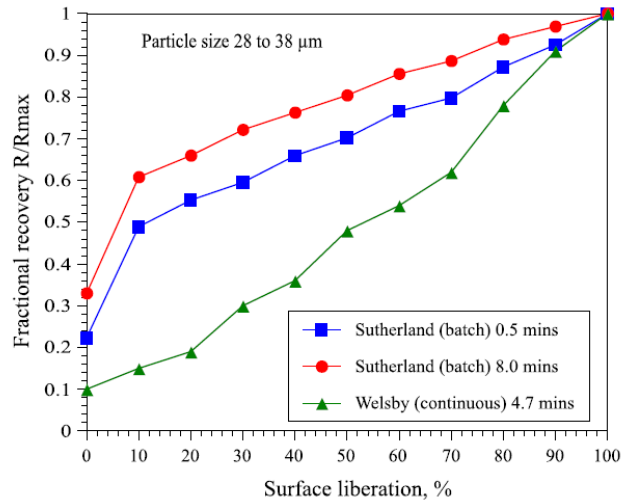
De acuerdo al informe “Análisis del mercado de insumos críticos en la minería del cobre” elaborado por la Comisión Chilena del Cobre en el año 2015, los medios de molienda corresponden a un insumo crítico en la industria minera nacional debido a que la demanda proyectada no podría ser cubierta por la actual oferta (Ilustración 3.7) (Comisión Chilena del Cobre, 2015).



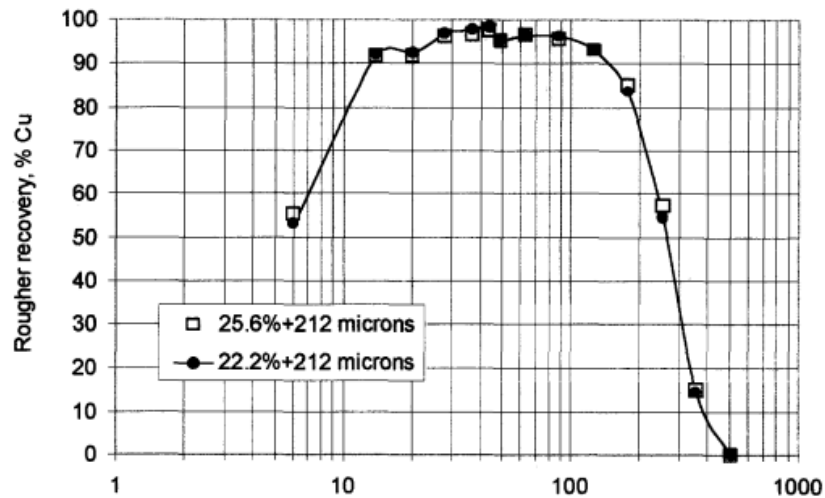
**Ilustración 3.7. Oferta y demanda de bolas de molienda proyectada al 2025. (COCHILCO, 2015).**

### **3.1.3.3. Influencia de la molienda en el procesamiento de minerales**

Como fue expuesto anteriormente, la molienda tiene un efecto mayor a lo largo del procesamiento de minerales pues al reducir la granulometría del mineral promueve la liberación de las especies de interés y con ello favorece el proceso de concentración (Ilustración 3.8). No obstante, moler a tamaños ultrafinos tiene un efecto contraproducente para la flotación de minerales, pues se empobrece la recuperación de la operación unitaria (Ilustración 3.9). Esto se suma al costo energético que implica alcanzar un menor tamaño de partícula, por lo cual se debe ser muy cuidadoso al seleccionar el tamaño objetivo para el producto de molienda. En general, se ha aceptado que la flotación tiene buen desempeño para partículas con una granulometría entre 10 y 200 [µm], siendo 180 [µm] una dimensión típica para flotación primaria (Rahman, et al., 2012) (Yianatos, et al., 2000) (Jameson, 2012).



**Ilustración 3.8. Efecto de la liberación en la recuperación en flotación. (Jameson, 2012).**



**Ilustración 3.9. Efecto del tamaño de partícula en la recuperación en flotación. (Yianatos, 2000).**

Por otro lado, en molienda húmeda existen distintos factores que tienden a modificar la química de la pulpa y existen diversos estudios que dan cuenta del efecto que tiene la química de la pulpa en flotación, lo cual es abordado a continuación.

### 3.1.3.4. Química de molienda

Cuando se habla de la química de molienda se hace referencia principalmente a tres características de la pulpa mineral que se genera durante el proceso y a la relación que éstas características tienen con el ambiente de la operación: potencial químico de pulpa, pH de la pulpa y oxígeno disuelto en la pulpa. Cabe destacar que tales propiedades no tienen mayor efecto en los procesos de conminución, pues el objetivo en estas etapas es únicamente generar un cambio físico en el tamaño de las partículas. No obstante, los cambios químicos generados repercuten fuertemente en los procesos de concentración, como lo es la flotación, haciéndose necesario tener cierto grado de control durante la conminución.

## **pH de pulpa**

El pH de la pulpa mineral es el pH resultante en la mezcla de minerales con agua tras alcanzar un equilibrio químico. El pH de la pulpa es un factor altamente relevante para el proceso de flotación pues contribuye a modificar las características superficiales de los minerales y con ello, afecta el proceso de adsorción de los colectores. Durante molienda húmeda, el pH de la pulpa tiende a cambiar con el tipo de agua que se utilice, así como también por la disolución de especies y por la adición de reactivos que permitan acondicionar la pulpa (como la cal para flotación). La Tabla 3.4 muestra cómo varían las condiciones químicas en distintos flujos de una planta concentradora (Levay, et al., 2001).

El pH es una medida de la acidez o la alcalinidad de una disolución acuosa en términos de las especies disueltas en el medio acuoso. Normalmente, se mide la concentración de cationes hidrógeno  $H^+$  (acidez) o la concentración de aniones hidroxilos  $OH^-$  (alcalinidad). Para medir el pH de las pulpas minerales lo más común es generar un potencial eléctrico proporcional al pH de la disolución, utilizando dos electrodos en forma simultánea (electrodo medidor de vidrio y electrodo de referencia Calomel). El electrodo medidor es capaz de generar un potencial proporcional a la concentración de iones hidrógeno en solución, mientras que el electrodo de referencia cierra el circuito y proporciona un potencial constante.

**Tabla 3.4. Condiciones químicas en distintos flujos de una planta concentradora. (Levay, 2001).**

Ubicación del muestro	Fecha	pH	Eh [mV] SHE	D/O [mg/l]
Circuito de agua - Lab. Site	10/12/1996	6.60	+310	0.7
Circuito de agua - Lab. Site	11/12/1996	6.70	+305	2.4
Tanque de espesamiento O/F	11/12/1996	8.17	+372	4.8
Agua decantada de estanques	11/12/1996	6.75	+240	2.0
Tanque de circuito de agua	11/12/1996	6.05	+264	1.8
Descarga del molino	11/12/1996	8.75	+25	0.2
Hydrociclón O/F	11/12/1996	8.50	+300	0.2
Celdar rougher número 1	11/12/1996	8.65	+280	0.2
Alimentación banco scavenger	11/12/1996	8.70	+325	1.2
Relave banco scavenger	11/12/1996	8.70	+335	1.8
Alimentación cleaner número 1	11/12/1996	8.33	+354	0.2
Relave cleaner número 1	11/12/1996	8.34	+353	4.2

## **Oxígeno disuelto en la pulpa**

El oxígeno disuelto se refiere al nivel de oxígeno libre (que no forma compuestos) que está presente en la pulpa mineral. Esta variable tiene un rol complejo en flotación, porque si bien se ha demostrado que el oxígeno libre juega un papel importante en la interacción entre los colectores y los minerales sulfurados, un exceso de oxígeno podría afectar los estados de oxidación de dichos minerales y su posterior comportamiento en flotación (Greet, et al., 2004).

Woodcock y Jones encontraron que el consumo de oxígeno puede asociarse a reacciones con minerales sulfurados, reacciones con sales en solución, abrasión de medios de molienda y reacciones con reactivos (Woodcock & Jones, 1970). A modo general, a raíz de las reacciones anteriores, en molienda el oxígeno disuelto disminuye desde 9 – 11 [ppm] en la alimentación a casi 0 [ppm] en la descarga del molino (Leja & Ramachandra, 2004).

### **Potencial químico de pulpa**

La mayoría de los minerales sulfurados presentan buena conductividad eléctrica pues tienen carácter de semiconductores. Debido a esto, cuando están en solución acuosa puede ocurrir una transferencia de electrones entre especies, generando reacciones redox (galvánicas y celda local) que modifican el potencial químico de pulpa ( $E_h$ ) (Azizi, et al., 2013) (Gu, et al., 2004).

Toda reacción redox se caracteriza por la existencia de dos electrodos: un ánodo, en donde ocurre la semi reacción de oxidación, y un cátodo, en donde ocurre la semi reacción de reducción. Las celdas locales son aquellas reacciones óxido – reducción que toman lugar en la superficie de los mismos sólidos. Una reacción galvánica es una reacción óxido – reducción (redox) que ocurre en forma espontánea en donde una especie de mayor diferencia de potencial estándar actúa como cátodo y otra de menor diferencia de potencial actúa como ánodo. El potencial químico se define como la suma de los potenciales de los electrodos de dichas reacciones redox y representa el potencial eléctrico asociado a la reacción global, la cual, a su vez, es la suma de las semi reacciones que ocurren. Es imposible medir el potencial de un solo electrodo, por lo que es común que se fije arbitrariamente el valor cero a un electrodo particular (electrodo de referencia) para luego determinar los potenciales de los demás electrodos en forma relativa a dicho electrodo de referencia (Chang & College, 2002).

A raíz del carácter semiconductor de los minerales sulfurados, en molienda húmeda se generan diferentes pares galvánicos que modifican el potencial químico de la pulpa. Las reacciones redox de los minerales sulfurados ocurren principalmente en dos situaciones: celdas locales e interacciones galvánicas. En molienda húmeda, las celdas locales se dan en los sistemas sulfuro – agua y medio de molienda – agua, mientras que las reacciones galvánicas se dan en los sistemas sulfuro – sulfuro – agua y sulfuro – medio de molienda – agua (Gu, et al., 2004).

La Tabla 3.5 muestra las diferencias de potencial de los medios de molienda más utilizados y de algunos de los más típicos minerales sulfurados presentes en las pulpas minerales. Se ha demostrado que, en un sistema con múltiples especies minerales presentes, se dan múltiples reacciones galvánicas, las cuales modifican el potencial químico de pulpa, influyendo directamente en el proceso de flotación (Gu, et al., 2004).

**Tabla 3.5. Diferencias de potencial de minerales sulfurados a pH neutro. (Gu, 2004).**

Mineral	Solución	Diferencia de potencial (vs SHE) [mV]		
		N <sub>2</sub>	Aire	O <sub>2</sub>
Galena	Agua destilada	142	172	217
	0.5 mol/L NaCl (pH 10.5)	45	-	95
Esfalerita	0.5 mol/L NaCl (pH 10.5)	30	-	60
Pirita	Agua destilada	405	445	485
	0.001 mol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	389	391	393
Pirrotita	Agua destilada	125	262	295
Arsenopirita	Agua destilada	277	303	323
Calcopirita	Agua destilada	190	-	371
	0.05 mol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	115	-	265
	0.5 mol/L NaCl (pH 10.5)	65	-	115
Acero de molienda	Agua destilada	-515	-335	-175
	0.5 mol/L NaCl	-395	-	-
Ferroníquel	0.5 mol/L NaCl (pH 10.5)	-255	-	-205

Por otro lado, el hecho de que la mayoría de los sulfuros presente una diferencia de potencial mucho mayor a la de los medios de molienda, implica que ellos actuarán como cátodo, promoviendo la oxidación de los medios de molienda y contribuyendo a su desgaste por corrosión. Esta reacción se suma a las que ocurren entre minerales y también modifica el potencial químico de la pulpa de molienda. Además, este par galvánico no sólo influye en flotación al modificar el potencial de la pulpa, ya que la reacción de reducción corresponde a la reducción del oxígeno, consumiendo el oxígeno disponible en la pulpa y afectando la adsorción de los colectores durante flotación.

Para monitorear las propiedades redox de una pulpa, se suele utilizar un electrodo de platino como electrodo de referencia, debido a que es altamente resistente a la corrosión. El potencial que se mide es el potencial mixto, el cual considera la diferencia de potencial de las reacciones y el potencial de la solución. Si se cambia el electrodo de referencia, el potencial medido varía (Finch & Labonte, 1989).

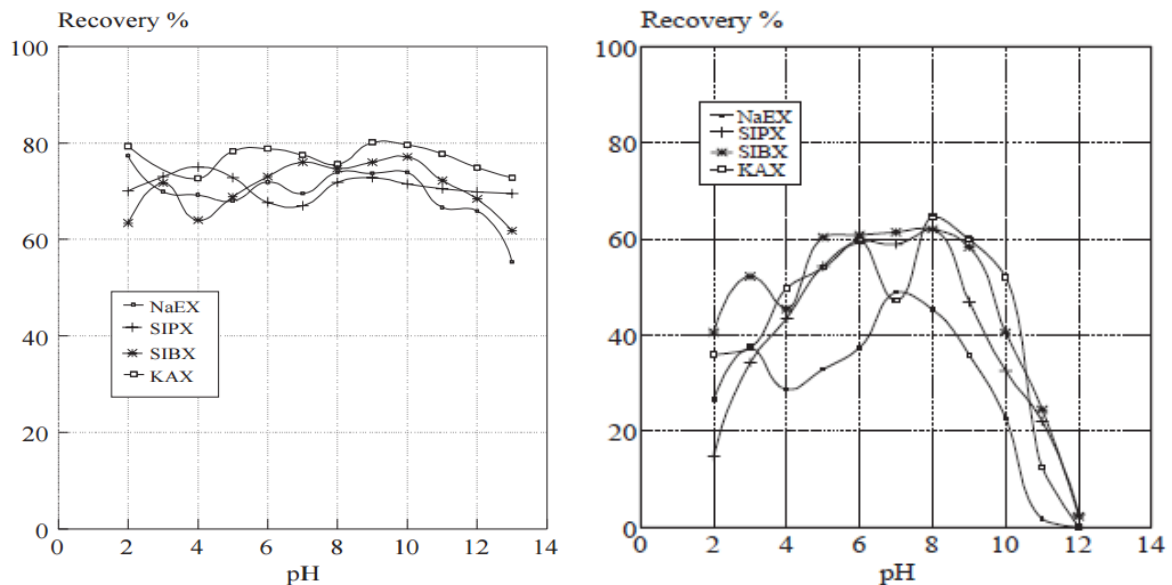
### **3.1.3.5. Cambios en la química de molienda y efecto en flotación**

Ha sido ampliamente estudiado que la química de molienda es de suma importancia para la selectividad del proceso de flotación, ya que la flotabilidad depende principalmente de las propiedades superficiales de los minerales, las que a su vez dependen de las condiciones químicas del medio.

#### **Cambios en el pH de pulpa**

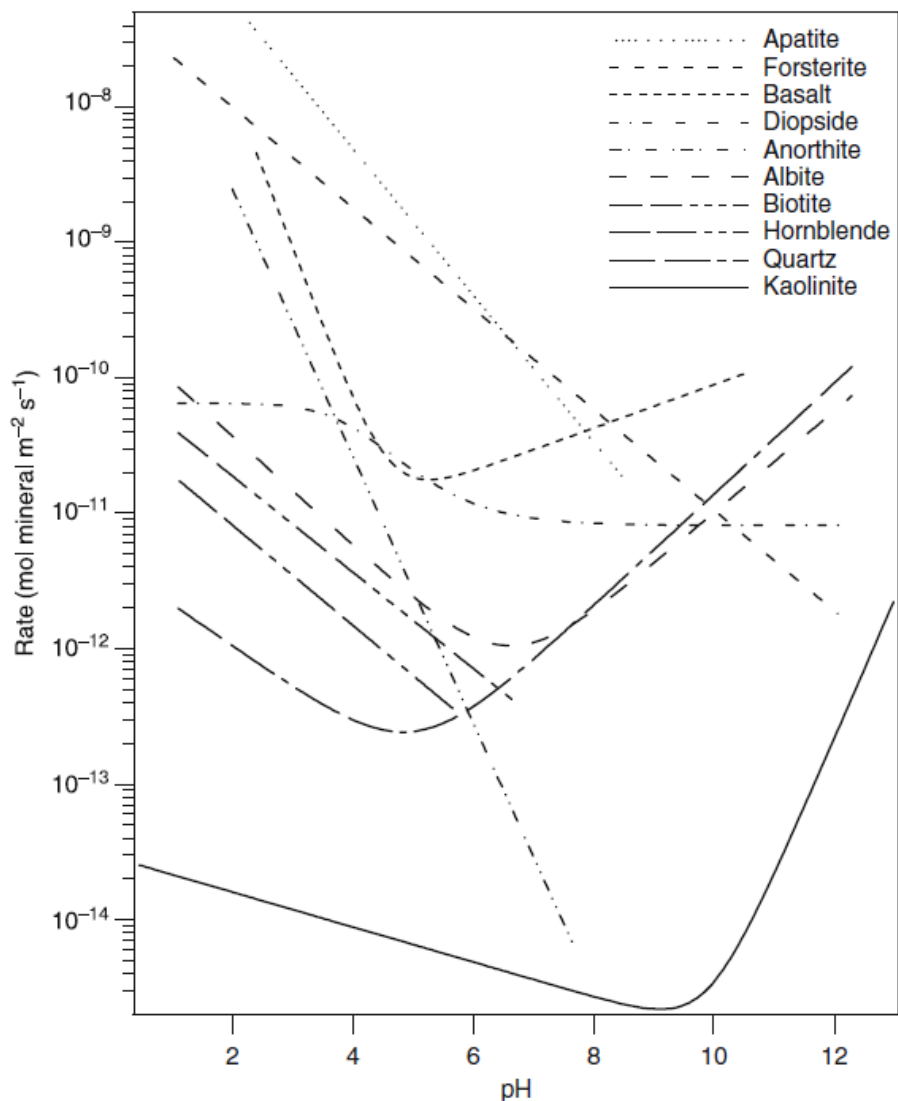
Cuando un mineral está en contacto con un líquido, se desarrolla una carga eléctrica superficial, que es compensada por una distribución equivalente de carga en la fase acuosa. Entre esta capa y el seno del líquido se forma una capa difusa de contraiones. Si hay cambios en el pH de la pulpa se modifica la carga superficial de los minerales,

alterando posibles interacciones electrostáticas entre especies. En particular, uno de los mecanismos de adsorción de los colectores responde a una adsorción electrostática, en donde se propone que la doble capa eléctrica genera un campo eléctrico débil, atrayendo moléculas de baja constante dieléctrica, tales como moléculas orgánicas (colectores), fomentando propiedades hidrófobas en la superficie del mineral. Cada colector tiene un rango de pH óptimo para alcanzar la máxima recuperación, por lo que, en algunos sulfuros, variaciones en el pH suelen afectar el desempeño de la flotación (Ilustración 3.10) (Bulatovic, 2007) (Göktepe, 2002).



**Ilustración 3.10. Recuperación en flotación para la calcopirita (izda.) y pirita (dcha.) a distintos pH y colectores. (Göktepe, 2002).**

El pH de la pulpa puede variar según el agua utilizada durante la molienda ya que el agua de proceso, recuperada en las etapas de espesamiento y filtración, tiene una amplia variedad de especies disueltas, así como reactivos químicos de otras etapas. También pueden generarse cambios en el pH a partir de la adición de reactivos que permitan acondicionar el mineral para la flotación durante el proceso de molienda. Específicamente, se utiliza cal para subir el pH y optimizar la flotación de los sulfuros de cobre. Sin embargo, uno de los aspectos claves que puede cambiar el pH de una pulpa es la presencia de álcalis o elementos pertenecientes a la familia de los metales alcalinos y los metales alcalinos – térreos, los cuales son capaces de alcalinizar un medio acuoso y generar grupos hidroxilos en solución, modificando el pH de la pulpa. Los alcalinizantes más comunes pueden encontrarse fácilmente en un depósito mineral del tipo porfídico y son los siguientes: carbonato de sodio, hidróxido de sodio, cal hidratada cálcica, cal viva cálcica y cal dolomítica. Además, los elementos alcalinizantes pueden encontrarse en otros minerales de abundancia importante en un depósito, como lo son los silicatos y las arcillas (Ilustración 3.11) (Brantley, et al., 2008).



**Ilustración 3.11. Tasas de disolución predichas en función del pH para distintos minerales.**

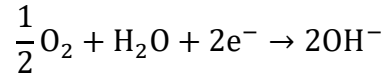
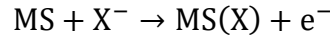
### **Cambios en el oxígeno disuelto**

Otro mecanismo de adsorción de colectores es el químico/electroquímico, en donde el oxígeno disuelto juega un papel muy importante. En un medio acuoso alcalino, los sulfuros reaccionan con el oxígeno disuelto, generando especies oxidadas en su superficie, las cuales reaccionan posteriormente con los iones colectores para formar sales metálicas de menor solubilidad que las especies oxidadas. Lo anterior podría explicarse a partir de que el oxígeno consume los electrones libres de la superficie de los minerales y cambia el tipo de semiconductor de tipo *n* a tipo *p*, lo cual favorece la adsorción de los iones de colector debido a los agujeros o huecos en el nuevo semiconductor (Bulatovic, 2007) (Hu, et al., 2009).

Por otro lado, bajo la teoría electroquímica de la flotación, el colector se adsorbe en la superficie del mineral a partir de una semi reacción de oxidación, la cual ocurre

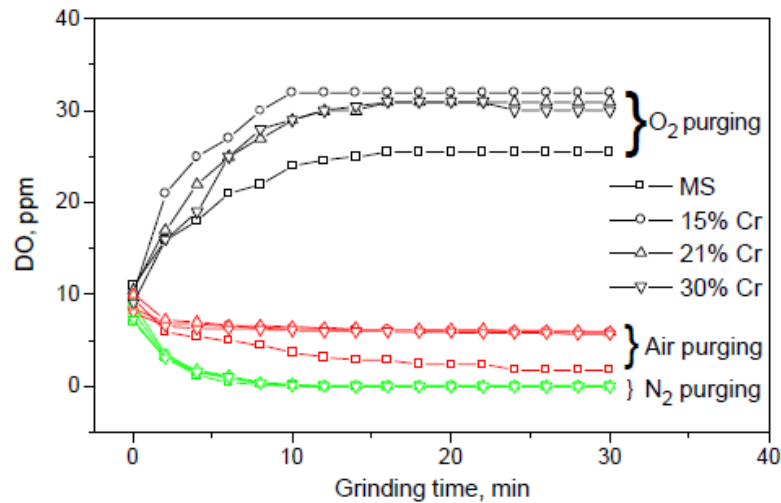


simultáneamente a la reducción del oxígeno disuelto (Ecuación 3.5) (Fuerstenau, et al., 2007) (Bulatovic, 2007) (Hu, et al., 2009).



**Ecuación 3.5. Mecanismo de adsorción electroquímica de colectores.**

Los cambios en el nivel de oxígeno disuelto en una pulpa de molienda provienen principalmente de las reacciones óxido – reducción que ocurren durante la operación unitaria, en donde la oxidación de los minerales sulfurados o del acero de molienda (MS) es acompañada por una reducción del oxígeno disuelto, haciendo disminuir su concentración y dificultando los mecanismos de adsorción anteriormente expuestos. Esto puede ser apreciado en la Ilustración 3.12, en donde bajo condiciones aireadas (air purging) el oxígeno disuelto tiende a disminuir cuando se utilizan aceros como medios de molienda (MS). Las reacciones descritas también modifican el potencial de pulpa y son abordadas a continuación (Hu, et al., 2009) (Huang & Grano, 2006).

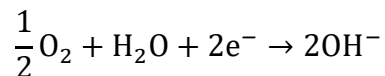


**Ilustración 3.12. Evolución del oxígeno disuelto durante molienda. (Huang, 2006).**

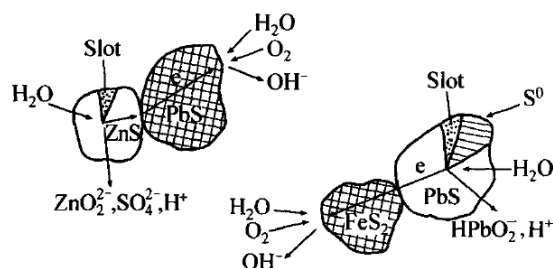
### **Cambios en el potencial de pulpa**

Tal como fue expuesto anteriormente, un proceso de molienda es abierto a la atmósfera y debido al carácter semiconductor de algunos minerales sulfurados, en medio acuoso se generan reacciones óxido – reducción entre minerales y entre minerales y medios de molienda. Dichas reacciones tienden a modificar el potencial químico de pulpa pues generan corrientes galvánicas que cambian el potencial mixto del medio. Además, la más probable reacción de reducción es la reducción del oxígeno, extrayendo oxígeno disuelto del medio y dificultando la interacción mineral – colector y el posterior proceso de flotación (Gu, et al., 2004).

Por el lado de la interacción entre sulfuros, se tiene que cuando dos minerales sulfurados presentan gran diferencia entre sus potenciales estándar, el sulfuro con menor diferencia de potencial actúa como ánodo, mientras que el otro actúa como cátodo. El sulfuro anódico puede ver mejorado su desempeño en flotación pues su superficie oxidada favorece la interacción con los colectores, mientras que la reacción de reducción de oxígeno (Ecuación 3.6) ocurre en el sulfuro más noble (que usualmente es pirita) (Ilustración 3.13). Este mecanismo explica la selectividad en la flotación de sulfuros y el potencial global de las reacciones generadas puede ser leído como el potencial de pulpa cuando no existen otras interacciones redox (Xiang & Yen, 1998) (Goncalves, et al., 2003).

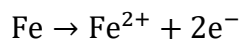


**Ecuación 3.6. Reacción de reducción del oxígeno.**

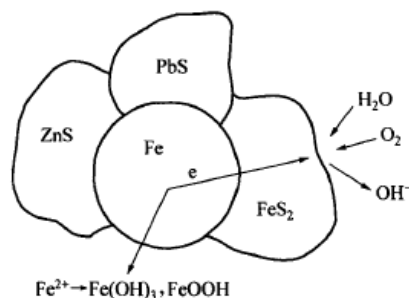


**Ilustración 3.13. Ejemplo de interacción electroquímica entre minerales sulfurados. (Gu, 2004).**

Por el lado de las interacciones galvánicas entre los medios de molienda y los minerales sulfurados se tiene que, al igual que en el caso anterior, el material con menor diferencia de potencial actúa como ánodo, mientras que el material con mayor potencial actúa como cátodo. De acuerdo a lo mostrado en la Tabla 3.5, la gran mayoría de los sulfuros tiene una diferencia de potencial mayor a la del material tradicional con el que se elaboran los medios de molienda, por lo que los medios actúan como ánodo y la reducción del oxígeno ocurre en la superficie de los minerales. La reacción de oxidación anódica que ocurre en este caso es la oxidación del hierro contenido en los medios de molienda (Ecuación 3.7) (Ilustración 3.14).

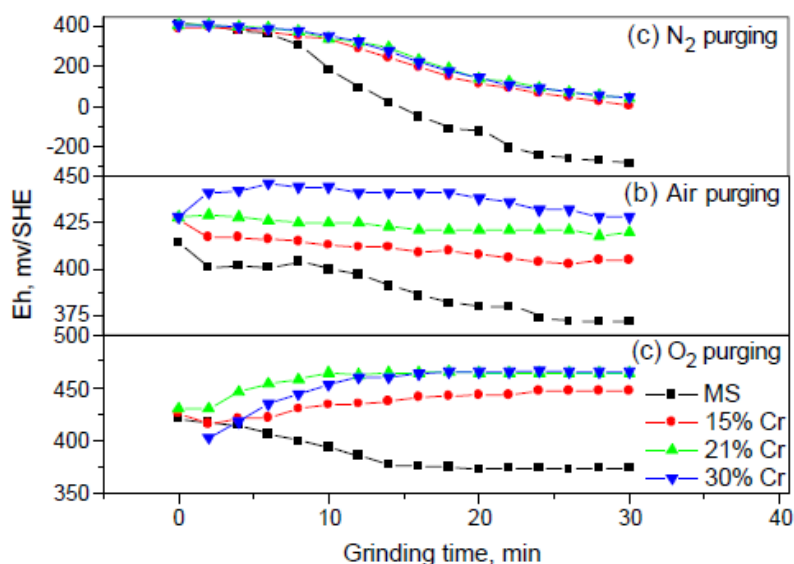


**Ecuación 3.7. Reacción de oxidación del hierro.**



**Ilustración 3.14. Ejemplo de interacción electroquímica entre minerales sulfurados y los medios de molida. (Gu, 2004).**

A raíz de las dos interacciones descritas se ha observado que la interacción galvánica del hierro de los medios de molida genera productos hidrofílicos en la superficie de los minerales, inhibiendo la flotación de algunas especies. Sin embargo, este efecto no es generalizado en todos los minerales, puesto que algunos tienen mejor flotabilidad en estas condiciones. Por otro lado, con la contribución de ambos tipos de reacciones, el  $E_h$  de la pulpa de molida tiende a ser modificado, influyendo sobre la flotación. Al respecto, es sabido que, con un bajo potencial de pulpa, la adsorción de los colectores no es favorecida, mientras que con altos potenciales de pulpa se promueve la oxidación superficial de especies y con ello la hidrofilidad. Distintos experimentos han demostrado que, bajo las condiciones de una molida aireada, el potencial de pulpa tiende a disminuir, principalmente por la disminución del oxígeno disuelto. Lo anterior se observa en la Ilustración 3.15, en donde utilizando medios de molida de acero, en condiciones aireadas, el potencial de pulpa disminuye fuertemente durante la molida (Gu, et al., 2004) (Hu, et al., 2009) (Huang & Grano, 2006).



**Ilustración 3.15. Evolución del potencial de pulpa durante molida. (Huang, 2006).**

### 3.1.3.6. Interacción entre los parámetros de la química de molienda

La relación entre los parámetros que definen la química de una pulpa de molienda es evidente. Por el lado del potencial de pulpa y del oxígeno disuelto, se tiene que cuando disminuye el oxígeno disuelto, el potencial de pulpa también disminuye, pudiendo explicar una variable en términos de la otra. Ambos parámetros han sido estudiados en relación a la cantidad de hierro que se desprende desde los medios de molienda, encontrando que los potenciales son más reductores y el oxígeno disuelto es menor a medida que aumenta la corrosión de los medios de molienda y hay más hierro en el medio (Ilustración 3.16) (Greet, 2008).

Por el lado del pH y el potencial químico de la pulpa, se ha encontrado que, para distintos sulfuros, a medida que sube el pH, el potencial de pulpa disminuye y se pueden generar variaciones en la recuperación en flotación. En particular, Göktepe reportó que, en la flotación de sulfuros puros, la recuperación del mineral está íntimamente relacionada con el potencial químico de la pulpa y que, a su vez, éste tiene una clara relación con el pH de la pulpa, existiendo rangos para ambas variables en donde la recuperación alcanza valores mayores (Ilustración 3.17) (Göktepe, 2002).

Por otro lado, existen distintos estudios que demuestran que el  $E_h$  es un buen indicador de la flotabilidad de minerales. Por lo tanto, considerando lo expuesto en esta sección, se concluye que estudiar el potencial químico de pulpa es útil tanto para evaluar un posible desempeño en flotación como para resumir la evolución de la química de una pulpa. En particular, este parámetro es capaz de resumir las reacciones químicas de disolución, así como también las interacciones galvánicas que ocurren durante molienda. Así mismo, es evidente que la mineralogía juega un rol no menor en la química de molienda y que a su vez, influye en el consumo de los medios de molienda, generando variaciones en el potencial químico de la pulpa (Natarajan & Iwasaki, 1972) (Göktepe, 2002).

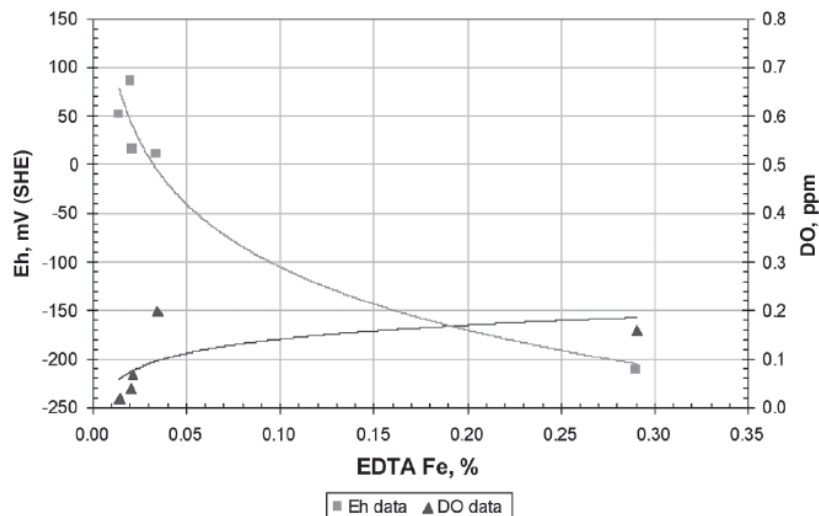
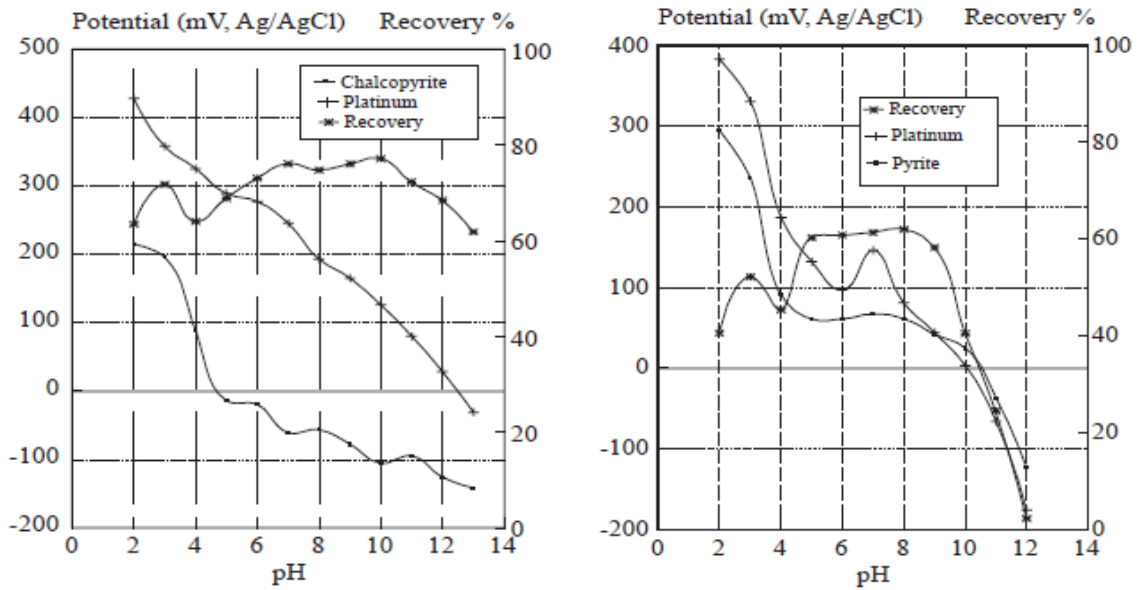


Ilustración 3.16. Relación entre el  $E_h$  y el oxígeno disuelto en función del desgaste de los medios de molienda. (Greet, 2008).



**Ilustración 3.17. Recuperación y  $E_h$  en flotación para la calcopirita (izda.) y pirita (dcha.) a distintos pH. (Göktepe, 2002).**

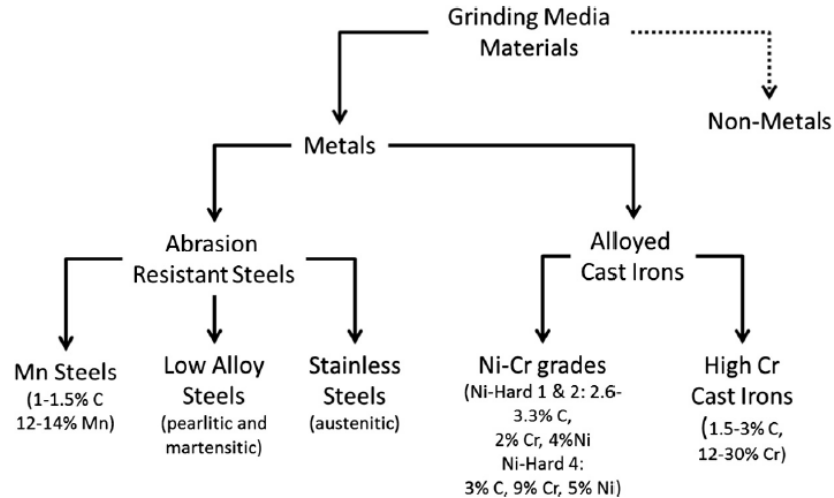
### 3.1.3.7. Consumo de medios de molienda

Tal como fue revisado previamente, a partir del desgaste de los medios de molienda se genera un efecto negativo sobre la flotabilidad de algunos minerales, lo cual se debe en parte a los cambios que este mecanismo provoca sobre la química de la pulpa. Sin embargo, el desgaste de los medios de molienda no se da sólo a partir de reacciones galvánicas como las expuestas con anterioridad, sino que también existe una componente física que debe ser considerada.

El consumo de acero es un aspecto clave para la economía de la operación, ya que cerca del 50% del costo de la operación unitaria está contenido en el consumo de medios de molienda y de revestimientos de molinos. Más aún, Moema expuso que, en algunos casos, el costo de los medios puede representar entre el 40 y el 45% del costo total de conminución (Moema, et al., 2009) (Aldrich, 2013).

### Tipos de medios de molienda

Actualmente, en la industria se utilizan distintos materiales para confeccionar los medios de molienda, adecuándose cada uno de ellos al costo de la operación y al desgaste al que se ven expuestos durante su vida útil. Los aceros con cierto contenido de cromo, níquel y/o molibdeno son considerados como los materiales de mejor calidad, mientras que los de acero de baja aleación, como lo es el acero con bajo contenido de carbono, son los más baratos y los que más se utilizan en molienda de minerales (Ilustración 3.18) (Aldrich, 2013).



**Ilustración 3.18. Materiales usados para medios de molienda. (Aldrich, 2013).**

En Chile se producen dos tipos de bolas para molienda: acero forjado y acero fundido. Las de acero forjado tienen un mayor precio, pero son entre 10 y 15% más rentables, debido a su menor desgaste.

### **Proveedores de medios de molienda en Chile**

Las principales empresas fabricantes de medios de molienda se presentan a continuación (Comisión Chilena del Cobre, 2015):

- **Moly – Cop Chile S.A.**: Es la principal empresa productora y exportadora de medios de molienda en Chile, aportando alrededor del 80% de la oferta nacional. En Chile, Moly – Cop abastece prioritariamente a la gran minería. Su oferta se basa en medios de molienda de acero forjado.
- **SK Sabo S.A.**: Empresa controlada principalmente por Magotteaux que produce bolas de acero forjado para abastecer a la mediana y pequeña minería.
- **Proacer S.A.**: Empresa controlada en su totalidad por Magotteaux que produce bolas de acero fundido para abastecer a la industria minera en general.
- **Elecmetal (Changshu Co Ltd.)**: Es el principal importador de medios de molienda en Chile, correspondiente a una Sociedad Joint Venture 50/50 “ME Long Teng Grinding Media”. La principal exportación corresponde a bolas de acero forjado (97% del total).

La composición típica de los medios de molienda de acero forjado utilizados en Chile de acuerdo al productor, se muestra en la Tabla 3.6, en donde la base de la aleación es hierro.

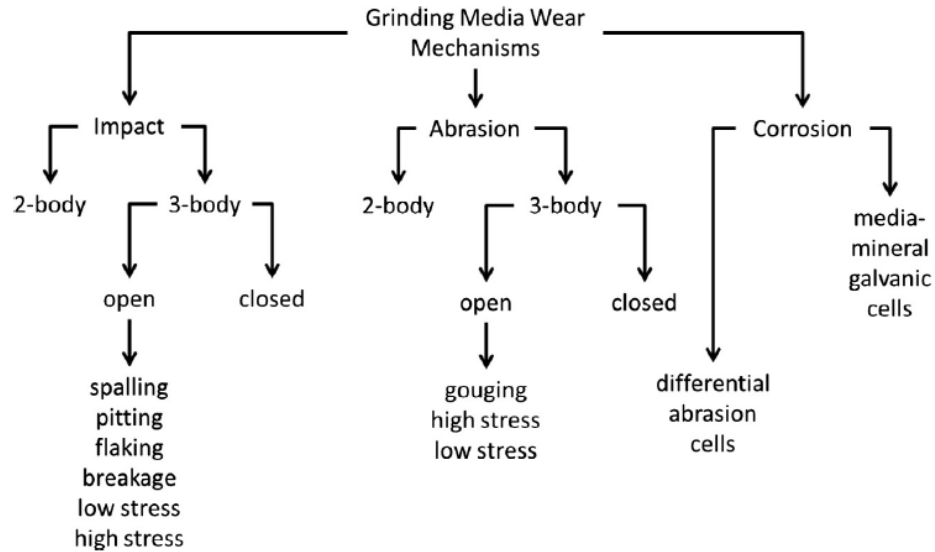
**Tabla 3.6. Composición de medios de molienda de acero forjado.**

Proveedor	C	Mn	Si	Cr	Mo	S	P
Moly-Cop (1)	0.85-1.10	0.40-1.20	0.15-0.45	0-1.10	0-0.20	0.04 máx	0.035 máx
Moly-Cop (2)	0.65-0.90	0.80-1.20	0.15-0.45	0.60-1.10	0-0.20	0.04 máx	0.035 máx
Moly-Cop (3)	0.85-1.10	0.40-1.20	0.15-0.45	0.40-1.10	0-0.20	0.04 máx	0.035 máx
Changshu Co (1)	0.42-0.50	0.50-0.80	0.17-0.37	0.25 máx	-	0.04 máx	0.04 máx
Changshu Co (2)	0.65-0.78	0.70-1.20	0.17-0.37	0.55-0.60	-	0.035 máx	0.035 máx
Changshu Co (3)	0.57-0.65	0.70-1.0	0.17-0.37	0.25 máx	-	0.04 máx	0.04 máx
Changshu Co (4)	0.60-0.65	0.70-1.0	0.17-0.40	0.70-1.20	-	0.035 máx	0.035 máx
Changshu Co (5)	0.37-0.45	0.50-0.80	0.20-0.40	0.80-1.10	-	0.035 máx	0.035 máx
Changshu Co (6)	0.62-0.70	0.90-1.20	0.17-0.37	0.25 máx	-	0.04 máx	0.04 máx

### **Mecanismos de desgaste de medios de molienda**

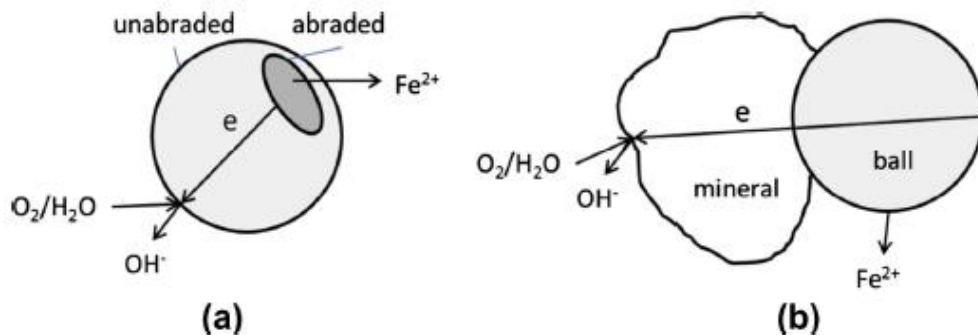
Durante molienda húmeda se generan pérdidas de masa de los medios de molienda, lo cual puede ser atribuido a tres mecanismos que ocurren en forma simultánea: abrasión, impacto y corrosión (Ilustración 3.19) (Radziszewski, 2002) (Aldrich, 2013).

- **Desgaste abrasivo:** Cuando la cascada es la caída dominante de los medios de molienda, el desgaste por abrasión es el principal mecanismo de desgaste de los medios. Se ha concluido que este mecanismo es fuertemente influenciado por la reología de la pulpa, pues entre más viscosa sea, mayores dificultades tendrán los medios de molienda para moverse dentro del molino, generando mayor roce y promoviendo el desgaste físico. Este tipo de desgaste no es tan fuerte cuando se utilizan medios de molienda basados en aleaciones con cromo, níquel o molibdeno.
- **Desgaste por impacto:** Cuando dos medios de molienda (bolas) colisionan, se genera una transferencia de energía entre los medios, transmitida en forma de ondas de compresión que se propagan de manera radial por el interior del medio a partir del punto de contacto. Si estas ondas de compresión alcanzan áreas de impedancia acústica, provocan un desajuste en el interior del medio, apareciendo ondas de tensión que se reflejan desde el interior del cuerpo hacia su superficie, astillándola y promoviendo la pérdida de masa. Este mecanismo usualmente se observa en grandes molinos.



**Ilustración 3.19. Mecanismos de consumo de medios de molienda. (Radziszewski, 2002).**

- Desgaste corrosivo:** Tal como fue visto anteriormente, dentro de un molino de molienda en húmedo se generan interacciones óxido – reducción debido al carácter semiconductor de algunos minerales. Para el desgaste corrosivo de los medios de molienda se han propuesto dos modelos: celdas locales de abrasión e interacciones galvánicas (Ilustración 3.20). En la celda local de abrasión el oxígeno se reduce en la superficie del medio de molienda, mientras que el acero no desgastado funciona como ánodo y se oxida en el proceso. En el sistema galvánico las partículas de mineral actúan como cátodo y en su superficie se reduce el oxígeno, promoviendo la oxidación de los medios de molienda. No obstante, independiente del modelo, diversos autores han expuesto que la interacción electroquímica que se genera en el desgaste corrosivo debe ser considerada en forma simultánea a las interacciones entre los minerales (Aldrich, 2013).



**Ilustración 3.20. Modelos de corrosión: celda local de abrasión (izda. (a)) e interacción galvánica (dcha. (b)). (Aldrich, 2013).**

Los estudios desarrollados en el área dan cuenta que el desgaste corrosivo influye fuertemente en flotación y que suele ser un mecanismo de desgaste importante en sistemas oxigenados (abiertos a la atmósfera) y con alto contenido de minerales



sulfurados (Aldrich, 2013) (Goncalves, et al., 2003) (Greet, et al., 2004) (Huang, et al., 2006) (Cheng, et al., 1993).

Por otro lado, el desgaste corrosivo está directamente relacionado con la reactividad del medio molienda. En este sentido se ha encontrado que las aleaciones con mayor contenido de cromo tienden a ser menos reactivas pues, al igual que el acero inoxidable y los medios cerámicos, la formación de una capa pasivante en la superficie de los medios permitiría disminuir el desgaste. Por el contrario, los medios de molienda actualmente utilizados (acero forjado) presentan la mayor tasa de reactividad y de desgaste por corrosión (Aldrich, 2013).

En molienda húmeda, la corrosión es el principal mecanismo de consumo de medios. Algunos autores han concluido que a lo menos el 50% del desgaste total de un medio de molienda podría ser atribuido a la corrosión, incluso pudiendo alcanzar hasta un 90%, dependiendo de las condiciones del proceso (Aldrich, 2013).

### **VARIABLES OPERACIONALES QUE INFLUYEN EN EL DESGASTE DE LOS MEDIOS DE MOLIENDA**

En la sección 3.1.3.1 se expusieron algunos factores operacionales que influían durante un proceso de molienda húmeda. Estas variables también pueden influir en el consumo de los medios de molienda, debiendo seleccionar cuidadosamente los parámetros de operación. A continuación, se describen las principales variables influyentes en el desgaste de los medios.

- **Viscosidad de la pulpa**: Aunque el efecto de la reología de la pulpa es reconocido en el consumo de los medios, los mecanismos no están del todo claros. Sólo se conoce que la abrasión depende del coeficiente de fricción (el cual depende del tipo de material del medio), la dureza del medio y la concentración de minerales que puedan modificar la viscosidad y el pH (Aldrich, 2013).
- **Tamaño de partículas**: Al igual que en el caso de la reología de la pulpa, el efecto del tamaño de las partículas minerales sobre el desgaste de los medios no está del todo claro. Pintaude consideró el efecto del tamaño de partícula en el desgaste abrasivo de medios con alto contenido de cromo, concluyendo que el máximo desgaste se da cuando abundan partículas finas y que esto podría acentuarse en molienda húmeda. Otros autores han expuesto que este comportamiento ocurre debido a que las finas partículas se adhieren a la superficie de los medios de molienda, influyendo en el desgaste de una forma que no está clarificada (Aldrich, 2013) (Chandrasekaran & Natarajan, 1993) (Pintaude, et al., 2001).
- **Velocidad de rotación del molino**: Distintos autores han determinado que el efecto neto de aumentar la velocidad de rotación es disminuir el desgaste de los medios. Sin embargo, este efecto no es apreciado del todo en medio con bajo contenido de cromo. Además, el valor económico para la velocidad de rotación es tal que se alcance la fuerza centrífuga necesaria para generar un correcto movimiento de la carga del molino (catarata y cascada), sin disminuir su capacidad de operación. Este valor actualmente se encuentra en 75% de la velocidad crítica, definida como aquella en donde hay un 100% de fuerza centrífuga y en donde las

medios nunca se desprenden del recubrimiento del molino. A valores mayores de velocidad de rotación el efecto de la abrasión disminuye, haciendo que el consumo de medios sea menor, pero al mismo tiempo, provocando bajas considerables en el desempeño de la molienda (Aldrich, 2013) (Chen, et al., 2006).

- **Contenido de sólidos en el molino:** Iwasaki obtuvo que a medida que aumenta el contenido de sólidos, aumentan la densidad de la pulpa y disminuye el desgaste de los medios de molienda, debido a que el mineral que recubre a las bolas es dominante en términos de dureza, protegiendo a los medios (Iwasaki, 1985).
- **pH:** El pH ha sido reconocido como uno de los factores más influyentes en el desgaste de los medios de molienda, pues a bajos valores de pH, existe mayor disponibilidad de H<sup>+</sup>, lo cual favorece la reducción por reacciones catódicas. Esto podría ser explicado a partir de que a bajos valores de pH no se forma una capa pasivante en la superficie del medio, promoviendo la disolución activa de las bolas junto con la reducción de iones de hidrógeno a hidrógeno gaseoso (Davis, 2000) (Chen, et al., 2006). Así mismo, algunos minerales alcalinizantes podrían disolverse y aumentar el pH, por lo que se lograría una disminución en el consumo de acero.
- **Tiempo de molienda:** Chen determinó que el desgaste de los medios de molienda tiene una respuesta lineal con el tiempo de molienda, ya a que mayor tiempo del proceso, existe mayor probabilidad de que ocurran los distintos mecanismos de consumo (Chen, et al., 2006).
- **Mineralogía:** Si bien no hay autores que expongan de forma explícita que la mineralogía es un factor relevante para el desgaste de los medios de molienda, hay vasta evidencia para afirmar esto. Tal como fue visto previamente, la presencia de minerales con elementos alcalinizantes puede modificar el pH de la pulpa. Así mismo, la presencia de minerales sulfurados puede hacer que aumente el desgaste corrosivo de los medios de molienda y de igual manera, la interacción redox entre minerales podría modificar la ocurrencia de la interacción mineral – medio de molienda. Finalmente, minerales con alta dureza pueden aumentar el desgaste físico del acero.
- **Textura:** Aunque la influencia de la textura geológica no haya sido declarada, es posible intuir una relación entre el consumo de acero y este parámetro, debido a que la dureza de los minerales puede ser fuertemente influenciada por ella. En base a esto, un mineral puede ser más duro o blando dependiendo de la textura geológica y por ende, podría generar mayor o menor desgaste físico de los medios de molienda.

### **Sinergia entre desgaste físico y químico**

El desgaste total de los medios de molienda se puede describir a partir de componentes físicas y químicas. No obstante, obtener la contribución de cada una de ellas no es una medición directa y muchas veces el consumo de acero queda descrito en forma total por la inexistencia de mecanismos que permitan realizar mediciones separadas de ambos fenómenos (Peres Massola, et al., 2016).

Dentro de las posibilidades que existen para medir desgaste corrosivo se encuentran los métodos electroquímicos, en donde en un sistema de tres electrodos, el electrodo de trabajo está compuesto del material que quiere ser analizado. Este método ha sido usado

por varios autores, pero su aplicación en sistemas cerrados, como lo es un molino, no es sencilla (Azizi, et al., 2013) (Watson, et al., 1995).

Respecto a la posible sinergia entre los mecanismos de desgaste, un aspecto importante que debe ser considerado es que rara vez el desgaste total será la suma lineal del desgaste corrosivo y del desgaste erosivo, ya que suelen haber interacciones sinérgicas entre los mecanismos físicos y químicos, las cuales tienden a aumentar el consumo total. De esta manera, una superficie corroída podrá desintegrarse físicamente de forma más sencilla que una superficie no atacada químicamente.

Por otro lado, tal como fue analizado previamente, para efectos del consumo de medios de molienda, la presencia de oxígeno promueve la ocurrencia de las reacciones electroquímicas de desgaste, por lo que, en atmósferas inertes y controladas, se podría esperar sólo la componente de desgaste erosivo. Finalmente, en condiciones oxigenadas (aireación natural o enriquecimiento de oxígeno) se podrían observar tanto el desgaste erosivo puro como el desgaste químico puro, junto con el desgaste sinérgico (Watson, et al., 1995) (Madsen, 1988).

### **3.1.3.8. Modelamiento en molienda**

La operación de molienda puede ser modelada y simulada a partir de modelos probabilísticos de fractura de partículas y de distribución de tamaños granulométricos. Sin embargo, para efectos de esta tesis, es relevante analizar los actuales modelos propuestos para el desgaste de los medios de molienda.

#### **Modelamiento del consumo de medios de molienda**

En la sección anterior se analizaron los principales factores que influyen en el desgaste de los medios de molienda, ya sea mediante mecanismos físicos como mecanismos químicos. Los modelos para el desgaste de medios de molienda no son abundantes, pese a la real importancia que éste tiene en los costos y operación de la molienda.

Chen (2006) analizó la influencia de algunos factores sobre el desgaste total de medios de molienda confeccionados con aleaciones de cromo durante un proceso de molienda de fosfatos, para luego obtener un modelo matemático de la tasa de consumo total de medios de molienda (Ecuación 3.8). Sus resultados arrojaron que el pH de la solución es el factor que más influye en el desgaste de los medios, seguido por la velocidad de rotación del molino, la concentración de sólidos en peso de la pulpa y la carga total del molino. La Ecuación 3.8 muestra el modelo obtenido por Chen, en donde A representa el pH de la pulpa, B es la velocidad de rotación, C la carga del molino y D el porcentaje de sólidos. La tasa de desgaste está medida en *Mils Penetration Per Year* (MPY) y fue calculada a partir de la Ecuación 3.9, en donde W es la pérdida de masa en [mg],  $\rho$  es la densidad del material en [g/cm<sup>3</sup>], A es el área en [in<sup>2</sup>] y T es el tiempo en [h] (Jones, 1996) (Chen, et al., 2006).

$$\text{Wear rate} = 156.24 - 50.31 \cdot A + 24.81 \cdot B - 14.63 \cdot C - 23.75 \cdot D$$

**Ecuación 3.8. Modelo de desgaste de medios de molienda. (Chen, 2006).**

$$MPY = \frac{534 \cdot W}{\rho \cdot A \cdot T}$$

**Ecuación 3.9. Tasa de desgaste. (Chen, 2006).**

Al igual que en el caso anterior, Azizi desarrolló un modelo para la tasa de desgaste corrosivo de las bolas de acero en un proceso de molienda húmeda, utilizando minerales sulfurados de cobre y medios confeccionados con aleaciones de cromo y con aleaciones de acero bajo en carbono. En este caso, la tasa de desgaste fue medida a partir de métodos electroquímicos, utilizando un sistema de tres electrodos (electro de referencia de Ag/AgCl, contraelectrodo de platino y un electrodo del material del medio de molienda como electrodo de trabajo). La Ecuación 3.10 muestra el cálculo de la tasa de desgaste en [MPY], en donde EW es el peso equivalente del metal en [g],  $j_{corr}$  es la densidad de corriente en [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ] y  $\rho$  es la densidad del metal en [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] (Azizi, et al., 2013).

$$\text{Corrosion rate} = \frac{0.1288 \cdot EW \cdot j_{corr}}{\rho}$$

**Ecuación 3.10. Modelo de desgaste de medios de molienda en base a parámetros electroquímicos. (Azizi, 2013)**

En el caso de molienda usando medios confeccionados con acero con bajo contenido de carbono, se obtuvo la Ecuación 3.11, en donde A es el pH, F es el tiempo de molienda en [min], E es la velocidad de rotación del molino en [rpm], D es la carga de bolas en [kg], B es el porcentaje de contenidos de sólidos y C es el rendimiento del molino en [g]. Para medios basados en aleaciones con cromo, se obtuvo la Ecuación 3.12, usando los mismos parámetros (Azizi, et al., 2013).

$$\text{Corrosion rate} = 108.25 - 9.65 \cdot A - 10.57 \cdot B - 2.65 \cdot C + 2.71 \cdot D + 4.39 \cdot E + 7.07 \cdot F - 2.03 \cdot A \cdot F + 2.34 \cdot A^2 + 2.09 \cdot D^2$$

**Ecuación 3.11. Modelo de desgaste de medios de molienda de acero con bajo carbono. (Azizi, 2013).**

$$\text{Corrosion rate} = 63.9 - 8.38 \cdot A - 8.53 \cdot B - 2.1 \cdot C + 1.91 \cdot D + 3.08 \cdot E + 6.21 \cdot F + 1.7 \cdot B \cdot E - 1.81 \cdot C \cdot F + 2.77 \cdot A^2 + 2.89 \cdot B^2$$

**Ecuación 3.12. Modelo de desgaste de medios de molienda de acero con cromo. (Azizi, 2013).**

En base a sus modelos, Azizi (2013) concluyó que el pH y el contenido de sólidos tienen los efectos más influyentes sobre la tasa de corrosión, lo cual podría deberse a que a menor contenido de sólidos y a menor valor de pH, existe más oxígeno disuelto en la pulpa, promoviendo la corrosión. Además, los medios de acero con bajo contenido de carbono se corroen más rápido que aquellos que tienen cromo, ya que no forman una capa pasivamente como éstos últimos (Azizi, et al., 2013).

Pese a que existe evidencia que la mineralogía juega un importante rol en el desgaste, los modelos propuestos y analizados no la consideran, basándose sólo en parámetros operacionales. Las variables consideradas por estos modelos permanecen prácticamente constantes en plantas industriales, tales como el tiempo de molienda, la velocidad de rotación del molino, el contenido de sólidos y el contenido y distribución de medios de

molienda. Lo anterior deja el espacio para la propuesta de modelos geometalúrgicos y fenomenológicos que permitan describir el desgaste de los medios de molienda.

### **3.2. Influencia de la mineralogía en el consumo de medios de molienda**

Ha sido expuesto anteriormente que la mineralogía puede influir en el desgaste de los medios de molienda principalmente por las distintas reacciones químicas que ocurren durante el proceso. Diversos autores han estudiado la influencia de la química de la pulpa en la flotación de sulfuros metálicos, relacionando este fenómeno con el desgaste de los medios de molienda y/o con el potencial de pulpa y concluyendo que tanto el desgaste corrosivo como el potencial de pulpa se correlacionan fuertemente con la presencia de minerales sulfurados y que esto influye negativamente en el proceso de concentración. En particular, algunos estudios han sido realizados enfocándose en minerales sulfurados de cobre.

Al respecto, se ha demostrado que la molienda de calcopirita en un medio aireado promueve el desgaste corrosivo de los medios de molienda, lo cual perjudica su desempeño en flotación debido a que se forman compuestos hidrofílicos en la superficie del mineral. A la vez, el pH de la pulpa también puede ser modificado simultáneamente debido al consumo de los iones hidroxilos para poder precipitar junto al férrico sobre la calcopirita. El resultado de las interacciones electroquímicas anteriores es un potencial de pulpa reductor, debido al consumo del oxígeno disponible en el medio, lo cual perjudica la adsorción de los colectores (Yelloji Rao & Natarajan K, 1988) (Bruckard, et al., 2011).

Lo anterior también ha sido observado sobre otros minerales sulfurados tales como pirita, arsenopirita, pirrotita, esfalerita y galena. De estos, la pirita es reconocida como el mineral más reactivo frente a situaciones electroquímicas, debido a que tiene el mayor potencial estándar (Peng, et al., 2003) (Peng, et al., 2003) (Yelloji Rao & Natarajan, 1989) (Huang & Grano, 2006). Es de esperar que similares efectos se produzcan con otros minerales sulfurados de cobre.

Por el lado de los minerales de ganga no sulfurada también pueden esperarse grandes correlaciones con el consumo de acero debido que algunos silicatos, como el cuarzo y la ortoclasa, presentan grandes durezas, lo que podría aumentar el desgaste físico. Además, en general, los minerales arcillosos tienden a modificar la reología de la pulpa. El aumento en la viscosidad a partir de un incremento en la presencia de arcillas podría significar un aumento en el desgaste físico de los medios de molienda a raíz de la abrasión.

En particular, los depósitos de cobre más típicos de Chile son aquellos del tipo porfídico, los que en su mayoría tienen una zona sulfurada en donde pueden encontrarse minerales como calcopirita, calcosina, covelina, bornita, pirita y en algunos casos puntuales, enargita, molibdenita y otros sulfuros menores como arsenopirita. Desde la Ilustración 3.21 a la Ilustración 3.23 se muestra el modelo de pórfido propuesto por Lowell y Gilbert y actualizado por Sillitoe (2010), en donde se reconocen distintas zonas de alteración y mineralización, las cuales se describen a continuación (Lowell & Gilbert, 1970) (Sillitoe, 2010):

## Zonas de alteración

- **Sódica – cálcica:** Se encuentra en la zona más profunda en donde son abundantes minerales como albita, oligoclasa, actinolita y magnetita.
- **Zona potásica:** Se encuentra en el núcleo del sistema, con minerales como biotita, ortoclasa, feldespato potásico y cuarzo.
- **Zona fílica:** Envuelve al núcleo potásico, conteniendo cuarzo, piritita y sericita.
- **Zona argílica:** Externa a la zona fílica, con minerales de arcilla, como montmorillonita o caolinita, además de clorita y piritita. También es común encontrar abundante cuarzo alterado, alunita, pirofilita y dickita.
- **Zona propilítica:** Halo de alteración más externo, normalmente fuera del cuerpo de mena económica, con clorita, epidota, albita, calcita y carbonatos.

## Zonas de mineralización

- **Núcleo de baja ley:** Bajo contenido de calcopirita, piritita, molibdenita y magnetita en porciones profundas.
- **Zona de mena:** Formando un cilindro en la parte más externa de la zona de alteración potásica e interna de la zona de la zona de alteración fílica, conteniendo calcopirita, piritita y molibdenita.
- **Zona de piritita:** Corresponde a una zona fílica que contiene piritita, calcopirita y trazas de otros sulfuros.
- **Zona de baja piritita:** Zona que coincide con la zona propilítica.
- **Zona periférica:** Zona en donde se encuentra la mayoría de los minerales sulfurados como calcopirita, galena, esfalerita, entre otros.

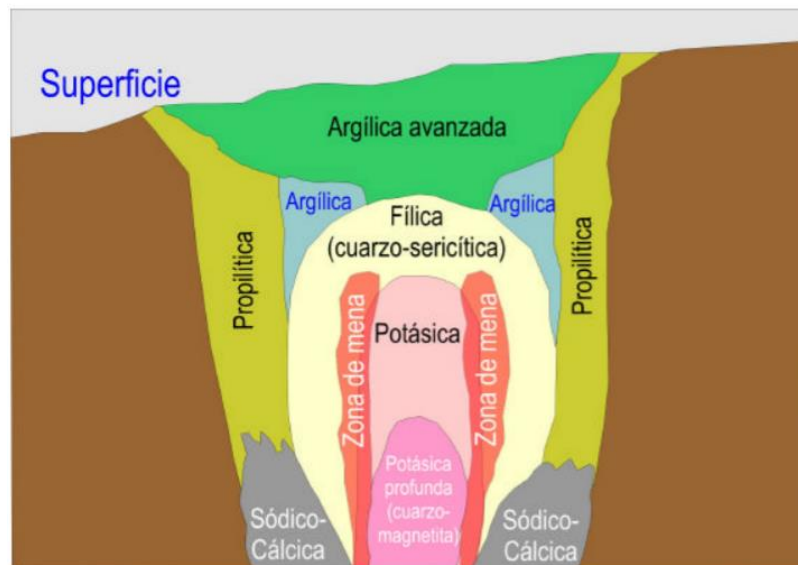


Ilustración 3.21. Distribución de zonas de alteración en un pórfido cuprífero. (Lowell & Gilbert, 1970).



Ilustración 3.22. Esquema general de pórfido indicando las zonas de mena. (Lowell & Gilbert, 1970).

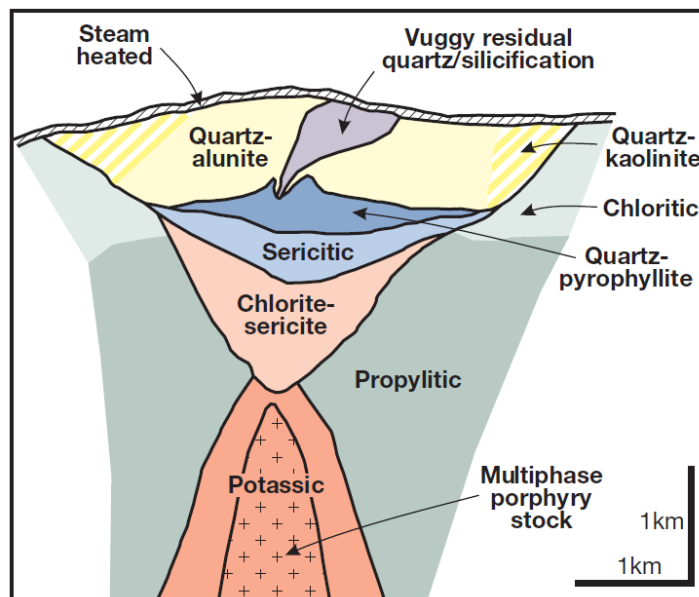


Ilustración 3.23. Esquema de alteraciones de un depósito tipo pórfido. (Sillitoe, 2010).

Finalmente, los principales minerales de ganga que se encuentran tanto en pórfido como en un yacimiento estrato ligado son calcita, epidota, cuarzo, ortoclasa, arcillas de diversos tipos y otros tipos de silicatos. Una característica relevante de ellos es que muchos están compuestos por elementos alcalinos, otorgándole carácter alcalinizante al mineral y siendo un potencial generador de cambios de pH.

### 3.3. Variables a estudiar

A partir de la revisión bibliográfica, se ha determinado que las siguientes variables son significativas para realizar el actual estudio.

### **3.3.1. Tiempo de molienda**

Tal como fue determinado por diversos autores, el tiempo de molienda tiene una influencia lineal con el desgaste de los medios de molienda. Por esta razón, las pruebas de desgaste de medios de molienda son realizadas en forma de cinética de molienda, utilizando un protocolo estándar para esto.

### **3.3.2. Mineralogía**

Dado que el objetivo buscado es caracterizar de forma geometalúrgica el consumo de medios de molienda, es importante tener variaciones en la mineralogía a evaluar. Tal como fue visto, tanto los minerales sulfurados de mena y ganga como los minerales de ganga no sulfurados podrían tener un impacto significativo en el fenómeno. No obstante, en una muestra mineral se puede encontrar una amplia gama de minerales, en donde la mayoría podría presentarse en muy pequeñas cantidades, teniendo una relación poco explicativa con el fenómeno abordado.

Al respecto, se considera trabajar con diferentes minerales típicos de yacimientos chilenos. Para todos los casos, se pone énfasis en los principales minerales sulfurados y de ganga dentro de un yacimiento típico, dados principalmente por las técnicas de caracterización utilizadas. La ganga no sulfurada influye directamente sobre el pH de la pulpa, en la reología y en la dureza del mineral, por lo que puede generar variaciones en el consumo de medios de molienda, mientras que los sulfuros influyen las reacciones de corrección y los cambios en el  $E_h$  de la pulpa.

Los minerales a ser considerados serán definidos en base a los resultados de los análisis mineralógicos, tanto por difracción de rayos X como por análisis hiperespectral.

### **3.3.3. Variables operacionales**

Las variables operacionales estudiadas por los autores que han propuesto modelos de desgaste de medios de molienda normalmente no son modificadas en una operación industrial. Específicamente, el contenido de sólidos, el tamaño de partículas en la alimentación y el contenido y distribución de medios de molienda no son modificados en un molino. Además, el tiempo de molienda y la velocidad de rotación del molino son ajustados para obtener un producto con cierta distribución granulométrica, adecuada para un proceso posterior. Finalmente, la viscosidad de la pulpa es un parámetro que, si bien tiene un efecto reconocido sobre el desgaste de medios de molienda, no ha sido abordado e incluido en los actuales modelos por no existir claridad absoluta sobre su efecto en el desgaste de los medios de molienda.

Dado lo anterior, el pH es la única variable cuyas variaciones no son controladas del todo y que influyen directamente tanto en el potencial de pulpa como en el consumo de medios de molienda. Además, sus variaciones responden tanto a la mineralogía, a la adición de reactivos y al uso de distintos tipos de agua. Finalmente, los autores han reconocido que el pH es el factor que más influye en el consumo de los medios de molienda. Por estos motivos, se decide incorporar el pH como una variable más dentro del estudio.



Sin embargo, es de esperar que el pH varíe durante el proceso de molienda por las distintas reacciones que eventualmente pueden ocurrir dentro del molino. Por lo tanto, se contempla trabajar a valores fijos de pH, considerando que los valores más característicos oscilan entre 7 y 11, como es mostrado en la Tabla 3.4.

### **3.4. Caracterización mineralógica avanzada**

Algunos de los actuales métodos de caracterización mineralógica y elemental se caracterizan por ser destructivos con las muestras. Debido a esto, en el último tiempo se ha introducido el uso de técnicas que permitan conservar las muestras y obtener resultados confiables. En la presente tesis se busca cuantificar la abundancia de los minerales sulfurados y de ganga constituyentes de las pulpas minerales a estudiar, utilizando técnicas estándar (difracción de rayos X cuantitativa) y otras nuevas (caracterización hiperespectral y fluorescencia de rayos X portable).

#### **3.4.1. Caracterización hiperespectral**

Esta técnica se basa en la medición de rasgos espectrales de las especies minerales a lo largo del espectro electromagnético. Su aplicación se fundamenta en la absorción y reflexión de energía en distintos rangos de longitud de onda. Los equipos actuales y en particular el que es utilizado en esta tesis (Hylogger3™) realizan la espectroscopía de reflexión en el rango visible – infrarrojo, haciendo incidir un haz electromagnético de características conocidas sobre un material, para luego medir su espectro de reflectancia (Huntington, et al., 2010).

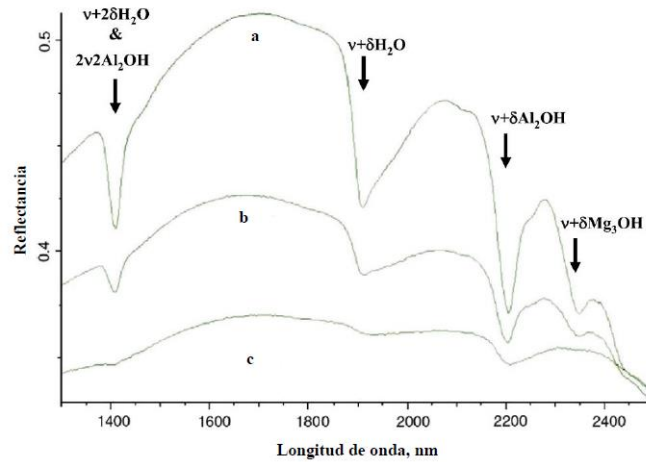
Es importante destacar que debido a que cada mineral posee una composición y estructura cristalina específica, sus rasgos espectrales de absorción y reflexión serán únicos. El espectro de reflectancia obtenido dependerá del efecto que la absorción de energía pueda provocar. En este proceso pueden encontrarse saltos de energía de electrones de algunos elementos específicos y fenómenos de torsión, extensión y vibración de grupos funcionales componentes del mineral (Ilustración 3.24).

La principal ventaja de utilizar espectrometría como técnica de caracterización es la eliminación de la subjetividad en la identificación de minerales. Además, el Hylogger3™ presenta una serie de beneficios: rápido análisis que casi no requiere preparación de muestras; información objetiva, coherente y que permite reducir incertidumbre; permite obtener resultados en tiempo real sin destruir las muestras; otorga imágenes digitales continuas y de alta resolución.

En general, los equipos de espectroscopía de minerales son capaces de realizar el barrido electromagnético entre el rango visible y cierta porción del espectro infrarrojo (Tabla 3.7) (Hecker, et al., 2010):

- **Visible – Near Infrared (VNIR) (400 – 1000 [nm]):** Es el rango que agrupa el espectro visible y el infrarrojo cercano, principalmente asociado a la detección de transiciones electrónicas en  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ . En este rango son reconocibles óxidos de hierro y otros silicatos (Ilustración 3.25 A).

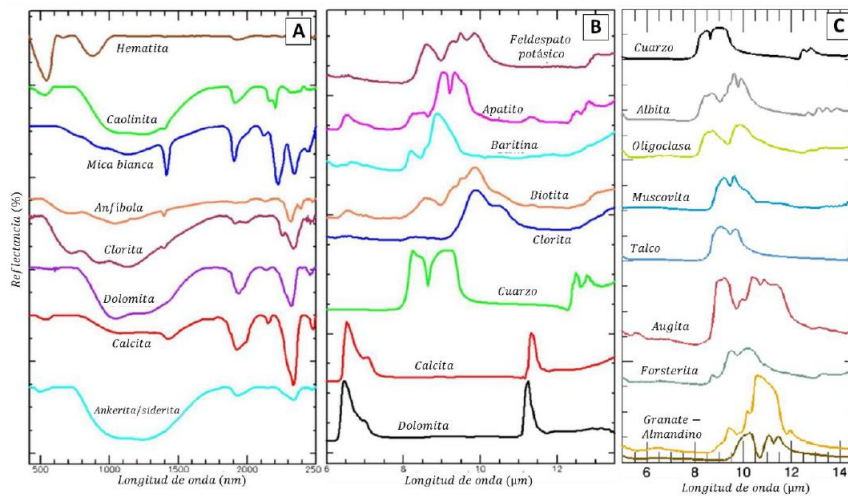
- **Short Wave Infrared (SWIR) (1000 – 2500 [nm]):** Corresponde al rango infrarrojo de onda corta, en donde se manifiesta la presencia de grupos hidroxilos unidos con aluminio, hierro, silicio y magnesio. También pueden detectarse algunos carbonatos (Ilustración 3.25 B).
- **Thermal Infrared (TIR) (2500 – 14500 [nm]):** Es el rango más lejano de los listados, que permite la detección de silicatos y carbonatos (Ilustración 3.25 C).



**Ilustración 3.24. Espectro de reflectancia de la illita: (a) alto grado de cristalinidad, (b) cristalinidad intermedia y (c) baja cristalinidad. ( $v+\delta$ : estiramiento y torsión de grupos OH).**

**Tabla 3.7. Rangos espectrales para espectroscopía de minerales.**

Región espectral	Rango [nm]
Rango infrarrojo visible (Visible and Near Infrared-VNIR)	400 - 1000
Rango infrarrojo corto (Short Wavelength Infrared-SWIR)	1000 - 2500
Infrarrojo térmico (Thermal Infrared-TIR)	2500 - 14500



**Ilustración 3.25. Curvas espectrales típicas en los distintos rangos de espectrometría de minerales.**

### 3.4.1.1. Hylogger3™

El equipo Hyperspectral Logger 3 (Hylogger3™) cuenta con un sensor de 531 canales para el rango VNIR – SWIR (380 – 2500 [nm]) y con otro de 341 canales para el rango TIR (6000 – 14500 [nm]). Además, posee una cámara de alta resolución para la adquisición de imágenes, generando pixeles de 10x18 [mm] y extrayendo datos cada 8 [mm] de muestra.

El equipo es capaz de analizar sondajes en sus mismas bandejas, muestras de roca granulada (chips de roca), pulpas secas y otros materiales sólidos. Las muestras se montan sobre una mesa automatizada que realiza los movimientos necesarios para el escaneo progresivo de las muestras. La única preparación de las muestras debe ser la remoción del polvo superficial, la extracción de la humedad remanente y que la temperatura se mantenga entre 23 y 25 °C. Se ha estimado que escanear 4 [m] de sondaje demora aproximadamente 2 minutos. La principal limitación del equipo es la imposibilidad de detectar y cuantificar sulfuros metálicos con espectros típicos entre los 25 y 100 [μm].

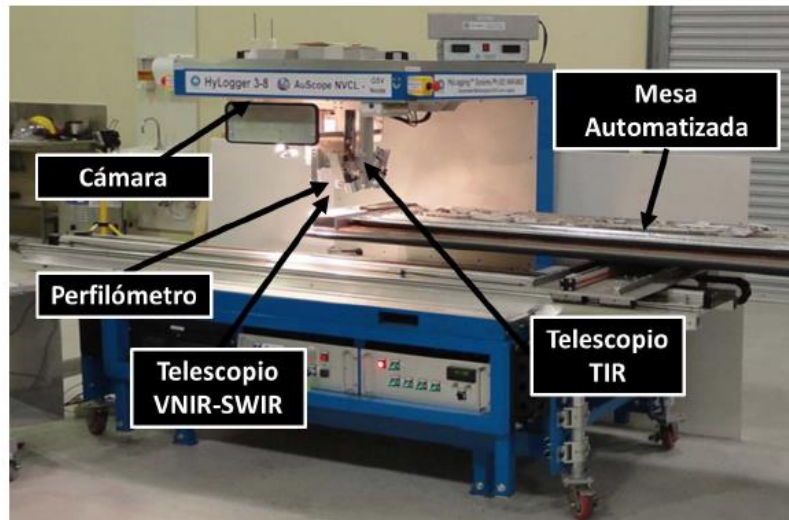


Ilustración 3.26. Principales componentes del Hylogger3™.

Los resultados del escaneo realizado con el Hylogger3™ son analizados en el software The Spectral Geologist (TSG), el cual convierte información espectral en información geológica de interés. Además, el software permite trabajar y crear funciones específicas (escalares), correspondientes a matrices de nx1 (n es el número de mediciones) con alguna información de interés detectada por el equipo o que se pueda extraer a partir de sus mediciones. Sobre los escalares pueden aplicarse operadores matemáticos para obtener ciertos resultados relevantes en el análisis (CSIRO, 2017).

### 3.4.2. Difracción de rayos X

Desde 1910, la difracción de polvos utilizando rayos X (XRD) ha sido una herramienta cristalográfica indispensable para la identificación y caracterización de materiales cristalinos. Los rayos X son una radiación electromagnética con energía entre 200 [eV] y 1 [MeV], comprendida entre la radiación ultravioleta y la radiación gamma. Se producen

a partir de la colisión de electrones a alta velocidad en un tubo de rayos X, el cual se compone de dos electrodos metálicos ubicados en una cámara cerrada al vacío. Normalmente, el cátodo es de wolframio, mientras que el ánodo actualmente se confecciona en base a rodio y paladio.

La difracción es una característica de todas las ondas y puede ser definida como la modificación del comportamiento a partir de la interacción con un objeto sólido. Durante la difracción de rayos X ocurren tres fenómenos: *Dispersión* (la radiación incidente es absorbida y luego reemitida en diferentes direcciones); *Interferencia* (superposición de dos o más de las ondas dispersadas, generando una onda resultante que es la suma de las otras ondas); *Difracción* (interferencia constructiva de más de una onda dispersada). Cuando ocurre difracción, las ondas generadas por interferencia constructiva son dispersadas en distintas direcciones, las cuales dependen de la longitud de onda de la radiación incidente y de la naturaleza de la muestra de cristal que provocó la difracción (Suryanarayana & Grant Norton, 1998).

Una de las principales limitaciones de la difracción de rayos X es que sólo es aplicable para la identificación y cuantificación de fases cristalinas. Al respecto, los sólidos pueden ser clasificados en tres categorías, según el grado de ordenamiento de sus átomos (Suryanarayana & Grant Norton, 1998):

- **Sólido monocristalino:** Un sólido monocristalino posee un orden a largo alcance, debido a que sus átomos se disponen en un arreglo espacial tridimensional que se repite periódicamente (estructura cristalina). Dicho orden se extiende a través de todo el volumen del material.
- **Sólido policristalino:** La diferencia entre un monocristal y un policristal es que este último consiste de un arreglo de varios pequeños monocristales (denominados granos) separados por bordes bien definidos (bordes de grano). Los granos en un policristal pueden tener diferentes formas y tamaños.
- **Sólido amorfo:** En un sólido amorfo, como el vidrio y otros polímeros, los átomos no presentan un orden espacial periódico de gran alcance, sino que se limita a menos de un nanómetro.

La influencia del tipo de cristal (orientación y forma) puede ser bien representada con la Ley de Bragg (Ecuación 3.13), en donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $n$  es el orden de la reflexión,  $d'$  es el espaciamiento interplanar (dependiente del tipo de cristal) y  $\theta$  es el ángulo de la radiación incidente.

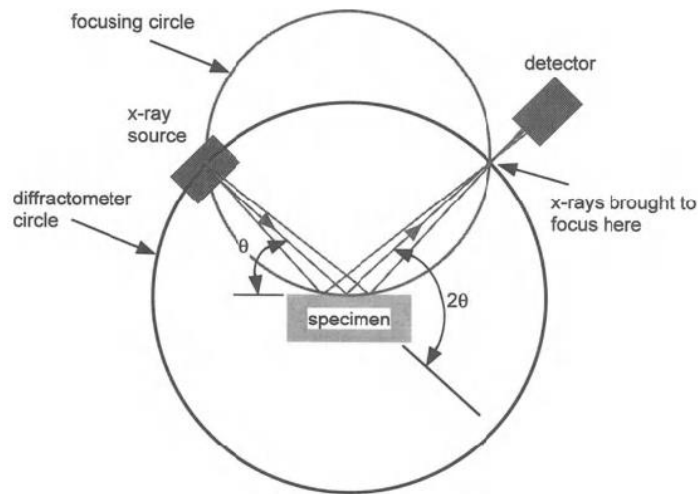
$$\lambda = 2 \frac{d'}{n} \sin \theta$$

**Ecuación 3.13. Ley de Bragg.**

Cada cristal o policristal tiene intensidades de difracción específicas para ciertos ángulos de incidencia de la radiación, es por ello que en una prueba de difracción de rayos X se busca conocer la intensidad de la difracción (medida en cuentas por segundo de fotones de rayos X difractados) para distintos ángulos de incidencia de la radiación, de tal forma de cubrir las distintas orientaciones de los cristales analizados. La Ilustración 3.27

muestra un arreglo típico de un difractómetro de rayos X, el cual se compone de una fuente de rayos X, un detector y un espécimen.

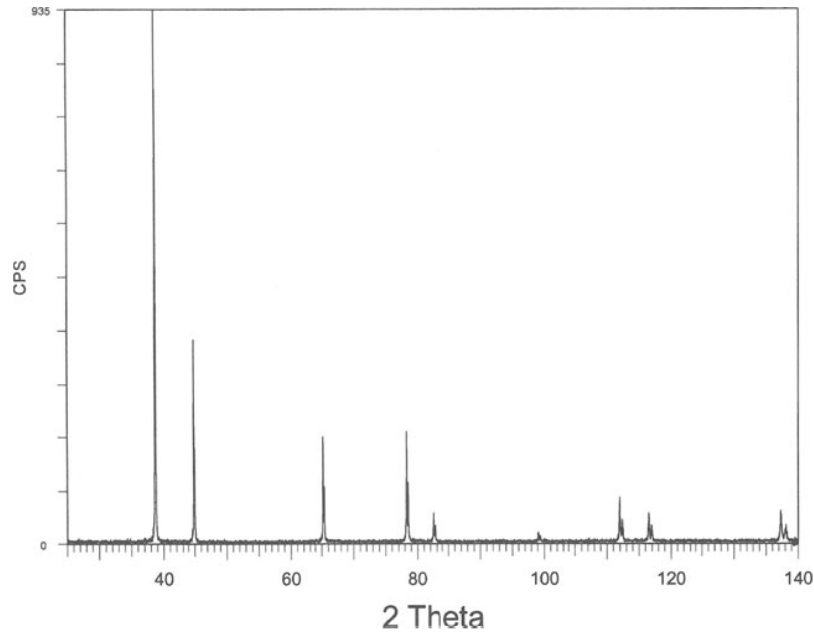
El ángulo entre el espécimen y la fuente de rayos X es conocido como el ángulo de Bragg ( $\theta$ ), mientras que el ángulo entre la proyección de la fuente y el detector es  $2\theta$ . En este arreglo ( $\theta - 2\theta$ ), la fuente permanece fija, mientras que el detector se mueve en un rango de ángulos establecido (típicamente,  $2\theta$  varía entre 0 y  $170^\circ$ ).



**Ilustración 3.27. Arreglo típico de un difractómetro de rayos X.**

En una prueba típica de difracción de rayos X se utiliza una fina capa de polvo ( $< 50 \text{ [}\mu\text{m]}$ ) del material cristalino dispuesto en un material que no altere la medición (como una capa de vidrio). La masa que se usa es muy poca ( $1 \text{ [mg]}$ ), requiriéndose una buena homogeneización del material.

La Ilustración 3.28 muestra un ejemplo de un espectro de difracción de rayos X (patrón del aluminio metálico). Cada peak (o reflexión) es un rayo X difractado por un set de planos específicos del espécimen.



**Ilustración 3.28. Espectro de difracción de rayos X del aluminio.**

Las posiciones de los peaks en un espectro dependen de la estructura cristalina del espécimen (forma y tamaño de la celda unitaria) y de la longitud de onda del rayo X usado.

#### **3.4.2.1. Análisis cualitativo**

En el análisis cualitativo se busca identificar las fases componentes del espécimen mediante la comparación del espectro medido con patrones de referencia previamente registrados. Este análisis permite determinar la proporción de las diferentes fases mediante la comparación de las intensidades de los peaks del espectro (Suryanarayana & Grant Norton, 1998).

#### **3.4.2.2. Análisis cuantitativo**

Los métodos de análisis cuantitativo están basados tanto en el modelamiento del espectro de difracción como en la comparación cuantitativa de la información experimental con información estándar. A continuación, se revisan ambas vías, comenzando por los métodos basados en comparación con estándares.

#### **Métodos de análisis cuantitativo basados en la adición de estándares**

Las intensidades de los peaks en un espectro dependen de la concentración de la fase en estudio. Sin embargo, no existe una correlación lineal entre la intensidad del peak y la concentración debido a que la intensidad difractada depende fuertemente del coeficiente de absorción de la muestra, el que a su vez varía con la concentración de la fase (Suryanarayana & Grant Norton, 1998).

La intensidad de la difracción para una única fase dentro de un policristal queda dada por la Ecuación 3.14, donde  $I$  es la intensidad del peak,  $I_0$  es la intensidad de la radiación

incidente,  $A$  es el área transversal de la radiación incidente,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $r$  es el radio del círculo del difractómetro (Ilustración 3.27),  $\mu_0$  es una constante de valor  $4\pi \times 10^{-7} [\text{m}\cdot\text{kg}\cdot\text{C}^{-2}]$ ,  $e$  es la carga del electrón,  $m$  es la masa del electrón,  $v$  es el volumen de la celda unitaria,  $F$  es el factor de estructura,  $p$  es el factor de multiplicidad,  $\theta$  es el ángulo de Bragg,  $e^{-2M}$  es el factor de temperatura ( $M$  es comúnmente expresado como  $M = B ((\sin \theta)/\lambda)^2$ , donde  $B$  es el término de temperatura) y  $\mu$  es el coeficiente de absorción lineal.

$$I = \left( \frac{I_0 A \lambda^3}{32\pi r} \right) \left[ \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2} \right] \frac{1}{v^2} \left[ F^2 p \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \frac{e^{-2M}}{2\mu}$$

**Ecuación 3.14. Intensidad de difracción de una fase en un policristal.**

Si se quiere calcular la intensidad de una reflexión de una fase ( $\alpha$ ) en una mezcla de fases ( $\alpha$ ,  $\beta$ , etc.), se debe multiplicar por la fracción volumétrica de la fase en la mezcla,  $c_\alpha$  (Ecuación 3.15). En este caso,  $K_1$  es una constante y  $\mu_m$  es el coeficiente de reflexión lineal de la mezcla de fases.

$$I_\alpha = \frac{K_1 c_\alpha}{\mu_m} = \frac{K_1}{\mu_m} \cdot \frac{w_\alpha}{\rho_\alpha} \cdot \rho_m$$

**Ecuación 3.15. Intensidad de reflexión de la fase  $\alpha$  en una mezcla de fases.**

El coeficiente de reflexión lineal puede ser escrito en términos de la concentración en peso,  $w$ , y ésta última puede ser estimada considerando la intensidad  $I_\alpha$  de un peak estándar de referencia. En la práctica, existen tres opciones para cuantificar la concentración utilizando peaks de referencia (Suryanarayana & Grant Norton, 1998):

- **Método del patrón externo:** En este caso, se utiliza la intensidad del peak generado por una muestra pura de la fase que se quiere cuantificar. Se requieren conocer las intensidades del peak experimental y del peak estándar, así como también ambos coeficientes de absorción de masa. La principal limitación del método es que no siempre se cuenta con una muestra pura para realizar la comparación de intensidades y no siempre se contará con los coeficientes de absorción de masa. Además, las pruebas de XRD deben ser realizadas en igualdad de condiciones.
- **Método de comparación directa:** En este caso, no se requiere una muestra pura de la fase, ya que el peak de referencia se toma a partir de otra fase de la muestra. Este método es útil cuando se quiere determinar la proporción relativa de fases en una muestra. Sin embargo, ambas fases deben estar relativamente cercanas dentro de la muestra, pero no deben solaparse, de tal forma de tener mediciones individuales de ellas.
- **Método del patrón interno:** En este método, la intensidad del peak de la fase que se quiere cuantificar es comparada con la intensidad del peak de la misma fase presente en una muestra estándar en una proporción conocida.

## **Métodos de análisis cuantitativo basados en el modelamiento del espectro de difracción**

Pese a que con los métodos anteriores se pueden obtener resultados considerablemente buenos, los métodos más efectivos son aquellos que incluyen un modelamiento del espectro completo. Este análisis se utiliza cuando el número de fases a cuantificar en una muestra aumenta considerablemente, lo cual dificulta el análisis al generar espectros con peaks superpuestos. El método tradicional para realizar este proceso es el Refinamiento de Rietveld, el cual está basado en la minimización de la diferencia punto a punto entre un espectro de difracción teórico (calculado con modelos estructurales para cada fase presente) y uno experimental (Young, 1993) (Stahl, 2008).

La función a minimizar con el método de Rietveld es la Ecuación 3.16 (método de mínimos cuadrados), en donde  $Y_i$  es la intensidad observada en el punto  $i$ ,  $Y_{ci}$  es la intensidad calculada y el peso,  $w_i$ , es un parámetro estadístico ( $w_i = Y_i^{-1}$  o  $w_i = Y_{ci}^{-1}$ , dependiendo del caso).

$$S_y = \sum_i w_i (Y_i - Y_{ci})^2$$

**Ecuación 3.16. Función objetivo en el método de Rietveld.**

La intensidad calculada se expresa como lo muestra la Ecuación 3.17, donde  $(hkl)$  representa los índices Miller correspondientes al vector de dispersión  $s$ ,  $y_{bi}$  es la intensidad del background en el punto  $2\theta_i$ ,  $S$  es el factor de escala,  $L_{(hkl)}$  contiene los factores de corrección de Lorentz, Polarización y multiplicidad,  $\varphi(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)})$  es una función que representa la forma del peak,  $P_{(hkl)}$  es una función que da orientaciones preferenciales en la muestra,  $F_{(hkl)}$  es el factor de estructura correspondiente al peak con vector de dispersión  $s$  y  $A$  es el factor de absorción y fenómenos asociados (Young, 1993).

$$y_{ci} = S \sum_i L_{(hkl)} |F_{(hkl)}|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)}) P_{(hkl)} A + y_{bi}$$

**Ecuación 3.17. Intensidad del peak calculada.**

El factor de estructura se expresa como lo muestra la Ecuación 3.18, en donde  $N_j$  es un multiplicador del factor de ocupación,  $f_j$  es el factor de dispersión atómica,  $B_j$  es el factor de temperatura atómica del  $j$ -ésimo átomo y  $x_j$ ,  $y_j$  y  $z_j$  son las coordenadas atómicas fraccionales del  $j$ -ésimo átomo en el modelo (Young, 1993).

$$F_{(hkl)} = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp[-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2]$$

**Ecuación 3.18. Factor de estructura.**

El análisis por Rietveld usa un modelo que incluye el sistema cristalino y constantes de la celda de cada fase, una contribución para el background, parámetros que definen la forma y ancho de las líneas de difracción y un factor de escala para ajustar las intensidades relativas de la contribución que realiza cada una de las fases al patrón de difracción. Los



parámetros utilizados en el refinamiento de Rietveld pueden ser divididos en cuatro grupos principales (Madsen & Hill, 1990):

- **Parámetros de la estructura del cristal:** Estos parámetros describen las dimensiones de la celda unitaria y su contenido: tipo de átomo, coordenadas atómicas, parámetros de vibración térmica y factores de ocupación. Con estos parámetros se calculan las intensidades y posiciones de los peaks.
- **Parámetros de perfil del peak:** Estos parámetros describen el ancho y forma de los peaks del espectro de difracción.
- **Parámetros de escala:** Estos parámetros son usados para proporcionar la escala total del patrón calculado al observado y modelar el efecto de la orientación preferida. El factor de escala es un componente fundamental para determinar la proporción de cada una de las fases presentes en una muestra. Usualmente, es el primer parámetro que se refina en un espectro de difracción.
- **Parámetros del background y ángulo de difracción:** Estos parámetros se usan para corregir efectos sobre el patrón total. El background es por definición la intensidad presente en el espectro que no responde a la ley de Bragg. Puede ser dividida en tres contribuciones: dispersión de aire, dispersión por huecos en la muestra y ruido electrónico.

Para seguir el progreso del refinamiento se puede observar el decrecimiento del residuo normalizado de los mínimos cuadrados (Residuo del patrón pesado,  $R_{wp}$ ) (Ecuación 3.19) y el residuo estándar simple (Residuo del factor de Bragg,  $R_p$ ) (Ecuación 3.20). En estos casos,  $y_{i0}$  es la intensidad observada en el paso  $i$ ,  $y_i$  es la intensidad calculada en el paso  $i$  y  $w_i$  es el peso asignado (Stahl, 2008).

$$R_{wp} = \left( \frac{\sum_i w_i (Y_{i0} - Y_i)^2}{\sum_i w_i (Y_{i0})^2} \right)^{1/2}$$

**Ecuación 3.19. Residuo normalizado de los mínimos cuadrados.**

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_{i0} - Y_i|}{\sum_i Y_{i0}}$$

**Ecuación 3.20. Residuo estándar simple.**

La división entre ambos errores anteriores entrega el parámetro  $S$ , el cual debe ser mayor a 1 debido a que  $R_p$  siempre es menor o igual a  $R_{wp}$ . Se considera que un refinamiento es bueno cuando  $R_{wp}$  es menor a 10% y  $S$  es menor a 2.

Para obtener la fracción en peso relativa,  $w$ , de una fase  $p$  presente en una mezcla de  $n$  fases, se utiliza la expresión mostrada en la Ecuación 3.21, en donde  $S$  es el factor de escala obtenido en el último ciclo de refinamiento,  $Z$  es el número de unidades de fórmula por celda unitaria,  $M$  es la masa de la celda unitaria en U.M.A. y  $V$  es el volumen de la celda unitaria en  $[\text{Å}^3]$  (Stahl, 2008).

$$w_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{i=1}^n S_i(ZMV)_i}$$

**Ecuación 3.21. Fracción en peso para una fase p en una mezcla de n fases mediante refinamiento de Rietveld.**

### 3.4.3. Fluorescencia de rayos X

Cuando un átomo es bombardeado con un haz de fotones de rayos X, sus electrones tienden a ascender de nivel energético, dejando a los átomos en estado excitado. De forma natural, la materia excitada tiende a volver a su estado fundamental, generando saltos cuánticos de los electrones excitados hacia niveles de energía menor. La diferencia de energía entre el nivel excitado y el nivel basal se desprende durante el salto cuántico en forma de radiación electromagnética, con longitud de onda en el rango de los rayos X. Esta radiación X se denomina radiación X secundaria o radiación de fluorescencia y es capaz de generar los espectros de fluorescencia de rayos X, los cuales son característicos de cada elemento, debido a que ellos se diferencian en sus niveles de energía y en la energía liberada durante los saltos cuánticos de sus electrones constituyentes (Suryanarayana & Grant Norton, 1998) (Beckhoff, et al., 2006).

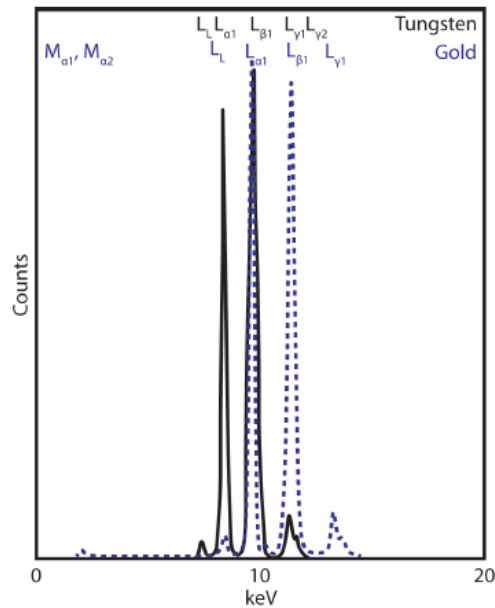
El objetivo principal de la fluorescencia de rayos X (XRF) es la determinación de concentraciones de elementos a partir del espectro de fluorescencia generado. A diferencia de la difracción de rayos X, un espectro de XRF consiste de una curva que muestra las cuentas de fotones de rayos X por segundo respecto de la energía de los rayos X incidentes sobre la muestra (Ilustración 3.29).

En la industria minera, la fluorescencia de rayos X a partir de equipos portables (pXRF) ha cobrado real importancia debido a la rapidez de análisis, bajo costo en comparación con los métodos tradicionales, es un método rápido, no destructivo, que permite obtener cuantificación elemental en tiempo real y que puede ser aplicado directamente sobre muestras de roca como sondajes o muestras de mano. Sus aplicaciones han sido amplias para detectar elementos contaminantes, como el arsénico y el plomo, y para determinar la naturaleza de ciertas aleaciones y chatarras metálicas (Gazley & Fisher, 2014). Los equipos portables son miniaturizaciones de los equipos de laboratorio, en donde se ha incorporado una fuente de rayos X y un detector de emisiones. En esta metodología es sumamente importante el proceso de preparación de la muestra a analizar y las condiciones en las que se realiza el análisis (Ilustración 3.30) (Gazley & Fisher, 2014).

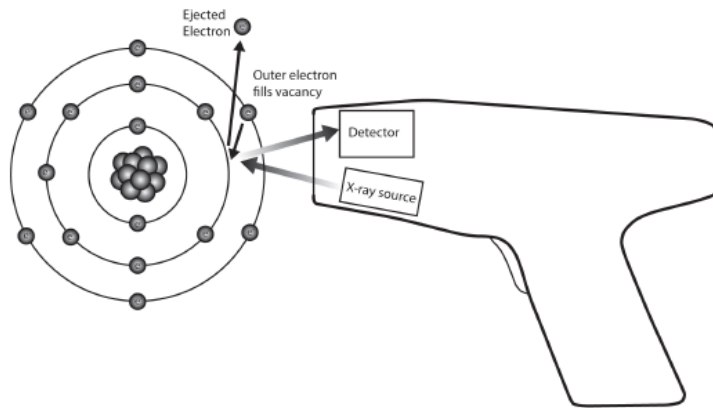
Las consideraciones que se deben tener al momento de realizar una caracterización elemental con pXRF se basan en las limitaciones de los equipos, en la preparación de las muestras y en la calibración que se debe realizar. En este sentido, analizar elementos livianos requiere que la ventana por donde atraviesa la radiación sea muy delgada (por ejemplo, una capa de polipropileno de 4 [µm] de espesor), pudiendo detectarse fácilmente elementos pesados y con cierta incertidumbre elementos livianos tales como Mg, Al, Si, S y P (Gazley & Fisher, 2014).

En cuanto a la calibración del instrumento de medición se debe considerar el tipo de roca que está siendo analizada. En particular, es de suma importancia la matriz rocosa que

contiene a los elementos a ser cuantificados, pero calibrar el equipo para analizar cierto tipo de roca podría empobrecer la medición de ciertos elementos. Por ejemplo, calibrar el equipo para analizar silicatos dificulta la medición de rocas con alto contenido de azufre. De esta manera, es mucho más conveniente realizar una calibración genérica del equipo y luego aplicar un proceso de corrección de cada elemento de interés a partir de la medición de ciertos estándares de composición conocida y ligada a cierto tipo de matriz rocosa o yacimiento (Gazley & Fisher, 2014).



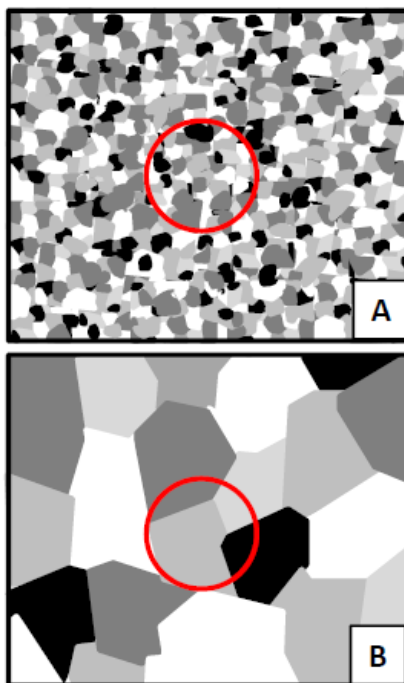
**Ilustración 3.29. Espectro de fluorescencia de rayos X del oro y del tungsteno. (Gazley, 2014).**



**Ilustración 3.30. Espectrómetro de fluorescencia de rayos X portable. (Gazley, 2014).**

En el caso de la preparación de las muestras, es sumamente importante el grado de homogeneización, de tal forma de mantener la representatividad. En caso de realizar la prueba sobre un sondaje de roca o sobre el suelo, el tamaño de grano adquiere gran importancia pues eventualmente podrían estar analizándose granos individuales (Ilustración 3.31). Así mismo, la humedad también es relevante pues el agua atenúa los

rayos X, lo cual condiciona las mediciones y hace que se obtengan concentraciones menores de los elementos analizados. En general, se recomienda trabajar con muestras pulverizadas, ya que esto aumenta la homogeneidad del material y es una vía para reducir la humedad. El polvo debe ser dispuesto en un Mylar® dentro de un recipiente para luego ser analizado y se debe asegurar que la cantidad de muestra es suficiente de tal forma que los rayos X no tengan contacto con el aire sobre la muestra (Gazley & Fisher, 2014).



**Ilustración 3.31. Efecto del tamaño de grano en pXRF. (Gazley, 2014).**

El método de cuantificación a partir de los resultados de una prueba de pXRF está basado en la utilización de estándares que sean representativos de la matriz rocosa y cuya composición sea conocida. La metodología propone que para corregir los resultados obtenidos se debe utilizar un ponderador lineal del resultado medido, en donde el ponderador proviene de la comparación de la composición real del estándar con la composición medida mediante pXRF (Gazley & Fisher, 2014).

## 4. Metodología experimental

El presente capítulo contiene la metodología experimental a desarrollar para cumplir con los objetivos del estudio. Se detalla tanto el protocolo experimental como los materiales y equipos a utilizar.

### 4.1. Equipos utilizados

#### 4.1.1. Difractómetro de rayos X Rigaku MiniFlex 600

El difractómetro Rigaku MiniFlex 600 es un equipo utilizado para análisis cuantitativo y cualitativo de materiales policristalinos mediante difracción de rayos X. El tubo de rayos X opera a 600 [W] y el software utilizado por los equipos MiniFlex es el PDXL, el cual permite realizar el análisis de los resultados de la difracción de rayos X. El equipo cuenta con una banda detectora de silicio de alta velocidad y un monocromador de grafito, con los cuales se puede identificar y cuantificar especies. También se puede conocer el porcentaje de cristalinidad, la tensión y tamaño cristalino, la estructura molecular y aplicar el refinamiento de Rietveld (Ilustración 4.1). El difractómetro cuenta con un ánodo de cobre y otro de cobalto, este último diseñado especialmente para la detección de arcillas. Para el análisis cuantitativo, el PDXL cuenta con una herramienta llamada Whole Powder Pattern Fitting (WPPF), consistente en una aplicación del refinamiento de Rietveld.



Ilustración 4.1. Difractómetro de rayos X Rigaku MiniFlex 600.

#### 4.1.2. Olympus Innov – x Delta Premium para pXRF

El equipo Olympus Innov – x Delta Premium es un equipo portable de fluorescencia de rayos X, que utiliza un paquete de estándares con elementos medidos mediante ICP para corregir 25 elementos o más, entregando resultados de alta confiabilidad y alcanzado a cuantificar elementos livianos como el aluminio, silicio y magnesio. Es un equipo ampliamente utilizado sobre aleaciones, suelos y minerales. El equipo cuenta con un tubo

de 40 [kV] y una de las principales ventajas es la capacidad de realizar análisis sobre material finamente molido y homogeneizado, utilizando para ello recipientes plásticos recubiertos con Mylar® transparente, para entregar resultados confiables.



**Ilustración 4.2. Equipo Olympus Innov - x Delta Premium para pXRF.**

#### **4.1.3. Otros equipos**

Además de los equipos mencionados anteriormente, se utiliza el Hylogger3™, que fue descrito en la sección 3.4.1.1. y un sistema de balanzas para cargas livianas (< 200 [g]) y pesadas (> 200 [g]). Por otro lado, los experimentos de molienda son realizados en un molino de barras a escala de laboratorio, en donde la distribución de medios de molienda para 1 [kg] de muestra queda dada a continuación:

- 7021.15 [g] de barras grandes: 5 barras grandes.
- 2511.10 [g] de barras medias grandes: 4 barras medias grandes.
- 1755.75 [g] de barras medias pequeñas: 4 barras medias pequeñas.
- 4894.30 [g] de barras pequeñas: 18 barras pequeñas.

#### **4.2. Preparación del mineral de alimentación**

La metodología experimental propuesta contempla el uso de tres tipos de muestras minerales (A, B y C), las cuales serán trabajadas individualmente. La primera etapa corresponde a la homogeneización y caracterización del mineral. Luego, se realizarán las pruebas metalúrgicas contempladas.

##### **4.2.1. Origen de las muestras**

Si bien las técnicas de caracterización utilizadas se caracterizan por tener alto grado de certeza y por lo tanto otorgan una alta confiabilidad en los resultados, para cualquier tipo de caracterización mineralógica y elemental se torna relevante tener un conocimiento geológico previo de las muestras, de tal forma de poder reconocer si los resultados obtenidos son coherentes con la realidad.

En el presente trabajo se utilizan 3 muestras minerales (Mineral A, B y C), cuyos orígenes se describen a continuación:

El Mineral A proviene de un depósito del tipo Pórfido Cu – Mo de edad Miocena – Pliocena, ubicado en Chile central (34° latitud Sur), formado a partir de la disminución del ángulo de subducción, migración hacia el Este del magmatismo, deformación y solevantamiento Andino. El depósito está hospedado en andesitas de la Formación Farellones y gran parte de la mineralización de cobre ocurre en estas mismas rocas, alrededor de la Pipa Braden. La mayoría del depósito tiene diferentes tipos de tectosilicatos y filosilicatos, siendo abundantes el cuarzo, anhidrita, clorita, muscovita, biotita y en la zona inferior, pirita y calcopirita. En general, la mineralización tanto de mena como de ganga, ocurre en forma de granos finos y/o en finas venillas (Skewes & Arevalo, 1997). Las muestras obtenidas del Mineral A corresponden al producto de etapas de chancado primario, por lo que su granulometría tiene una amplia gama de tamaños, existiendo partículas de menos de 1 [cm] hasta algunas cercanas a los 15 [cm].

Por su parte, el Mineral B proviene del Distrito Minero de Talcuna (29°30'-29°45'S/70°45'-71°00'W), ubicado en la Región de Coquimbo, Chile. Los yacimientos de esta zona se emplazan en rocas de la Formación Quebrada Marquesa, constituida por lavas andesíticas y rocas epiclásticas y piroclásticas continentales. La formación anterior se encuentra intruída por un batolito granítico y por pequeños stocks del Cretácico Superior – Terciario Inferior. La mineralización normalmente es controlada de forma estructural por fallas subverticales y se encuentra en vetas bandeadas y/o brechosas. Los principales minerales que se podrían encontrar en la primera etapa son pirita, galena y magnetita. La zona transicional estaría compuesta por calcopirita, bornita, calcosina, esfalerita, tetraedrita – tenantita. Finalmente, se podría encontrar djurleita, digenita, covelina, hematita y plata nativa. Además, existe una alta presencia de carbonatos y los principales minerales de ganga podrían ser calcita, baritina, yeso, illita, pirofilita, algunos tectosilicatos y zeolitas (Cucurella, et al., 2006). Las muestras obtenidas del Mineral B corresponden a productos de etapas de chancado primario, estando la mayoría de las partículas en el rango de tamaños 5 – 20 [cm].

Finalmente, el Mineral C también pertenece a la zona de Formación Quebrada Marquesa del Cretácico Inferior, ubicada en la zona inferior de la Formación Viñitas (Cretácico Inferior – Cretácico Superior), en discordancia angular (31°10'S/71°03'W). En el área regional afloran conglomerados andesíticos, brechas, andesitas basálticas y basaltos negros. En general, es posible encontrar rocas andesíticas de grano medio a fino afectadas por alteración hidrotermal con alto grado de silicificación, junto a brechas de clastos subredondeados. La mineralogía es predominantemente de Cu, Mo, Pb y Zn, controlada de forma estructural. Normalmente, ella se encuentra hospedada en andesitas grisáceas con una silicificación de carácter penetrativo (alta abundancia de tectosilicatos), siendo favorecido el emplazamiento de la mineralización a través de fallas. Los principales minerales que se puedan encontrar en la zona intermedia son calcopirita, bornita, calcosina, covelina, molibdenita, galena y esfalerita (Lagno, 2009). Las muestras del Mineral C fueron obtenidas posterior a procesos de tronadura y picado manual de rocas, siendo la mayoría de las partículas inferior a los 5 [cm].

#### 4.2.2. Preparación granulométrica

De tal forma de homogeneizar cada material y prepararlo tanto para las pruebas de molienda como para la caracterización, primero se trabaja su granulometría.

- **Chancado:** El mineral es chancado en chancadores de mandíbulas hasta alcanzar un producto con 100% bajo #6 (3.35 [mm]), según norma ASTM.
- **Corte:** El mineral chancado se corta en forma homogénea utilizando para ello un cortador giratorio, de tal forma de obtener submuestras de 1 [kg].
- **Tamizaje:** Para cada una de las muestras minerales, se selecciona una submuestra de aproximadamente un cuarto de la masa original para tamizaje de tal forma de poder caracterizar su distribución granulométrica. Para ello, se utiliza un Ro – Tap y la serie de tamices ASTM indicados en la Tabla 4.1. Además, se ajusta el modelo granulométrico de Gaudin – Schuhmann para determinar el  $F_{80}$ . Esta etapa corresponde al primer paso del Test de Bond, detallado en la sección A5.

Tabla 4.1. Serie de tamices ASTM para caracterización granulométrica.

Malla ASTM [#]	Abertura [ $\mu$ m]
8	2360
12	1700
16	1180
20	850
30	600
40	425
50	300
70	212
100	150
140	106
200	75

#### 4.2.3. Caracterización mineralógica y elemental

Para la caracterización mineralógica se usa caracterización hiperespectral mediante Hylogger3™ de tal forma de identificar los principales minerales no sulfurados de ganga. La ventaja de las técnicas espectrales radica en la posibilidad futura de ser aplicadas en línea durante el transporte del mineral o en otras condiciones, sin destruir el mineral. Además, la herramienta TSA del software TSG facilita el reconocimiento de los principales minerales contenidos en las muestras.

La composición mineralógica cuantitativa se determina utilizando QXRD, tanto para los minerales de mena como de ganga.

A modo de validación de los resultados mineralógicos y también para la incorporación de nuevas metodologías, se utiliza pXRF para la caracterización elemental.

Más detalles sobre los protocolos de medición se muestran en el Anexo A.



#### 4.2.4. Determinación de la dureza del mineral

Para obtener la dureza del tipo de mineral se realiza el Test de Bond para determinar el Bond Work Index. En este caso, se obtiene la dureza de cada tipo de muestra mineral. El protocolo del test se muestra en la sección A5.

### 4.3. Protocolo experimental

Tal como fue expuesto en la revisión bibliográfica, el tipo de agua tiene una influencia en el pH de la pulpa e indirectamente, sobre el desgaste de medios de molienda y el potencial de pulpa. Por este motivo, para los experimentos de molienda se considera cambiar el pH del agua a utilizar de tal forma de obtener dos valores: 7.5 y 12. Estos valores son seleccionados en base a los posibles pH que se pueden alcanzar con modificadores de pH y/o agua de proceso (Tabla 3.4). El modificador de pH seleccionado es NaOH, tal como fue utilizado por Chen et al. (2006) y Azizi et al. (2013).

Para todos los casos de pruebas de molienda las condiciones son las que se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Condiciones operacionales para las pruebas de molienda.

Masa de mineral [kg]	1
Concentración de sólidos en peso, Cp [%]	70

#### 4.3.1. Pruebas experimentales de molienda

Las pruebas a desarrollar corresponden a experimentos de cinética de molienda, en donde adicionalmente se introduce la medición del consumo total de acero. Las pruebas son realizadas para cada uno de los tipos de minerales.

De tal forma de realizar un proceso estándar, en la cinética de molienda se evalúan distintos tiempos para determinar el tamaño característico  $P_{80}$  y el consumo de acero. Los tiempos a evaluar son 2, 4, 8 y 16 minutos, los cuales son tiempos característicos en una cinética de molienda estándar.

##### 4.3.1.1. Pruebas de consumo de medios de molienda

Los experimentos de molienda que se realizan para conocer el consumo de los medios de molienda, son realizados bajo las condiciones de operación mostradas en la Tabla 4.2. El protocolo de medición del consumo total se muestra a continuación.

#### Medición de consumo total de medios de molienda

Para una prueba de molienda húmeda, el consumo total de los medios de molienda se mide a partir de la pérdida de masa que presentan las barras de acero. Para ello, el protocolo de medición es el que se explica a continuación:

- **Medición de masa de medios de molienda:** Las barras se lavan y se secan en una estufa. Una vez secadas, se mide su masa, obteniéndose la masa inicial  $M_i$ .

- **Prueba de molienda**: Se realiza la prueba de molienda utilizando la distribución de medios de molienda establecida. Posterior a la molienda, el molino y los medios de molienda se limpian.
- **Medición de masa**: Se extraen las barras del molino para lavarlas y secarlas en una estufa durante al menos 6 horas. Una vez secadas, se mide su masa, obteniéndose la masa final  $M_f$ .
- **Obtención del consumo total**: El consumo total, respecto de la masa de mineral, se obtiene a partir de la comparación de la masa inicial y final de medios de molienda, según lo mostrado en la Ecuación 4.1. Cabe destacar que el resultado puede ser mostrado en unidades convenientes a los volúmenes industriales, por ejemplo, [g/t].

$$\text{Consumo de medios de molienda} \left[ \frac{\text{g}}{\text{t}} \right] = \frac{M_i[\text{g}] - M_f[\text{g}]}{1 [\text{t}]}$$

Ecuación 4.1. Consumo total de medios de molienda.

### **Protocolo de cinética de molienda**

- **Preparación del material**: El mineral se debe encontrar 100% - #6 según norma ASTM. El mineral es preparado según lo expuesto en la sección 4.2.2.
- **Molienda**: El molino de barras es cargado con 1 [kg] de mineral, con una cantidad de agua o una solución de cierto pH tal que se tenga un  $C_p$  de 70% y con la distribución de medios de molienda especificada. El proceso se lleva a cabo por un tiempo específico.
- **Descarga del molino**: El mineral se descarga en una paila haciendo uso de botella de lavado y de agua, teniendo máxima cuidado en no perder material.
- **Deslamado**: El mineral molido es deslamado con una malla #400 según norma ASTM.
- **Secado**: El mineral deslamado es secado en la estufa y retirado. El tiempo de secado recomendado es de 24 [h].
- **Determinación de lamas**: El mineral seco es masado, de tal forma de determinar la cantidad de material bajo #400 ASTM.
- **Corte de muestra**: El mineral seco es homogeneizado y cortado en un cortador rotatorio, realizando el corte en dos pasadas. Es decir, en un primer corte se seleccionan los capachos intermedios y el material contenido en estos se vuelven a cortar, seleccionando nuevamente los capachos intermedios. El resultado final, es una submuestra de un cuarto de la masa inicial.
- **Tamizaje**: La submuestra de un cuarto de la masa de mineral seco se tamiza con las mallas ASTM mostradas en la Tabla 4.3.
- **Distribución granulométrica**: Con los resultados del tamizaje se obtiene la distribución granulométrica para cada tiempo de molienda. Para un correcto análisis, se deben añadir las lamas de manera proporcional a la masa tamizada. Además, se ajusta el modelo de Gaudin – Schuhmann para determinar el  $P_{80}$  de la muestra.

**Tabla 4.3. Serie de tamices ASTM para caracterización granulométrica en molienda.**

Malla ASTM [#]	Abertura [ $\mu\text{m}$ ]
8	2360
12	1700
16	1180
20	850
30	600
40	425
50	300
70	212
100	150
140	106
200	75
270	53
325	45
400	38

#### **4.3.2. Caracterización de productos de molienda**

Para evaluar posibles cambios en la concentración de algunos minerales a partir de pérdidas durante el protocolo experimental o por procesos químicos (disolución u otros), se realiza difracción de rayos X de cada uno de los productos de moliendas de 16 minutos, considerando los dos pH evaluados. Estos resultados permitirán reconocer si hay pérdida de algunas fases mineralógicas y si hay formación de algunas nuevas.

#### **4.4. Tratamiento de la información**

Debido a la limitación de disponibilidad de materiales, las pruebas a realizar no consideran duplicados como rutina normal del procedimiento experimental. A raíz de esto, los resultados deben ser revisados de forma muy acuciosa para determinar eventuales errores de medición o del proceso.

Los resultados de desgaste de medios de molienda obtenidos son ajustados por una curva a partir de regresiones multi – lineales, en donde las variables relevantes son el pH, la dureza, el tiempo de molienda y la abundancia de las especies minerales sulfuradas. Debido a que el número de variables es escaso, no se considera realizar una reducción de ellas mediante un análisis de componentes principales.

#### **4.5. Validación de resultados**

La validación de los modelos matemáticos se realiza en forma estadística a partir de la técnica de validación cruzada y de estadísticos clásicos.

### 4.5.1. Validación cruzada

La validación cruzada tiene la ventaja de utilizar datos experimentales para establecer la calidad del modelo, más allá de evaluar el ajuste matemático.

Para el presente estudio, se utiliza el método de validación cruzada dejando uno fuera (leave one out cross validation, LOOCV), el cual consiste en estimar cada dato conocido utilizando la totalidad de la muestra menos el dato a validar. En este caso, utilizar esta técnica es favorable por el hecho de tener una baja cantidad de datos.

El método entrega un error de validación (Ecuación 4.2), donde E es el error de validación, K el número de iteraciones (igual al número de datos) y  $E_i$  es el error medio absoluto de cada iteración.

$$E = \frac{1}{K} \sum_{i=1}^K E_i$$

**Ecuación 4.2. Error de validación mediante validación cruzada aleatoria.**

Para la totalidad de las iteraciones, si los coeficientes de las regresiones o ajustes matemáticos son similares entre sí y el error de validación es bajo, se puede afirmar que el ajuste es consistente, por lo que se pueden utilizar la totalidad de los datos para modelar el fenómeno.

### 4.5.2. Herramienta de selección de modelos

Es natural que durante el ajuste de modelos de regresión o de otro tipo obtener un mejor ajuste al aumentar la complejidad del modelo ya sea elevando el grado de los polinomios o incorporando una mayor cantidad de parámetros. No obstante, en la práctica, un modelo complejo podría no ser aplicable o entregar valores poco representativos, por lo que es conveniente evaluar tanto el grado de ajuste como la complejidad del modelo, penalizando su calificación a partir del número de parámetros que posea.

En este caso, se utilizará el Criterio Bayesiano de Información (CBI) (Schwarz, 1978) y el Criterio de Información de Akaike Corregido (CIAc) para evaluar los modelos. En el CBI, la función BCI mostrada en la Ecuación 4.3 (con k el número de parámetros, n el número de muestras y  $\sigma_e^2$  la varianza del error relativo, Ecuación 4.4) entrega una calificación al modelo para luego evaluarlo y compararlo con otros. De acuerdo al Criterio Bayesiano, se seleccionará aquel modelo que presente menor BCI, pues esto significa un mejor ajuste, menos parámetros o ambas cosas al mismo tiempo (Kass & Raftery, 1995).

$$BCI = n \cdot \ln(2\pi) + n \cdot \ln(\sigma_e^2) + n + k \cdot \ln(n)$$

**Ecuación 4.3. Criterio Bayesiano de Información.**

$$(\sigma_e^2) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \hat{x}_i)^2$$

**Ecuación 4.4. Varianza del error relativo.**

La diferencia entre el CBI y el CIAC radica en que este último realiza una corrección por la cantidad de muestras en la base de datos, por lo que es mucho más útil para bases de datos con pocas observaciones. La Ecuación 4.5 muestra la función AICc (con k el número de variables, n el número de muestras y  $\sigma_e^2$  la varianza del error relativo) del CIAC y al igual que en CBI, se seleccionará el modelo que presente menor valor para esta función, lo que se traduce en un mejor ajuste y/o una menor cantidad de parámetros (Bozdogan, 1987) (Acuña, et al., 2012).

$$AIC_c = n \cdot \ln(2\pi) + n \cdot \ln(\sigma_e^2) + n + 2 \frac{n \cdot (k + 1)}{n - k - 2}$$

**Ecuación 4.5. Criterio de Akaike corregido de Información.**

### **4.5.3. Estadísticos para validación**

Además de la validación cruzada, se usan estadísticos para validar el ajuste matemático.

#### **4.5.3.1. Coeficiente de determinación R<sup>2</sup>**

El estadístico R<sup>2</sup> es una medida de qué tan bien un conjunto de datos es descrito por otro set. En este caso, el estadístico permite evaluar la capacidad del modelo de predecir los resultados experimentales. Entre más cerca de 1, mejor es el ajuste.

#### **4.5.3.2. Test de Student**

El test de Student es un test que se aplica sobre los coeficientes del modelo matemático obtenido por la regresión. Para el modelo de ejemplo mostrado en la Ecuación 4.6, el test tiene como hipótesis nula que  $a_i = 0$ . El rechazo de la hipótesis indica que la variable sí entrega información del fenómeno.

$$\bar{y} = a_0 + \sum_{i=1}^N a_i x_i$$

**Ecuación 4.6. Ejemplo de modelo.**

Se considera la evaluación con un nivel de significancia del 5%, pudiendo aceptar alguna variable con hasta un 10% de significancia pero que físicamente esté muy relacionada con el fenómeno.

### **4.5.4. Validación experimental**

Una vez obtenidos los modelos matemáticos representativos del fenómeno estudiado, se realizarán tres pruebas de laboratorio en condiciones distintas a las experimentadas en el

protocolo experimental. Los valores obtenidos serán estimados con el modelo geometalúrgico propuesto para obtener un último parámetro de validación.

#### 4.6. Resumen de la metodología experimental

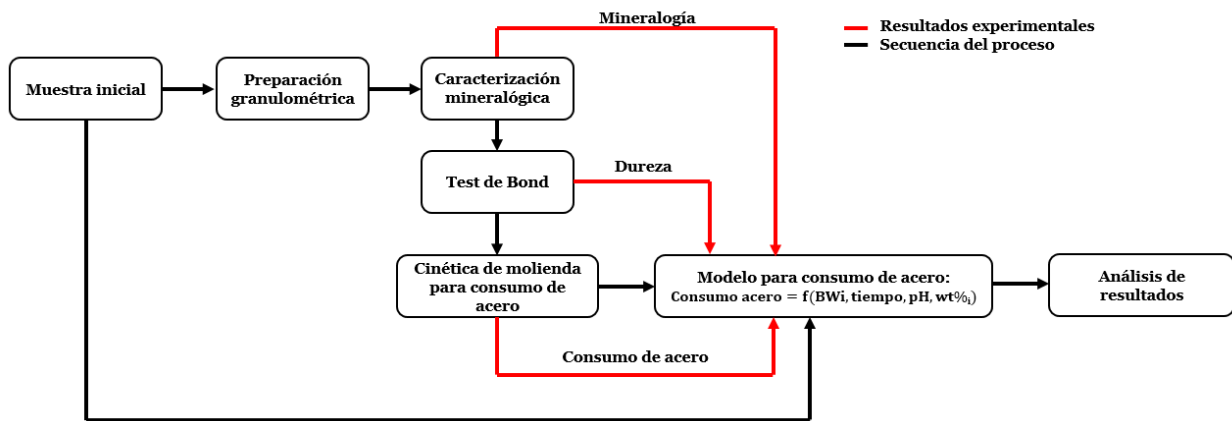


Ilustración 4.3. Resumen de la metodología experimental.

## 5. Resultados

A continuación, se presentan los resultados experimentales obtenidos. Las tres fuentes minerales son denominadas A, B y C.

### 5.1. Caracterización mineralógica, elemental y textural

#### 5.1.1. Caracterización hiperespectral

Para la caracterización hiperespectral fueron utilizadas muestras de mano, debido a que los resultados obtenidos con briquetas y material chancado dispuesto en contenedores plásticos, fueron deficientes, mostrando sólo los minerales de mayor presencia.

La Ilustración 5.1 muestra un resumen de la caracterización hiperespectral para el Mineral A, indicando todos los minerales identificados. Se puede apreciar la alta presencia de cuarzo, albita y muscovita. Se analizó la presencia de anhidrita respecto del yeso identificado, encontrándose que parte del sulfato está presente como anhidrita.

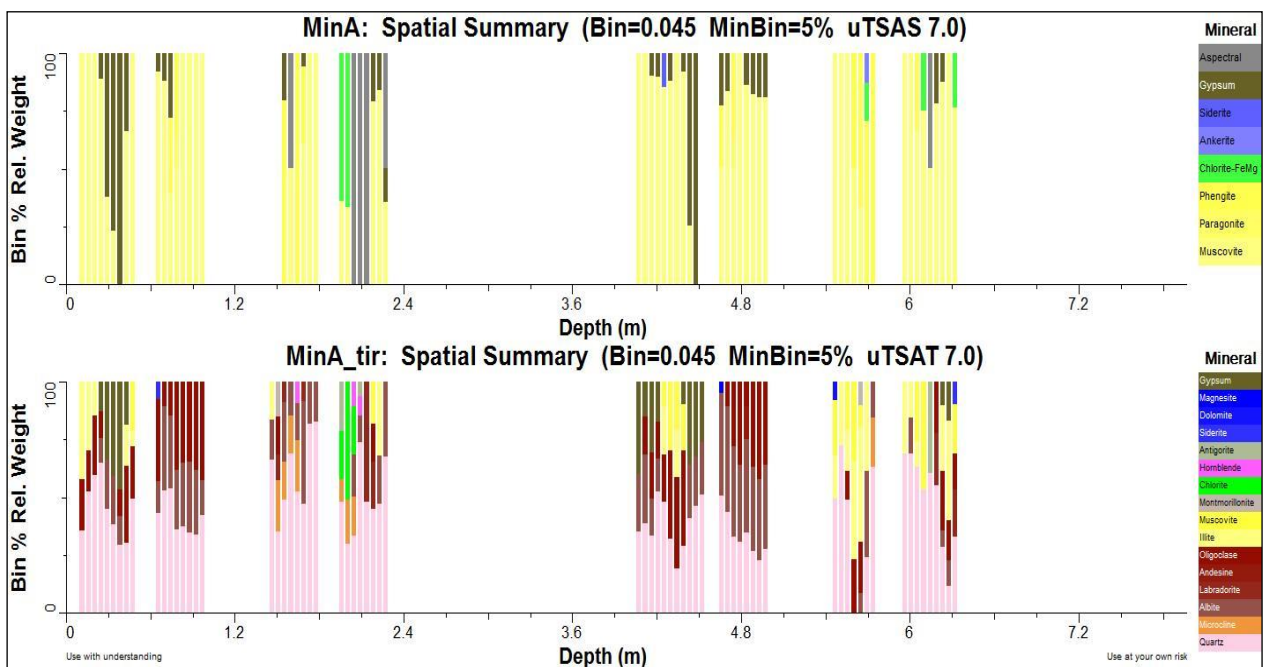
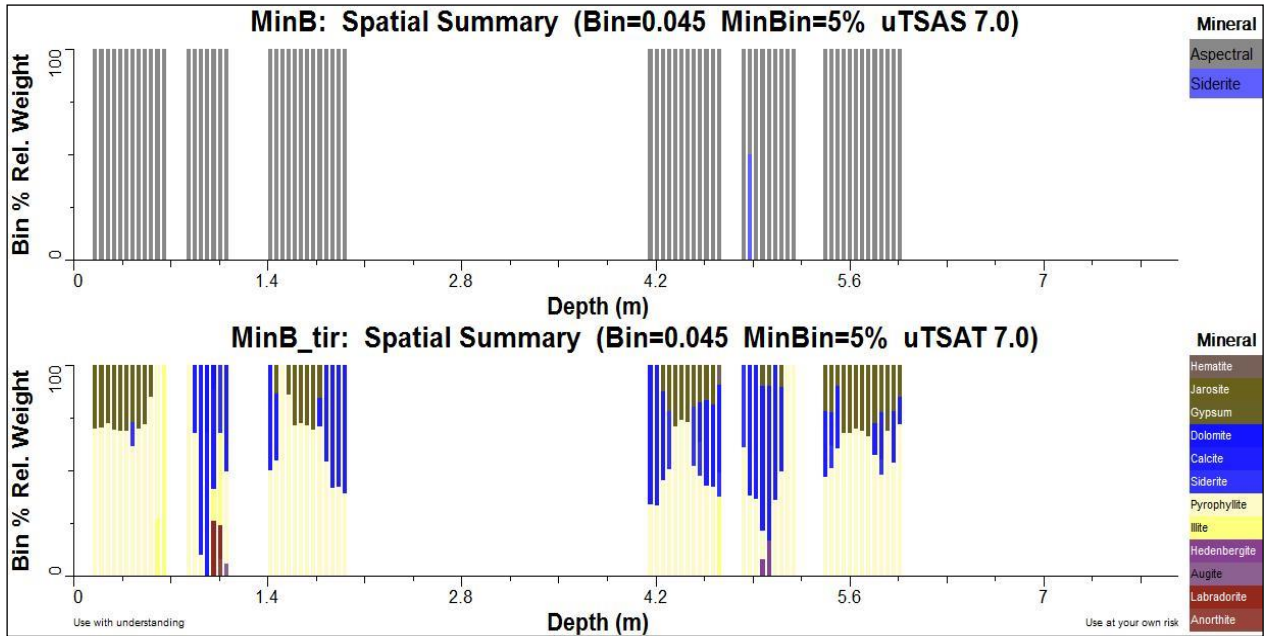


Ilustración 5.1. Resumen de la caracterización hiperespectral del Mineral A.

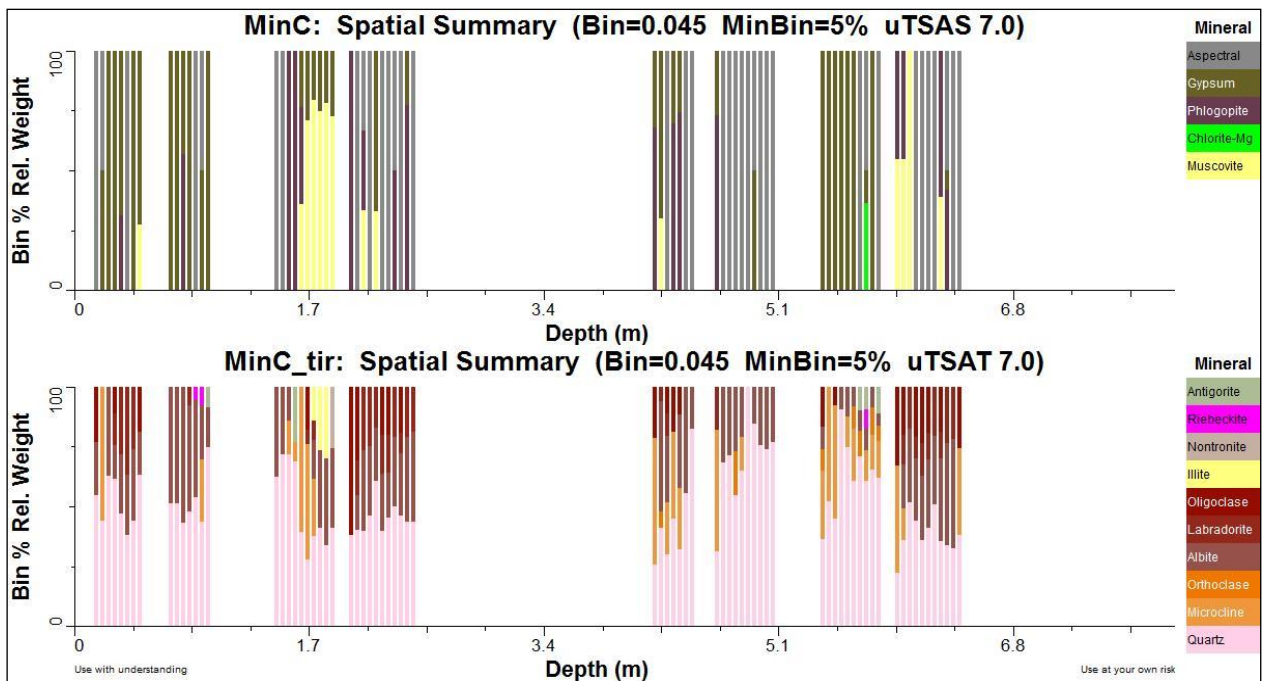
La Ilustración 5.2 muestra un resumen de la caracterización hiperespectral para el Mineral B. Se puede apreciar la presencia de illita y de distintos tipos de carbonatos. Finalmente, la Ilustración 5.3 muestra un resumen de la caracterización hiperespectral para el Mineral C, en donde se puede apreciar cierta similitud con el Mineral A. Se puede ver la presencia de cuarzo, albita, yeso y muscovita. A diferencia del Mineral A, en este caso no hay presencia de anhidrita, sino sólo de yeso.

En la sección A2 se muestran los resultados del QA/QC para la caracterización hiperespectral realizada. Este proceso de control de calidad fue realizado previo al análisis

de los espectros obtenidos y consiste en la búsqueda de rasgos espectrales específicos usando escalares creados en el software TSG. Los resultados obtenidos para este estudio son consistentes y permiten validar el correcto funcionamiento del Hylogger3™ durante el escaneo de las muestras de minerales.



**Ilustración 5.2. Resumen de la caracterización hiperespectral del Mineral B.**



**Ilustración 5.3. Resumen de la caracterización hiperespectral del Mineral C.**



### 5.1.2. Difracción de rayos X

Utilizando como referencia los resultados entregados por la caracterización hiperespectral, se realiza difracción de rayos X y ajuste mediante refinamiento de Rietveld. Los resultados de la cuantificación mineralógica se muestran desde la Tabla 5.1 a la Tabla 5.4. La Tabla 5.3 muestra los parámetros estadísticos obtenidos en el refinamiento, los cuales validan el ajuste, mientras que en la sección B.1 se muestran los difractogramas obtenidos junto a los refinamientos realizados para los Minerales A, B y C.

**Tabla 5.1. Composición mineralógica Mineral A mediante difracción de rayos X.**

Mineral	Fórmula química	Contenido [%]
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>	22.4
Clorita	(Mg <sub>11.06</sub> Fe <sub>0.94</sub> )(Si <sub>5.22</sub> Al <sub>2.78</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>16</sub>	0.7
Anhidrita	CaSO <sub>4</sub>	2.1
Biotita	(K <sub>0.93</sub> Na <sub>0.01</sub> )(Fe <sub>0.56</sub> Mg <sub>0.15</sub> Mn <sub>0.07</sub> )(Fe <sub>0.39</sub> Al <sub>0.265</sub> Mg <sub>0.28</sub> Ti <sub>0.065</sub> ) <sub>2</sub> ((Si <sub>2.79</sub> Al <sub>1.06</sub> Fe <sub>0.15</sub> )O <sub>10.1</sub> )	20.6
Flogopita	K <sub>0.967</sub> (Mg <sub>2.335</sub> Fe <sub>0.665</sub> )(Si <sub>2.756</sub> Al <sub>1.244</sub> O <sub>10</sub> )(O <sub>0.928</sub> (OH) <sub>1.072</sub> )	21.2
Albita	Na(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	11.4
Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>	1.5
Pirita	FeS <sub>2</sub>	4.0
Muscovita	(Na <sub>0.103</sub> K <sub>0.857</sub> Ba <sub>0.044</sub> )(Al <sub>1.858</sub> Ti <sub>0.0029</sub> Fe <sub>0.039</sub> Cr <sub>0.062</sub> Mg <sub>0.081</sub> )(Al <sub>0.89</sub> Si <sub>3.11</sub> O <sub>10</sub> )(O <sub>0.166</sub> Cl <sub>0.005</sub> )(OH) <sub>1.829</sub>	4.1
Yeso	(CaSO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	1.3
Clinocloro	(Mg <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> ) <sub>5</sub> (Al <sub>0.67</sub> Fe <sub>0.33</sub> )(Si <sub>3.02</sub> Al <sub>0.98</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>	0.9
Fengita	(K <sub>0.95</sub> Na <sub>0.05</sub> )(Al <sub>0.76</sub> Fe <sub>0.14</sub> Mg <sub>0.1</sub> ) <sub>2</sub> (Si <sub>3.25</sub> Al <sub>0.75</sub> )O <sub>10</sub> ((OH) <sub>1.96</sub> F <sub>0.04</sub> )	2.0
Montmorillonita	K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (Al <sub>6</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>32</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>12</sub>	4.5
Paragonita	NaAl <sub>2</sub> ((AlSi <sub>3</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> )	1.3
Siderita	Fe(CO <sub>3</sub> )	0.8
Otros	-	1.3

A partir de los resultados obtenidos se puede notar que muchas de las fases minerales están contenidas en muy bajas cantidades. Por lo tanto, es importante que el manejo de esta información sea realizado en forma acuciosa, pese a tener una buena validación estadísticas a partir de los parámetros estadísticos de ajuste. Respecto a esto y como en toda caracterización mineralógica y elemental, comparar los resultados con otras técnicas de caracterización puede ser de gran utilidad para validar resultado.

**Tabla 5.2. Composición mineralógica Mineral B mediante difracción de rayos X.**

Mineral	Fórmula química	Contenido [%]
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>	0.7
Albita	(Na, Ca)Al(Si, Al) <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	5.4
Flogopita	K <sub>2</sub> Mg <sub>5.6</sub> (Si <sub>7.4</sub> Mg <sub>0.6</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	3.1
Ortoclasa	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	21.2
Plagioclasa	(Ca <sub>0.64</sub> Na <sub>0.32</sub> )(Al <sub>1.775</sub> Si <sub>2.275</sub> )O <sub>8</sub>	2.1
Muscovita	K <sub>0.77</sub> Al <sub>1.93</sub> (Al <sub>0.5</sub> Si <sub>3.5</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	3.6
Clorita	(Mg <sub>11.06</sub> Fe <sub>0.94</sub> )(Si <sub>5.22</sub> Al <sub>2.78</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>16</sub>	3.7
Nontronita	NaFe <sub>4</sub> (Si <sub>7</sub> Al)O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	1.6
Yeso	Ca(SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0.6
Antigorita	Mg <sub>39</sub> (Si <sub>28</sub> O <sub>70</sub> (OH) <sub>50</sub> )	4.5
Barita	Ba(SO <sub>4</sub> )	4.3
Calcosina	Cu <sub>2</sub> S	9.8
Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>	2.7
Bornita	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	16.3
Calcita	Ca(CO <sub>3</sub> )	12.1
Nitranita	Na(NO <sub>3</sub> )	6.8
Afwillita	Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0.1
Siderita	Fe(CO <sub>3</sub> )	0.1
Merrillita	Ca <sub>9</sub> MgNa(PO <sub>4</sub> ) <sub>7</sub>	0.1
Illita	K <sub>0.7</sub> Al <sub>2</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	0.9
Covelita	CuS	0.1
Gehlenita	CaNd(Ga <sub>3</sub> O <sub>7</sub> )	0.1
Otros	-	0.1

**Tabla 5.3. Parámetros estadísticos de validación de la cuantificación mineralógica mediante XRD.**

Parámetro	Mineral A	Mineral B	Mineral C
R <sub>wp</sub> [%]	8.79	4.77	8.15
R <sub>p</sub> [%]	5.22	3.58	5.96
R <sub>e</sub> [%]	4.42	1.79	2.05
S	1.83	2.66	3.96

A partir de la Tabla 5.3, se puede apreciar que en general, los parámetros estadísticos de ajuste son considerablemente buenos de acuerdo a lo planteado por la bibliografía. Además, a partir de los difractogramas y del refinamiento del espectro obtenido se pudo apreciar una alta correlación entre los minerales reconocidos mediante caracterización hiperespectral y mediante difracción de rayos X.

**Tabla 5.4. Composición mineralógica Mineral C mediante difracción de rayos X.**

Mineral	Fórmula química	Contenido [%]
Cuarzo	SiO <sub>2</sub>	20.0
Feldespato	KFe <sub>0.28</sub> Al <sub>0.72</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	14.2
Albita	Na(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	12.9
Yeso	Ca(SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	2.3
Flogopita	K(Mg <sub>2.41</sub> Fe <sub>0.59</sub> )(Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (O <sub>0.72</sub> (OH) <sub>1.28</sub> )	2.5
Clinocloro	Mg <sub>4.54</sub> Al <sub>0.97</sub> Fe <sub>0.46</sub> Mn <sub>0.03</sub> (Si <sub>2.85</sub> Al <sub>1.15</sub> O <sub>10</sub> )(OH)	2.5
Malaquita	Cu <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )(OH) <sub>2</sub>	0.5
Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>	2.0
Molibdenita	MoS <sub>2</sub>	0.5
Bornita	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	0.1
Covelina	CuS	1.7
Calcosina	Cu <sub>2</sub> S	2.7
Ilita	(K <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.03</sub> Na <sub>0.01</sub> )(Al <sub>1.86</sub> Mg <sub>0.14</sub> )(Si <sub>3.27</sub> Al <sub>0.73</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	5.9
Muscovita	K <sub>0.77</sub> Al <sub>1.93</sub> (Al <sub>0.5</sub> Si <sub>3.5</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	2.4
Caolinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	1.9
Clorita	(Mg <sub>11.06</sub> Fe <sub>0.94</sub> )(Si <sub>5.22</sub> Al <sub>2.78</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>16</sub>	1.4
Galena	PbS	0.4
Esfalerita	ZnS	0.7
Biotita	K(Fe <sub>2.554</sub> Al <sub>0.446</sub> )(Al <sub>1.55</sub> Si <sub>2.45</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	0.2
Antigorita	Mg <sub>39</sub> (Si <sub>28</sub> O <sub>70</sub> (OH) <sub>50</sub> )	1.1
Plagioclasa	Ca <sub>0.68</sub> Na <sub>0.3</sub> (Al <sub>1.66</sub> Si <sub>2.34</sub> O <sub>8</sub> )	16.3
Ortoclasa	KSi <sub>3</sub> AlO <sub>8</sub>	0.8
Microclina	K(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	0.3
Wulfenita	Pb(Mo <sub>0.64</sub> W <sub>0.36</sub> )O <sub>4</sub>	0.9
Fengita	(K <sub>0.95</sub> Na <sub>0.05</sub> )(Al <sub>0.76</sub> Fe <sub>0.14</sub> Mg <sub>0.10</sub> ) <sub>2</sub> (Si <sub>3.25</sub> Al <sub>0.75</sub> )O <sub>10</sub> ((OH) <sub>1.96</sub> F <sub>0.04</sub> )	2.3
Filipsita Cálcica	K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (Al <sub>6</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>32</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>12</sub>	1.8
Montmorillonita	Li <sub>0.62</sub> (Al <sub>3.01</sub> Fe <sub>0.45</sub> Mg <sub>0.54</sub> )(Si <sub>7.8</sub> Al <sub>0.2</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>	0.1
Otros	-	1.6

### 5.1.3. Fluorescencia de rayos X

La Tabla 5.5 muestra los resultados de las pruebas de fluorescencia de rayos X, junto con el límite de cuantificación de cada elemento, como un parámetro de validación del resultado. A modo de inspección y sólo en términos comparativos, se aprecia correlación entre los resultados de difracción y fluorescencia pues, por ejemplo, para el Mineral A, los elementos más abundantes (Si, Mg, Al, K, Ca y Fe) se encuentran en las especies cuantificadas (principalmente silicatos) con mayor abundancia, mientras que, para los tres minerales, existe buena correlación entre la cuantificación de cobre y las menas sulfuradas cuantificadas. El Mineral C es bastante similar al caso del Mineral A, por lo que era esperable tener resultados parecidos.

De los valores obtenidos se puede apreciar que, a excepción del arsénico en el Mineral B y Mineral C, todas las cuantificaciones realizadas se encuentran por sobre el límite de cuantificación calculado, lo cual valida los resultados entregados por el equipo portátil de fluorescencia de rayos X. En este par de casos particulares no se puede asegurar con certeza el contenido de arsénico, lo cual podría deberse a su escasa presencia. Sin embargo, dados los objetivos planteados, no se torna relevante refinar su estudio.

Es relevante destacar que todos los resultados mostrados fueron previamente corregidos utilizando el método de los ponderadores obtenidos a partir del análisis de estándares certificados (OREAS 151b – 153b y OREAS 501b – 504b) (ORE: Ore Research & Exploration, 2017).

**Tabla 5.5. Composición elemental mediante fluorescencia de rayos X.**

Elemento	Mineral A Valor [%]	Mineral A LOQ [%]	Mineral B Valor [%]	Mineral B LOQ [%]	Mineral C Valor [%]	Mineral C LOQ [%]
Mg	1.60	0.43	1.48	0.22	1.57	0.19
Al	5.61	0.27	6.65	0.22	7.29	0.24
Si	26.62	0.26	7.18	0.09	25.03	0.27
P	0.08	0.01	0.08	0.02	0.08	0.01
S	4.14	0.05	7.21	0.07	2.74	0.06
K	2.81	0.04	2.63	0.07	5.31	0.05
Ca	3.48	0.10	2.90	0.06	3.34	0.11
Mn	0.03	0.01	0.03	0.00	0.01	0.00
Fe	3.48	0.14	3.84	0.02	0.90	0.06
Cu	0.51	0.02	19.65	0.01	3.95	0.01
Zn	4.8.E-03	0.00	5.03.E-03	1.2.E-03	3.84.E-03	0.00
As	1.2.E-03	7.9.E-04	1.01.E-03	1.05.E-03	3.04.E-04	6.08.E-04
Mo	6.9.E-03	6.9.E-04	7.90.E-03	2.62.E-04	2.74.E-02	3.15.E-04
Pb	4.0.E-04	0.00	4.9.E-04	0.00	9.7.E-04	0.00
Otros elementos	51.64	-	48.33	-	49.75	-

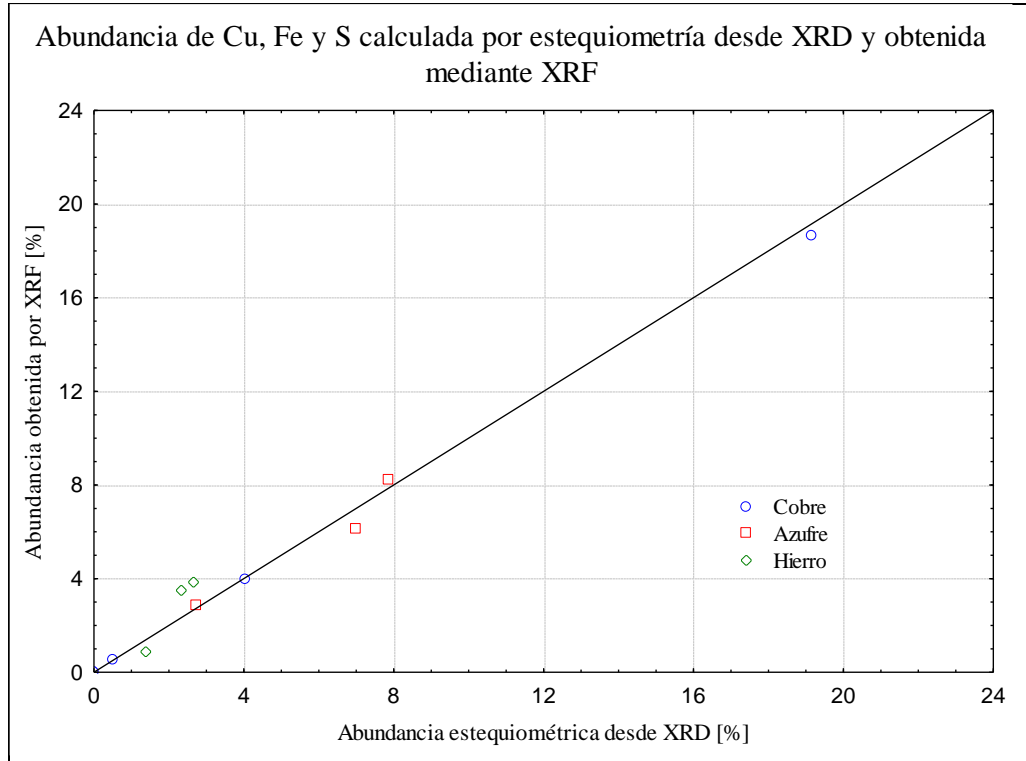
#### 5.1.4. QA/QC XRD

Para validar las mediciones de XRD utilizando la información entregada por XRF, se realiza un cálculo estequiométrico de la abundancia de algunos elementos usando la cuantificación por difracción de rayos X y se compara con la abundancia entregada por el equipo portátil de fluorescencia de rayos X.

Dado que los minerales trabajados son menas sulfuradas de cobre, es que se seleccionan el Cu, Fe y S para la validación. Además, los minerales que los contienen tienen una abundancia considerable y son de importancia en el consumo de acero mediante corrosión, haciéndose relevante contar con buenas cuantificaciones para su posterior uso en el modelamiento geometalúrgico. La Ilustración 5.4 muestra los resultados obtenidos, en donde se aprecia que existe alta similitud en los datos, lo cual valida la cuantificación mineralógica. La Tabla 5.6 muestra cuáles minerales fueron usados para realizar el cálculo estequiométrico en cada caso.

**Tabla 5.6. Minerales y elementos seleccionados para validación de XRD mediante XRF.**

	Mineral A	Mineral B	Mineral C
Elemento	Minerales	Minerales	Minerales
Cu	Calcopirita	Calcosina, Calcopirita, Covelina, Bornita	Calcosina, Calcopirita, Covelina, Bornita
S	Anhidrita, Pirita, Calcopirita	Calcosina, Calcopirita, Covelina, Bornita, Yeso, Barita	Calcosina, Calcopirita, Covelina, Bornita, Molibdenita, Yeso, Galena, Esfalerita
Fe	Pirita, Calcopirita	Calcopirita, Bornita	Calcopirita, Bornita, Feldespato



**Ilustración 5.4. Validación de la cuantificación de XRD utilizando XRF.**

## 5.2. Análisis de dureza: Test de Bond

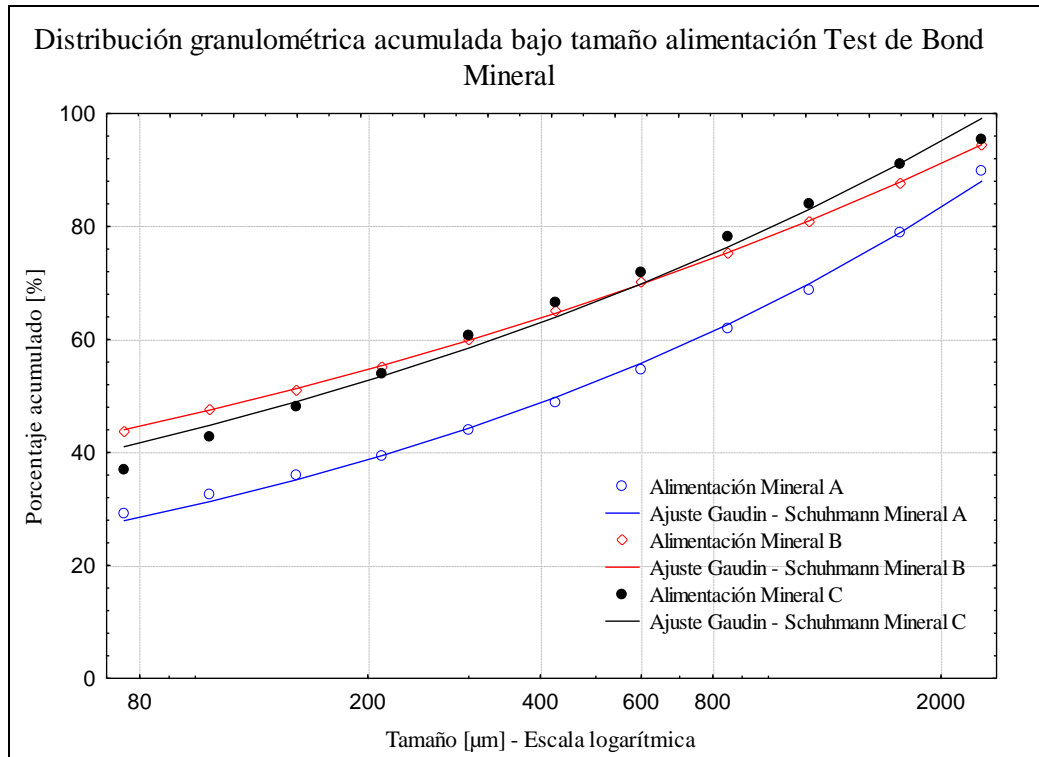
A continuación, se muestran los resultados obtenidos tras la aplicación del Test de Bond para las tres fuentes de minerales. Cabe destacar que este procedimiento fue realizado después de la preparación mecánica del mineral, obteniendo 100% - #6 según norma ASTM.

### 5.2.1. Granulometría alimentación

La Ilustración 5.5 muestra la distribución granulométrica de los minerales de alimentación al Test de Bond, junto con sus ajustes de Gaudin – Schuhmann respectivo. Los parámetros del modelo y el  $F_{80}$  calculado a partir del mismo modelo, se muestran en la Tabla 5.7, mientras que las diferencias cuadráticas para la obtención de tales parámetros y el detalle de la distribución granulométrica se muestran en la sección B.2.

**Tabla 5.7. Parámetros granulométricos alimentación.**

Parámetro	Mineral A	Mineral B	Mineral C
K	3456.46	3041.50	2436.17
m	0.33	0.22	0.26
R <sup>2</sup>	0.99	0.99	0.99
F <sub>80</sub> [μm]	1469.72	1112.09	1019.53



**Ilustración 5.5. Distribución granulométrica alimentación Test de Bond.**

Las principales diferencias obtenidas responden al efecto que tiene la preparación mecánica de laboratorio frente al origen de las muestras. La alimentación constituida por el Mineral A es de tamaños más gruesos, principalmente porque desde un principio se contó con muestras más gruesas de este mineral.

Por otro lado, para los tres casos en la alimentación, el modelo granulométrico de Gaudin – Schuhmann tiene un comportamiento adecuado, siendo más confiable obtener los tamaños característicos de la alimentación a partir del modelo.

### 5.2.2. Resultados Test de Bond

La Tabla 5.8 muestra los parámetros iniciales con los que fue realizado el Test de Bond. En el caso del hold up de mineral, el valor fue obtenido como el promedio de la realización de tres mediciones.

Desde la Tabla 5.9 a la Tabla 5.11 se muestran los resultados de ciclos realizados para la obtención del work index, en donde se puede comprobar que el valor del Gbp (gramos

netos producidos bajo la malla de corte por revolución) revierte su tendencia de crecimiento y que, a su vez, la carga circulante se torna muy cercana a 250%, validando la convergencia del test.

Es interesante observar que el holpup es bastante mayor en el Mineral B, respecto de las otras dos muestras. Lo anterior se debe principalmente a que este parámetro considera la granulometría y la densidad del mineral, lo que en el caso de la muestra B se asocia a una alta densidad (dada por el alto contenido de sulfuros y metales) y una baja granulometría. La combinación anterior le otorga una menor porosidad y permite en términos prácticos, trabajar con una densidad parecida a la real.

De igual manera, es posible explicar la diferencia que existe entre el Mineral A y C. Como ellos tienen una composición mineralógica muy parecida, es de esperar que sus densidades reales sean similares. Luego, como la porosidad en la muestra A es mayor debido a su mayor granulometría, el mismo volumen aparente implica una mayor masa para este caso.

**Tabla 5.8. Parámetros iniciales Test de Bond, Mineral A.**

Parámetro	Mineral A	Mineral B	Mineral C
Holdup [g]	1344.70	1610.60	1208.40
Malla Corte (MC) ASTM	100	100	100
Malla Corte (MC) [µm]	150	150	150
Porcentaje bajo MC	35.92	51.04	47.99

**Tabla 5.9. Resultados Test de Bond, Mineral A.**

Período N°	Revoluciones	Alimentación	Productos		Producto neto - MC [g]	Gbp [g/rev]	Carga Circulante [%]
		Masa (-MC) [g]	Masa [g] +MC	Masa [g] - MC			
1	100	483.06	771.20	573.50	90.44	0.90	134.47
2	197	206.02	917.30	427.40	221.38	1.12	214.62
3	205	153.54	896.00	448.70	295.16	1.44	199.69
4	155	161.19	975.50	369.20	208.01	1.34	264.22

**Tabla 5.10. Resultados Test de Bond, Mineral B.**

Período N°	Revoluciones	Alimentación	Productos		Producto neto -MC [g]	Gbp [g/rev]	Carga Circulante [%]
		Masa (-MC) [g]	Masa [g] +MC	Masa [g] - MC			
1	100	822.00	600.70	1009.90	187.90	1.88	59.48
2	100	515.42	847.70	762.90	247.48	2.47	111.12
3	29	389.36	1138.70	471.90	82.54	2.85	241.30
4	77	240.84	1143.20	467.40	226.56	2.94	244.59
5	75	238.55	1161.00	449.60	211.05	2.81	258.23

**Tabla 5.11. Resultados Test de Bond, Mineral C.**

Período N°	Revoluciones	Alimentación	Productos		Producto neto -MC [g]	Gbp [g/rev]	Carga Circulante [%]
		Masa (-MC) [g]	Masa [g] +MC	Masa [g] - MC			
1	100	579.87	512.90	695.50	115.63	1.16	73.75
2	10	333.75	849.00	359.40	25.65	2.57	236.23
3	67	172.46	925.70	282.70	110.24	1.65	327.45
4	127	135.66	874.20	334.20	198.54	1.56	261.58
5	118	160.37	852.90	355.50	195.13	1.65	239.92

### 5.2.3. Granulometría producto

La Ilustración 5.6 muestra la distribución granulométrica de los productos del Test de Bond, con el ajuste de Gaudin – Schuhmann respectivo, cuyos parámetros se muestran en la Tabla 5.12 El detalle de la distribución granulométrica y de los errores cuadráticos de ajuste se muestran en la sección B.2. El tamaño  $P_{80}$  fue obtenido a partir del modelo matemático de Gaudin – Schuhmann, debido a la alta confiabilidad del ajuste.

Al igual que en la alimentación, el ajuste de Gaudin – Schuhmann fue satisfactorio, siendo más confiable obtener los tamaños característicos a partir del modelo. Para ambos casos, el correcto ajuste responde a la amplitud de la distribución granulométrica, en donde las partículas finas son predominantes.

**Tabla 5.12. Parámetros granulométricos producto.**

Parámetro	Mineral A	Mineral B	Mineral C
K	106.37	166.64	155.54
m	0.48	0.34	0.64
R <sup>2</sup>	0.99	0.99	0.99
$P_{80}$ [μm]	101.17	85.75	109.79

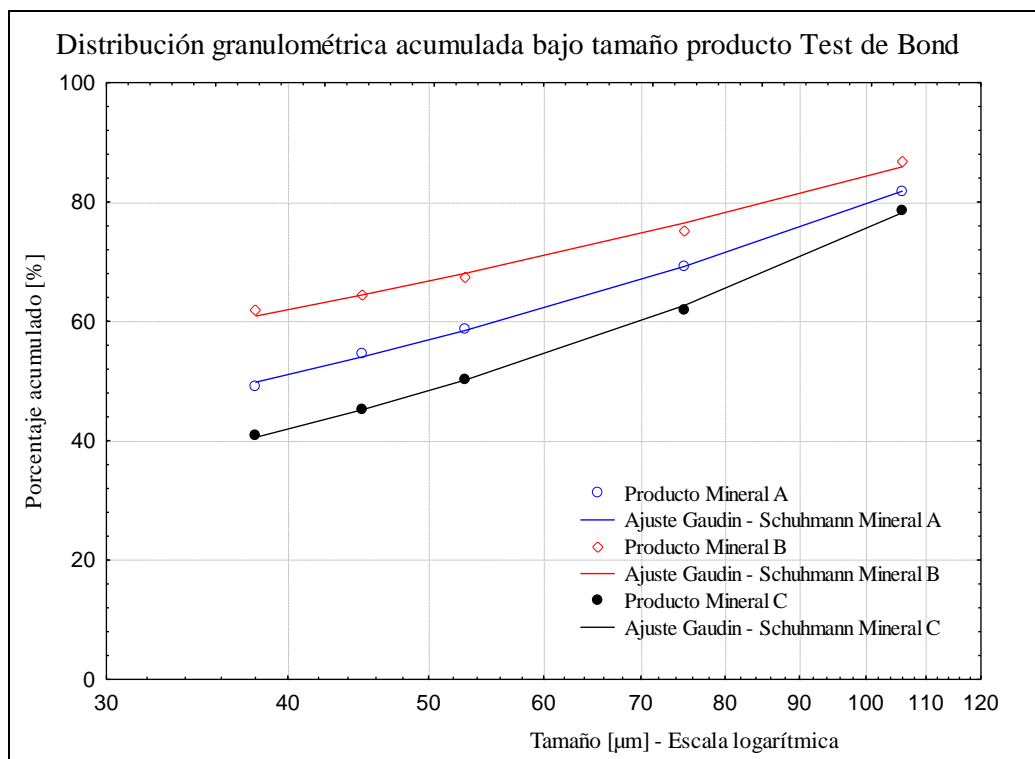
### 5.2.4. Work Index

Finalmente, con los resultados obtenidos, se calculó el work index, el cual se presenta en la Tabla 5.13. Las diferencias que existen entre los Minerales A y C con el Mineral B son considerables y posteriormente se realiza un vínculo con la mineralogía, de tal forma de dar una explicación a este fenómeno.

**Tabla 5.13. Work index para los Minerales A, B y C.**

	Valor en tonelada corta [kWh/tc]	Valor en tonelada [kWh/t]
Work Index, Mineral A	14.97	16.46
Work Index, Mineral B	7.60	8.36
Work Index, Mineral C	14.75	16.23





**Ilustración 5.6. Distribución granulométrica producto Test de Bond.**

A partir de los resultados de dureza obtenidos, es posible decir que el Mineral B es blando, mientras que los Minerales A y C son duros, de acuerdo al criterio utilizado por el JKTech (JKTech Technology Transfer, 2015).

### 5.3. Cinéticas de molienda

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para la cinética de molienda. Cabe destacar que, para cada uno de los tipos de mineral, las moliendas fueron realizadas a pH 7.5 y 12.

#### 5.3.1. Variación granulométrica

La Ilustración 5.7 muestra cómo varía el  $P_{80}$  en función del tiempo y del pH. Las distribuciones granulométricas completas junto con los ajustes de Gaudin – Schuhmann para cada uno de los tiempos y pH se muestran en la sección B.3. Debido a que los ajustes matemáticos no fueron satisfactorios, los valores de  $P_{80}$  se calcularon a partir de interpolaciones logarítmicas en todos los casos. A diferencia de lo ocurrido con el Test de Bond, es probable que el ajuste del modelo granulométrico no haya sido satisfactorio a raíz de que la distribución característica de un molino de barras de laboratorio es similar a la de un molino de bolas industrial conectado a un hidrociclón, siendo más bien estrecha.

A partir de los resultados obtenidos (Ilustración 5.7 y los gráficos mostrados en la sección B.3) se puede comprobar que la distribución granulométrica no varía con el pH, lo cual tiene sentido ya que ésta depende únicamente de la cantidad de material a ser molido y de la distribución de medios de molienda. Esto también da cuenta de la confiabilidad del

procedimiento realizado. Además, minerales con dureza similar (A y C) alcanzan granulometrías similares y de mayor tamaño que un mineral de dureza, como el B.

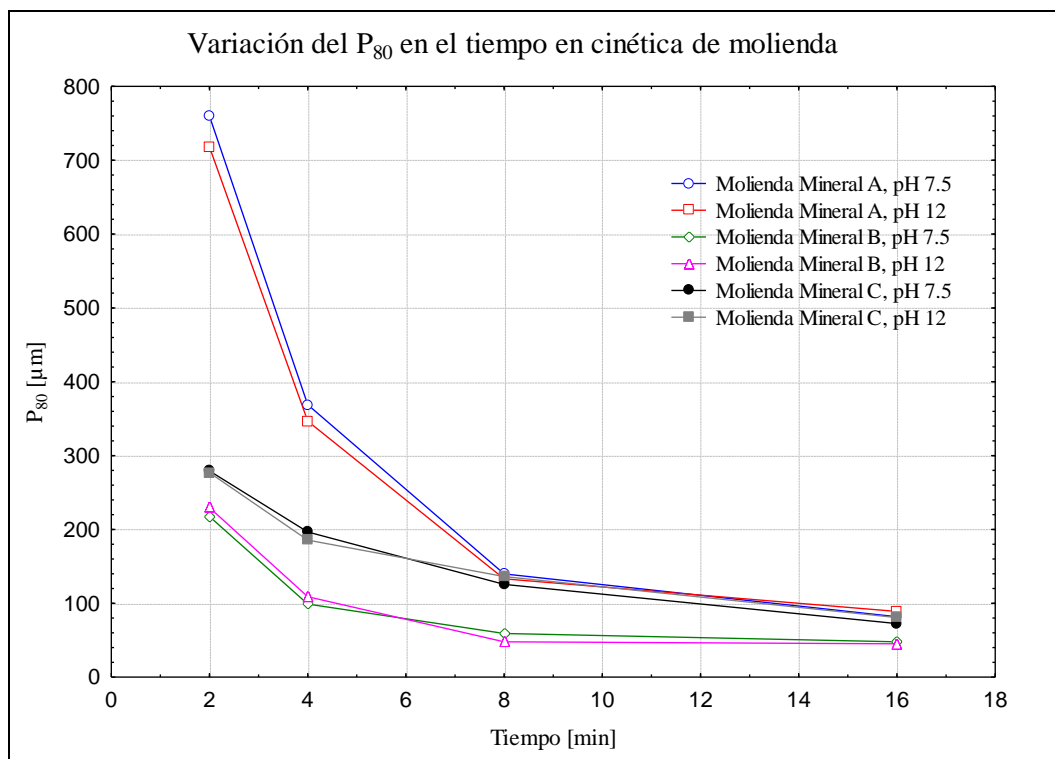
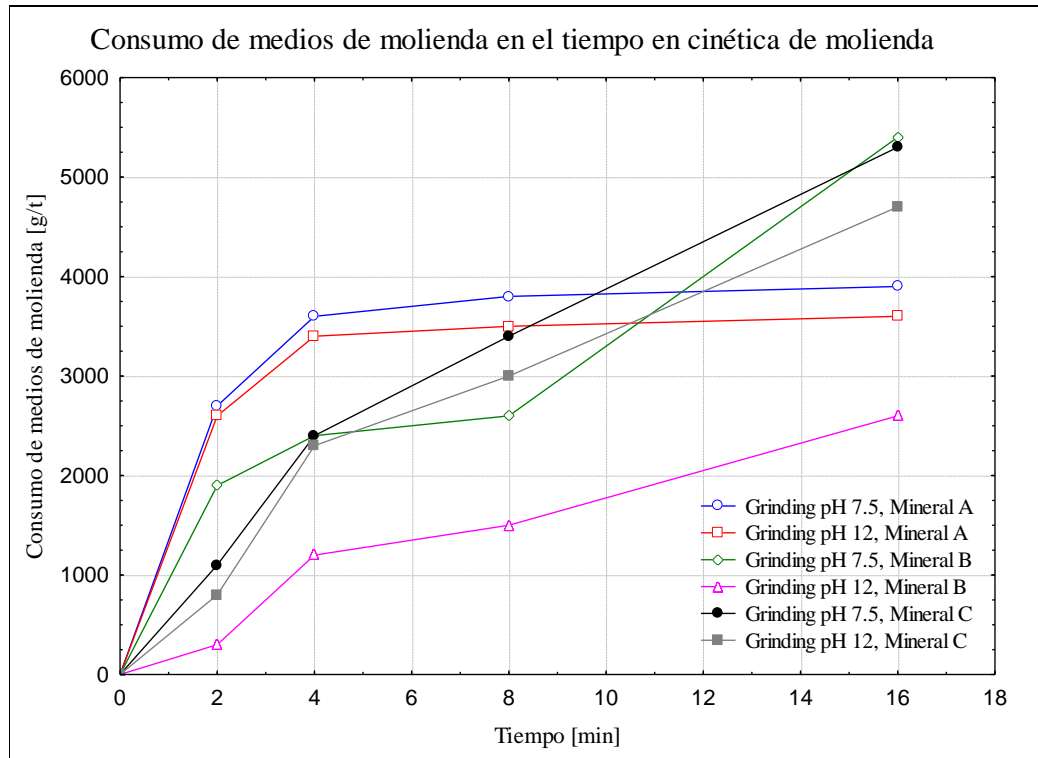


Ilustración 5.7. Variación del P80 en función del tiempo y del pH.

### 5.3.2. Consumo de acero

La Ilustración 5.8 muestra cómo varía el consumo de acero en función del tiempo y del pH. Se puede apreciar que, para todos los minerales, a mayor pH, menor es el consumo de acero durante la molienda, pero las tendencias por cada tipo de mineral se mantienen. Además, se puede notar que a medida que transcurre el tiempo, mayor es el consumo de medios de molienda. Pese a esto, no es posible realizar una generalización sólo con el tiempo, debido a que el Mineral A no tiene un amplio crecimiento en el consumo de acero, mientras que las otras dos muestras sí.



**Ilustración 5.8. Variación del consumo de acero en función del tiempo y del pH.**

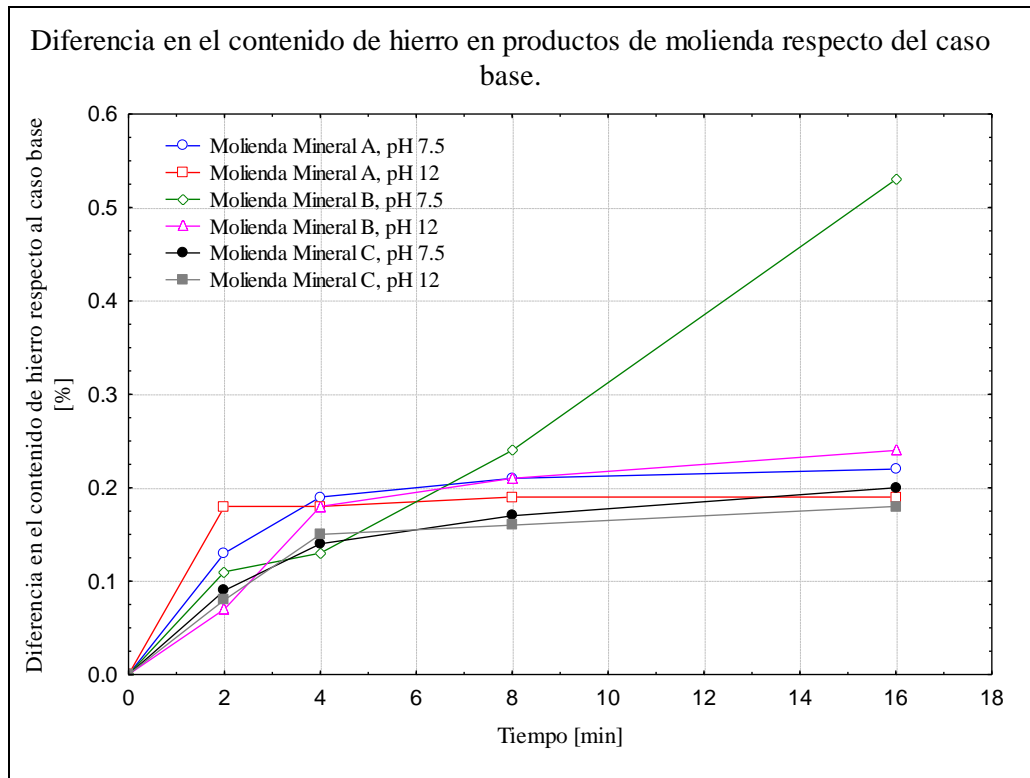
### 5.3.3. Contenido de hierro

La Ilustración 5.9 muestra la diferencia en el contenido de hierro entre los productos de molienda y el mineral de alimentación en función del tiempo y del pH, en donde dichas diferencias fueron calculadas a partir de la diferencia entre el contenido porcentual de hierro en el producto y el contenido porcentual de hierro en la alimentación. Se aprecia que la tendencia en la diferencia de hierro concuerda con el desgaste de los medios de molienda.

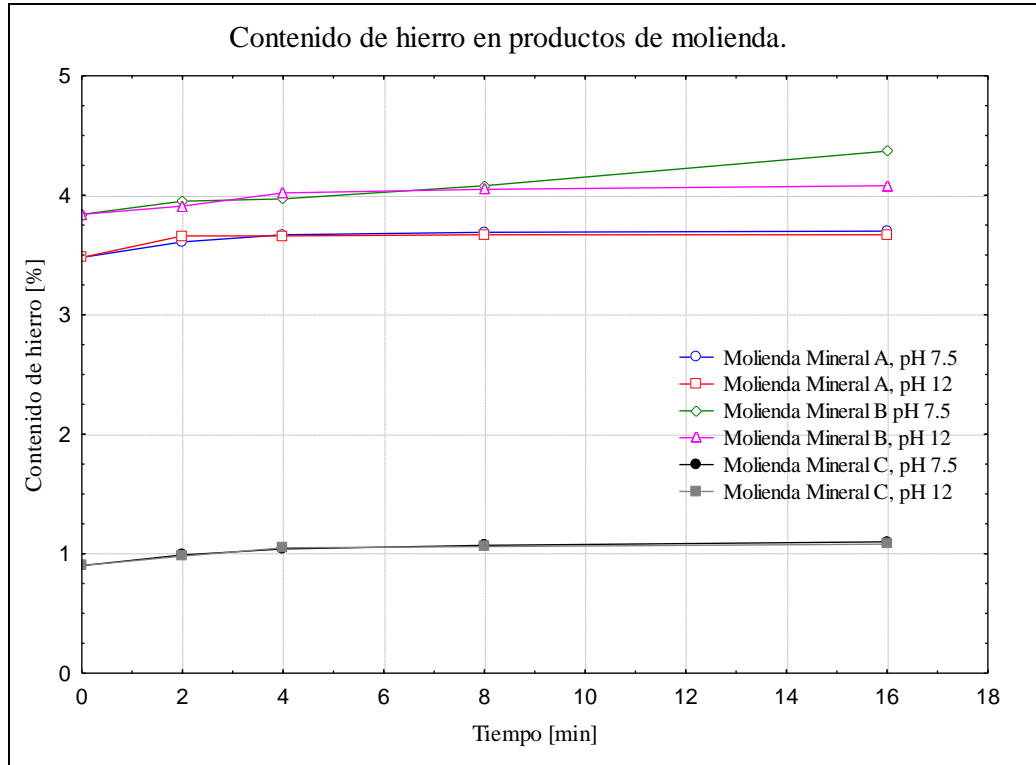
No obstante, la diferencia no refleja todo el consumo de acero debido a que gran parte del acero que se desprende de las barras permanece en ellas hasta después de ser secadas y otra parte probablemente fue descartada en el proceso de deslame. Como una aproximación al desgaste de los medios de molienda se tiene que la medición mediante pXRF es adecuada, pero sus valores deben ser considerados sólo como una explicación de la tendencia y no como un resultado absoluto. La Tabla 5.14 muestra el contenido porcentual de hierro en cada producto de molienda. Lo mismo se muestra en la Ilustración 5.10.

**Tabla 5.14. Contenido de hierro en cada producto de molienda en función del tiempo y del pH.**

Tiempo [min]	Contenido Fe Mineral A [%]		Contenido Fe Mineral B [%]		Contenido Fe Mineral C [%]	
	pH 7.5	pH 12	pH 7.5	pH 12	pH 7.5	pH 12
0	3.48	3.48	3.84	3.84	0.90	0.90
2	3.61	3.66	3.95	3.91	0.99	0.98
4	3.67	3.66	3.97	4.02	1.04	1.05
6	3.69	3.67	4.08	4.05	1.07	1.06
8	3.70	3.67	4.37	4.08	1.10	1.08



**Ilustración 5.9. Diferencia en el contenido de hierro entre productos de molienda y mineral de alimentación.**



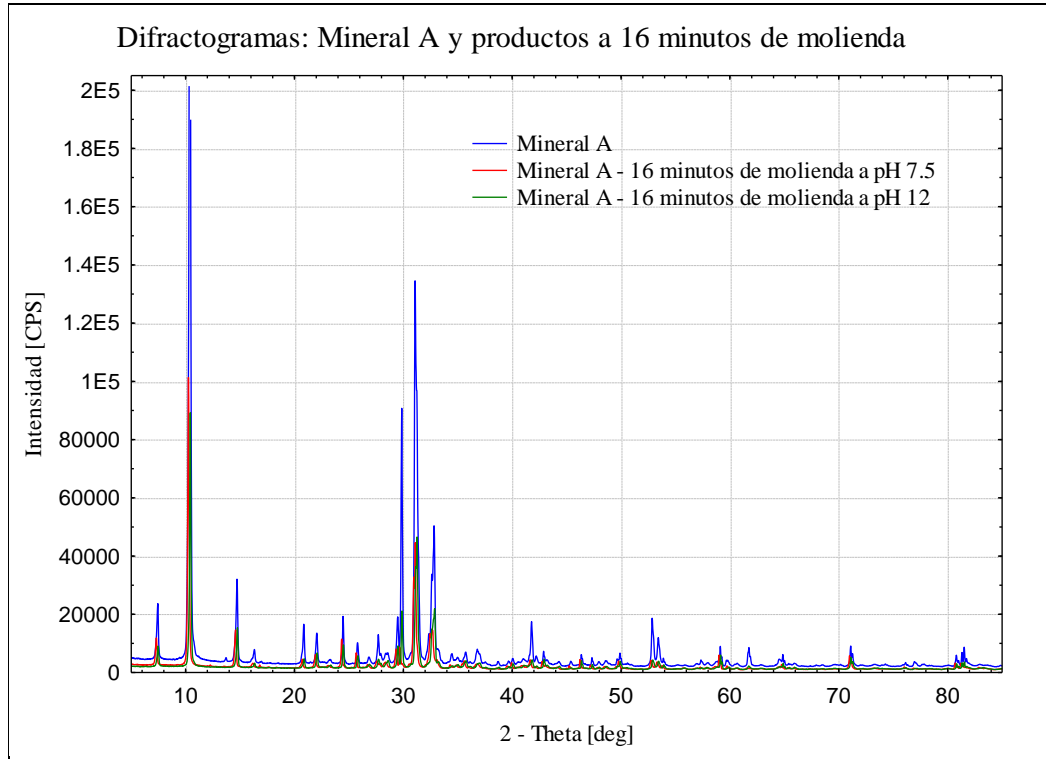
**Ilustración 5.10. Contenido de hierro en productos de molienda en función del tiempo y del pH.**

### **5.3.4. Caracterización de productos de molienda.**

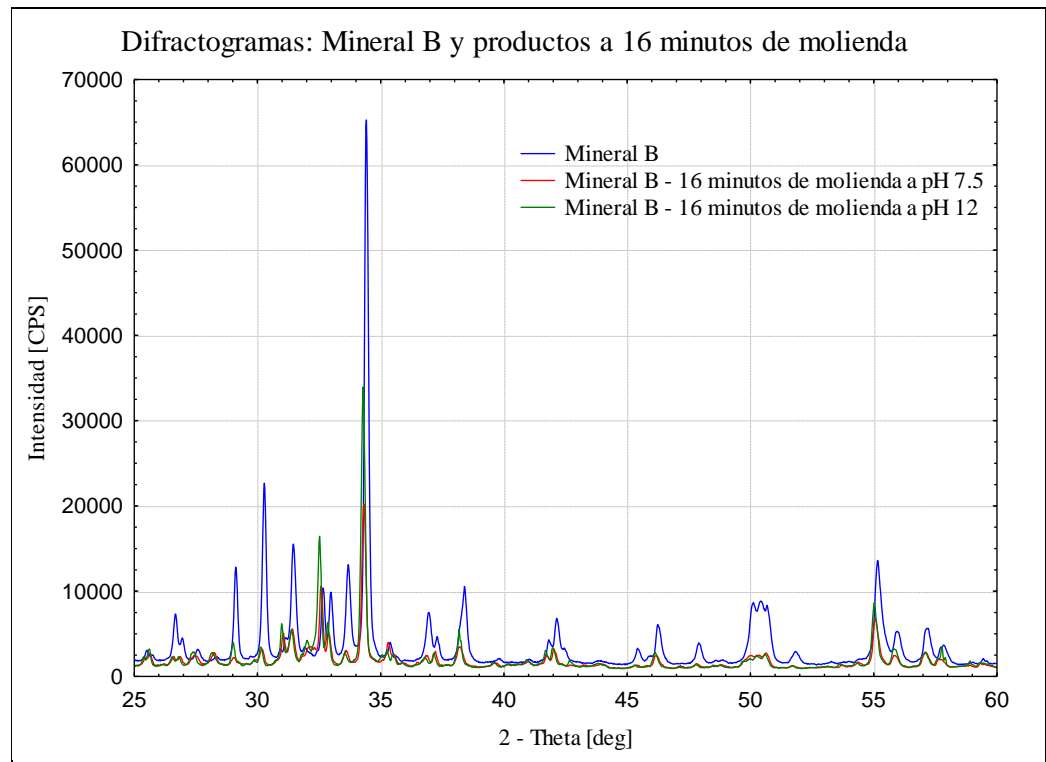
A continuación, se muestra la caracterización mediante difracción de rayos X de los productos de molienda a 16 minutos, para los dos pH evaluados. Desde la Ilustración 5.11 a la Ilustración 5.13 se presentan los difractogramas del mineral de alimentación y de los productos antes descritos, para los tres tipos de muestras evaluadas.

Para el Mineral A, tomando el rango en donde se encuentran los principales peaks (5 – 40 grados) se puede apreciar que no hay cambios sustanciales en la posición de éstos, pero que sí disminuyen su intensidad tras el proceso de molienda, siendo más acentuado para altos valores de pH. Lo anterior significa que algunas especies minerales disminuyen su porcentaje relativo de abundancia dentro de la muestra.

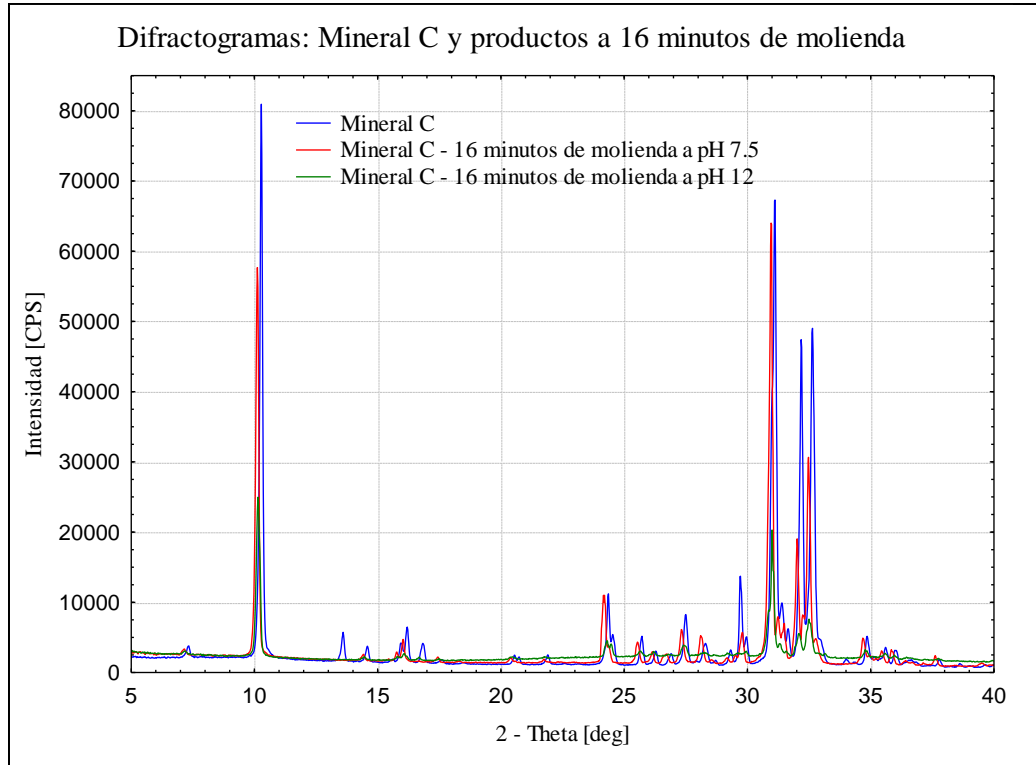
El caso del Mineral B es el más extremo de los tres, pues la disminución en la intensidad de los peaks es mucho mayor en comparación a los otros, llegando a perder casi por completo algunos de los más importantes peaks en la muestra. Esto podría tener directa relación con la metodología experimental aplicada, pues la muestra mostró gran resistencia a la cohesión mediante compresión, siendo complicado compactar la muestra previo al análisis. Por este motivo, se utilizó un portamuestras de vidrio el cual es capaz de contener una cantidad menor de la muestra, pudiendo sesgar los resultados.



**Ilustración 5.11. Difractograma Mineral A y productos de molienda.**



**Ilustración 5.12. Difractograma Mineral B y productos de molienda.**



**Ilustración 5.13. Difractograma Mineral C y productos de molienda.**

Finalmente, para el Mineral C se puede apreciar algo similar al caso del Mineral A, debiéndose notar además que para el rango donde están los principales peaks de la muestra (5 – 40 grados), en los productos de molienda algunos de ellos bajan considerablemente su intensidad hasta el nivel de casi ser imperceptibles en comparación al mineral de alimentación.

## 6. Propuesta de modelo geometalúrgico predictivo

La obtención de un modelo geometalúrgico predictivo se realiza a partir de un proceso de regresión matemática utilizando los resultados experimentales obtenidos en este trabajo durante los test de molienda. La variable dependiente a describir con el modelo es el consumo de medios de molienda expresado en [g/t], mientras que las variables independientes del modelo son:

- Bond Work index, expresado en [kWh/t].
- Contenido porcentual de minerales sulfurados en cada tipo de mineral, medido en [%].
- Tiempo de molienda, evaluado en [min].
- pH de molienda.

La metodología propuesta considera utilizar los datos brutos, así como también sus transformaciones logarítmicas, debido al comportamiento exponencial presentado por el Mineral A. Para cada variante se usa primero un modelo lineal, dada la simpleza de su ajuste. No obstante, de acuerdo a lo mostrado en la Ilustración 5.8, se puede apreciar claramente que el fenómeno a describir no responde a un mecanismo lineal, por lo que se considera también una serie de ajustes para un modelo polinomial de grado 2. Aumentar el grado de los polinomios permite alcanzar un mejor ajuste, pero también aumenta la calificación de los Criterios Bayesiano y de Akaike, con el cual se evaluará cada uno de los modelos.

Para realizar un descarte justificado de variables se usa la metodología Backward sobre el test de Student. Es decir, se comienza evaluando un modelo con todos los términos disponibles para cierto polinomio de grado específico y luego se descartan uno a uno los términos que han sido declarados no explicativos a partir del estadístico t entregado por el test de Student.

La evaluación de los modelos válidos (aquellos que sólo contienen variables explicativas) se realizará mediante el parámetro  $R^2$ , los resultados obtenidos por validación cruzada y los Criterios Bayesiano y Akaike de Información.

### 6.1. Modelos finales

Tras aplicar la metodología Backward sobre el test de Student para la obtención de los modelos lineal, cuadrático, log – lineal y log – cuadrático, se alcanzaron significancias importantes en las variables explicativas finales. Desde la Ecuación 6.1 a la Ecuación 6.4 se muestran los modelos obtenidos, mientras que la significancia de cada uno de los parámetros de los modelos se muestra en la sección C.1. Desde la Ilustración 6.1 a la Ilustración 6.4 se muestran las comparaciones gráficas entre los valores reales y estimados a partir de los modelos seleccionados.

$$\text{Cons. acero} = -160.11 \cdot \text{pH} + 195.35 \cdot \text{BWi} + 175.38 \cdot t + 28.42 \cdot \text{wt\%Sulf}$$

**Ecuación 6.1. Modelo lineal para el consumo de acero.**



$$\text{Cons. acero} = -5220.55 \cdot t + 1.56 \cdot \text{pH}^2 + 28.45 \cdot \text{BWi}^2 + 18.14 \cdot \text{wt\%Sulf}^2 + 285.78 \cdot \text{BWi} \cdot t - 52.23 \cdot \text{BWi} \cdot \text{wt\%Sulf} + 104.80 \cdot t \cdot \text{wt\%Sulf} - 13.92 \cdot \text{pH} \cdot \text{wt\%Sulf}$$

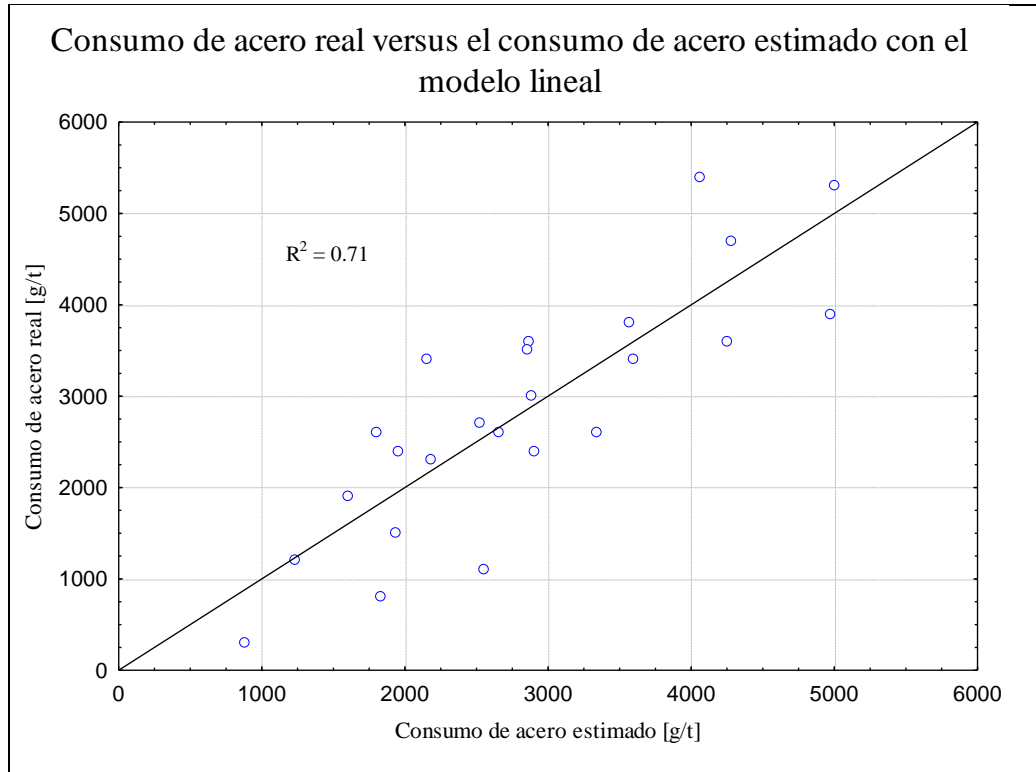
**Ecuación 6.2. Modelo polinomial de grado dos para el consumo de acero.**

$$\log(\text{Cons. acero}) = -0.03 \cdot \text{pH} + 0.19 \cdot \text{BWi} + 0.03 \cdot t + 0.06 \cdot \text{wt\%Sulf}$$

**Ecuación 6.3. Modelo log – lineal para el consumo de acero.**

$$\log(\text{Cons. acero}) = -0.82 \cdot t - 7.5 \cdot 10^{-4} \cdot \text{pH}^2 + 0.02 \cdot \text{BWi}^2 + 6.1 \cdot 10^{-3} \cdot \text{wt\%Sulf}^2 + 0.05 \cdot \text{BWi} \cdot t - 0.01 \cdot \text{BWi} \cdot \text{wt\%Sulf} + 0.02 \cdot t \cdot \text{wt\%Sulf} - 3.7 \cdot 10^{-3} \cdot \text{pH} \cdot \text{wt\%Sulf} - 3.3 \cdot 10^{-3} \cdot t^2$$

**Ecuación 6.4. Modelo log – cuadrático para el consumo de acero.**



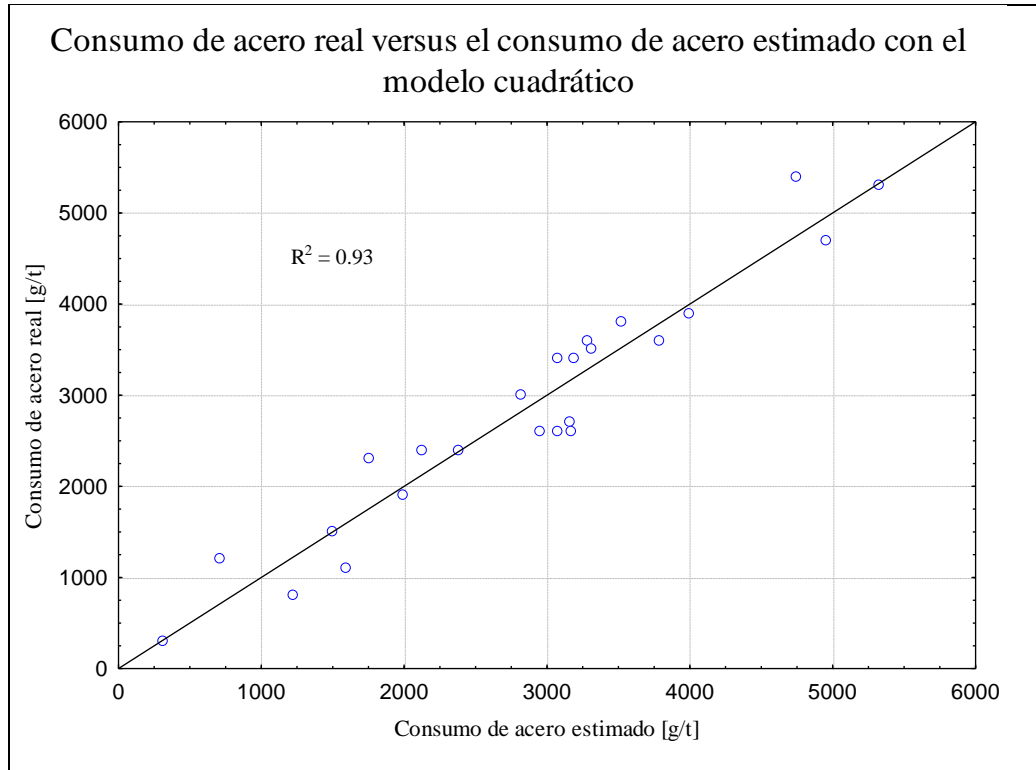
**Ilustración 6.1. Comparación de valores experimentales y estimados con el modelo lineal.**

## 6.2. Validación cruzada

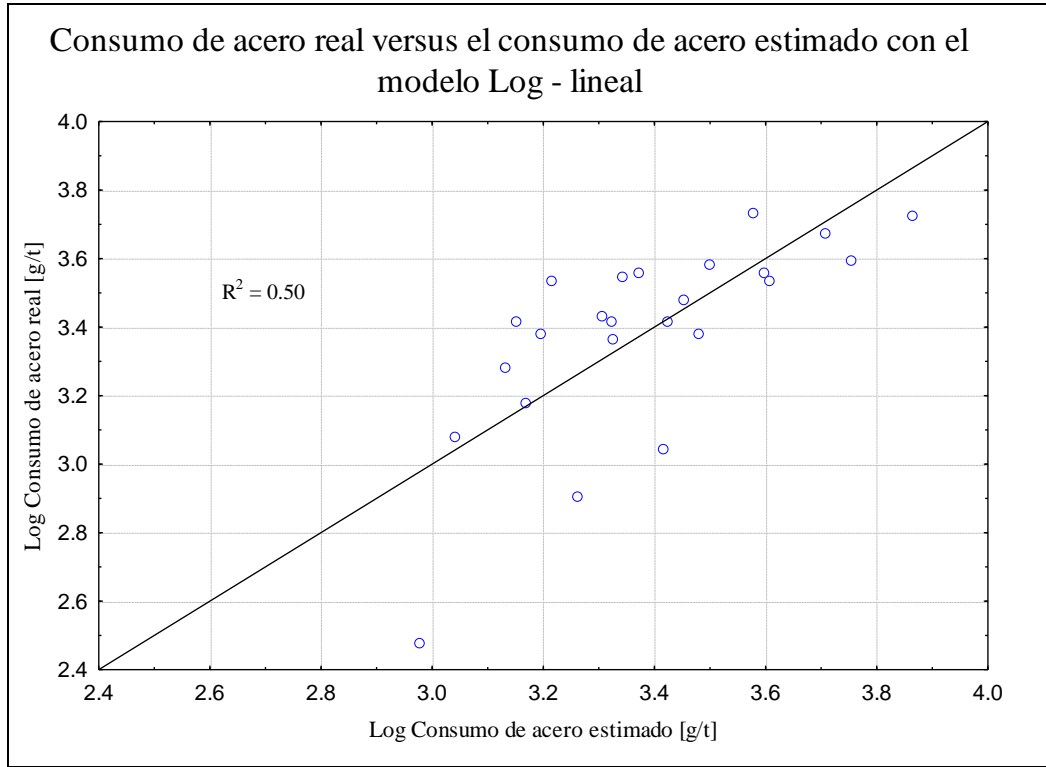
A continuación, se presentan los resultados de la validación cruzada para cada uno de los modelos propuestos en la sección anterior. Para cada modelo se calculó el error medio absoluto (error de la validación cruzada) y el promedio de los valores absolutos de los errores. La Tabla 6.1 muestra los valores obtenidos para los distintos modelos. Cada error es calculado como la diferencia entre el valor medido en pruebas experimentales y el que se obtiene a partir de la estimación de un modelo obtenido con las 23 muestras restantes. En la sección C.2 se muestran los resultados de los valores estimados al realizar el proceso de validación cruzada.

**Tabla 6.1. Errores de validación cruzada.**

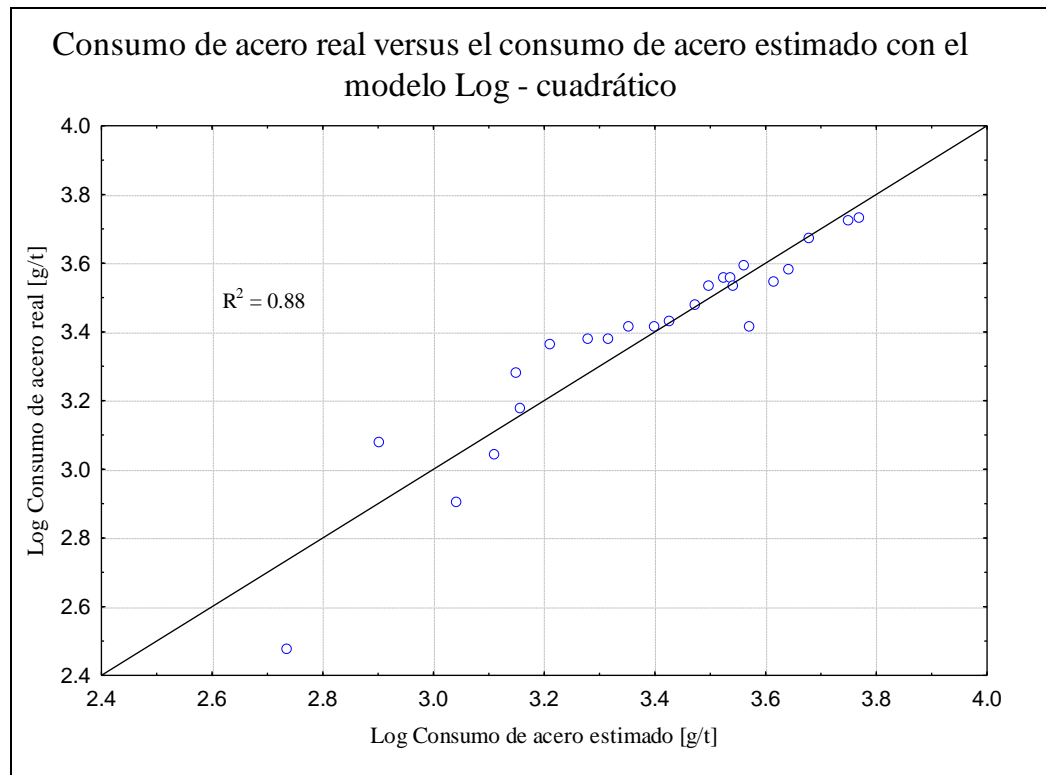
	Modelo lineal	Modelo cuadrático	Modelo log – lineal	Modelo log – cuadrático
Error de Validación Cruzada	-0.12	-462.84	19.96	-464.32
Valor absoluto Errores Val. Cruz.	692.35	813.03	1006.93	960.02



**Ilustración 6.2. Comparación de valores experimentales y estimados con el modelo cuadrático.**



**Ilustración 6.3.** Comparación de valores experimentales y estimados con el modelo log – lineal.



**Ilustración 6.4.** Comparación de valores experimentales y estimados con el modelo log – cuadrático.

### 6.3. Coeficiente de determinación

Tal como puede ser apreciado desde la Ilustración 6.1 a la Ilustración 6.4, los coeficientes de determinación para los modelos lineal, cuadrático, log – lineal y log – cuadrático son 0.71, 0.93, 0.50 y 0.88, respectivamente. Es claro que los modelos cuadráticos representan de mejor forma el fenómeno estudiado, dándose que en el caso logarítmico sólo un par de datos empobrecen el coeficiente de determinación.

Respecto a los ajustes, los coeficientes de determinación de ajuste fueron 0.95, 0.99, 0.99 y 0.99 para los modelos lineal, cuadrático, log – lineal y log – cuadrático.

### 6.4. Criterio Bayesiano de Información y Criterio de Akaike Corregido

Al aplicar el CBI y el CAIc a los modelos propuestos se obtienen las calificaciones mostradas en la Tabla 6.2. De acuerdo a estos criterios, el mejor modelo es el que posee menor BCI y menor AICc, correspondiendo al modelo cuadrático en ambos casos.

Para obtener los valores numéricos de estas funciones en los casos logarítmicos, se aplicó una antitransformada logarítmica a los valores obtenidos con el modelo, para luego calcular la varianza de los errores relativo y posteriormente las funciones de los criterios de información.

**Tabla 6.2. Criterio Bayesiano de Información.**

Modelo	Lineal	Cuadrático	Log – lineal	Log – cuadrático
Número de parámetros	4	8	4	9
Número de muestras	24	24	24	24
Varianza error relativo	488532.37	119367.35	1019073.35	169652.05
BCI	395.20	374.09	412.85	385.71
AICc	395.82	379.53	413.47	394.03

### 6.5. Selección de modelo

De acuerdo a los parámetros de validación, el modelo cuadrático obtiene los menores BCI y AICc, el menor error absoluto en validación cruzada, el mejor  $R^2$  de ajuste y el mejor ajuste en general, lo cual se corrobora por el alto grado de similitud entre los valores reales y los estimados.

### 6.6. Validación experimental del modelo propuesto

Para la validación experimental del modelo seleccionado se realizan 3 pruebas de molienda utilizando los mismos Minerales A, B y C, pero en condiciones de pH y tiempo distintas a las utilizadas en las pruebas realizadas para obtener el modelo.

La Tabla 6.3 detalla las condiciones de las pruebas para validación y la Tabla 6.4 muestra los resultados del consumo de acero obtenido en laboratorio y el estimado con el modelo

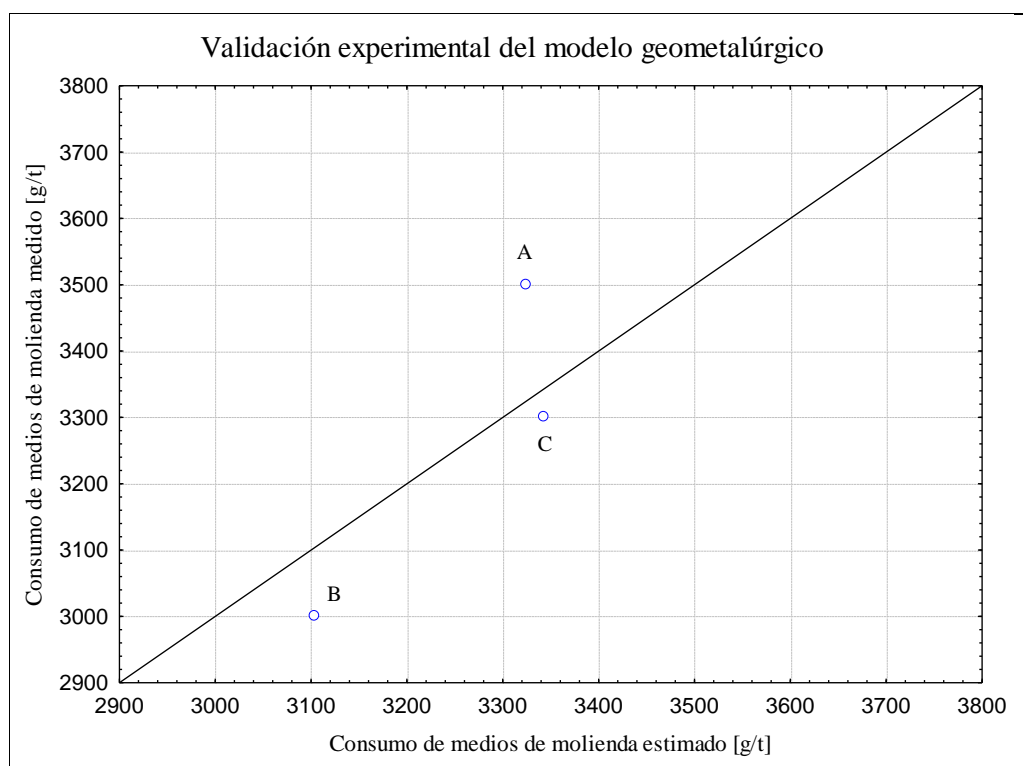
cuadrático. La Ilustración 6.5 muestra de forma gráfica los resultados obtenidos, lo cual permite validar el modelo en forma experimental.

**Tabla 6.3. Condiciones experimentales para validación experimental.**

Mineral	pH	Tiempo [min]
A	10	12
B	10	14
C	9	10

**Tabla 6.4. Validación experimental del modelo cuadrático.**

Mineral	Consumo de acero estimado [g/t]	Consumo de acero real [g/t]
A	3324.22	3500
B	3103.28	3000
C	3342.22	3300



**Ilustración 6.5. Validación experimental del modelo geometalúrgico propuesto.**

## 6.7. Análisis de sensibilidad

Para evaluar el efecto de la variación de cada una de las variables, se realiza un análisis de sensibilidad. Los valores estándares sobre cuáles se realiza la sensibilidad se muestran en la Tabla 6.5. La justificación de estos valores es la siguiente:

- Tiempo: De acuerdo a los resultados obtenidos, con un tiempo de 8 minutos para la molienda, se alcanza una granulometría aceptable para flotación.
- BWi: Un mineral típico de cobre de un depósito porfídico chileno tiene un BWi de alrededor 15 [kWh/t].
- Wt%Sulf: Se considera un valor central de 20% en peso de minerales sulfurados para a partir de él generar valores mayores y menores, acercándose a los minerales evaluados en los experimentos.
- pH: El pH 9 es intermedio entre la neutralidad y la basicidad requerida para la flotación de minerales sulfurados de cobre.

**Tabla 6.5. Valores estándar para análisis de sensibilidad.**

Tiempo [min]	BWi [kWh/t]	wt%Sulf [%]	pH
8	15	20	9

Para obtener la variación y poder analizar la sensibilidad, se generan nuevos valores a partir del caso base. Para cada una de las variables se procede según lo siguiente:

- Tiempo, wt%Sulf: Se generan valores de +- 10%, respecto del caso base.
- BWi: Se varía en +- 2 [kWh/t], de tal forma de tener un mineral muy duro (17 [kWh/t]), uno duro (15 [kWh/t]) y otro medianamente duro (13 [kWh/t]).
- pH: Se considera la evaluación del pH 7 por ser neutro, 9 por ser el caso base y 11 por ser un pH típico en los procesos de flotación.

El análisis de sensibilidad se realiza variando una variable a la vez, respecto del caso base. El resultado en el consumo de acero se analiza observando la variación porcentual respecto del consumo de acero en el caso base. La Tabla 6.6 muestra los resultados obtenidos, en donde se puede apreciar que el aumento en el contenido de sulfuros es el parámetro que más aumenta el consumo de medios de molienda, mientras que, al disminuir la cantidad de estos minerales, se previene el consumo de acero de forma considerable.

**Tabla 6.6. Análisis de sensibilidad del modelo geometalúrgico.**

Serie	Tiempo [min]	BWi [kWh/t]	wt%Sulf	pH	Consumo acero [g/t]	Variación respecto caso base [%]
1	8	15	20	9	4908.55	0.00
2	8	15	20	7	5415.22	9.36
3	8	15	20	11	4414.41	-11.19
4	8	15	30	9	13277.29	63.03
5	8	15	10	9	168.63	-2810.84
6	8	13	20	9	831.95	-490.01
7	8	17	20	9	9212.77	46.72
8	12	15	20	9	9556.87	48.64
9	4	15	20	9	260.24	-1786.16

## **7. Análisis y discusión**

### **7.1. Caracterización mineralógica y elemental**

#### **7.1.1. Caracterización hiperespectral**

El análisis hiperespectral es una técnica que permite la detección de una amplia gama de minerales no sulfurados sin tener un conocimiento previo de las muestras. En este estudio, los mejores resultados fueron obtenidos utilizando distintas vistas de muestras de mano, ya que en el material chancado y homogeneizado (dispuesto en contenedores plásticos o en briquetas) se diluyen algunos minerales de abundancia menor y la porosidad propia de un material particulado tiende a afectar a la reflectancia de la muestra, generando espectros más brillantes (Myers, et al., 2015).

Se debe notar que en el caso del Mineral B (Ilustración 5.2), cuyas muestras resultaron ser muy oscuras, hubo un análisis singular en el rango VNIR – SWIR, ya que este tipo de materiales tiende a absorber gran parte de la radiación, entregando resultados espectrales. Lo mismo ocurrió con ciertas secciones del Mineral C. Se debe destacar que espectral es distinto a null en términos del procesamiento de los espectros. Un resultado será null si el error de los residuales de ajuste durante la comparación del espectro de referencia y el espectro medido es mayor a cierto error referencial, mientras que espectral se asigna cuando la reflectancia no pudo ser medida, lo cual podría ocurrir por la absorción de la radiación.

Es importante apreciar para todos los casos que el análisis hiperespectral tiene un excelente comportamiento de acuerdo a los posibles minerales que podrían encontrarse en cada tipo de muestra (descritos en la sección anterior). En este sentido, la herramienta TSA del software TSG que realiza un vínculo entre espectros referenciales conocidos y el espectro obtenido, tiene un buen desempeño y otorga resultados que pueden considerarse confiables.

Por otra parte y vinculado a lo anterior, es importante durante el procesamiento de los espectros realizar una correcta delimitación de las zonas a evaluar en el software utilizando las herramientas de enmascarado, pues podrían estar evaluándose zonas incorrectas dentro de la muestra (singularidades u otros materiales).

A modo de recomendación, los minerales detectados durante el procedimiento podrían ser verificados con otras técnicas (como difracción de rayos X) ya que como en toda técnica de caracterización, el cruce de información otorga mayor confiabilidad a los resultados. No obstante, el Hylogger3™ se caracteriza por su buen funcionamiento y alta precisión, siendo ambos aspectos corroborados durante todo el proceso.

Los resultados del QA/QC mostrados en la sección B.1 dan cuenta de que el Hylogger3™ tiene un comportamiento uniforme para los distintos análisis realizados y que le otorga confiabilidad al proceso global de medición. Se debe tener claro que este proceso de QA/QC no busca validar la mineralogía detectada, sino que pretende evaluar el funcionamiento del equipo en los cambios de rango del espectro electromagnético.



Se debe notar que, en los casos de los Minerales B y C, el proceso de QA/QC en el rango VNIR no queda del todo explícito, debido a que no hay una amplia abundancia de óxidos de hierro. Lo anterior da cuenta de que el proceso de verificación del funcionamiento del equipo depende fuertemente de la presencia de ciertas especies minerales y es un aspecto que merece atención durante campañas de análisis. No obstante, para este caso en particular, los minerales que podrían ser detectados en el rango VNIR tienen espectros característicos en otros rangos (Ilustración 3.25), y, por lo tanto, la validación del rango no es fundamental en términos prácticos.

### **7.1.2. Difracción de rayos X**

Dentro de las características de la difracción de rayos X cuantitativa sobre muestras de polvo se encuentra la necesidad de conocer cuáles fases cristalinas conviven dentro de la misma muestra o algunas características relevantes de ellas. En este sentido, la técnica de Refinamiento de Rietveld aplicada sobre muestras minerales queda supeditada al grado de conocimiento que se tenga de las mismas.

En primera instancia, el procedimiento aplicado consistió en comparar los peaks referenciales de los minerales reconocidos mediante caracterización hiperespectral con los peaks mostrados en el difractograma obtenido durante la prueba de rayos X. Luego, habiendo reconocido las fases mineralógicas de ganga que mejor representaban el resultado experimental, se procedió a añadir a la librería de minerales a refinar aquellos sulfuros reconocidos en las muestras de mano. Cada cuantificación mineralógica finalizó aplicando el refinamiento respectivo y evaluando los estadísticos de ajuste.

Como se puede apreciar en la sección B.1, los difractogramas refinados tienen un alto grado de similitud con los difractogramas experimentales, siendo además complementados por los muy buenos estadísticos de ajuste alcanzados (Tabla 5.3). Con todo esto, la cuantificación con rayos X se podría calificar como exitosa. Además, bajo los resultados obtenidos, queda a la vista que la caracterización hiperespectral es una herramienta muy útil para la realización de QXRD, ya que para los tres casos trabajados, al menos los minerales de mayor abundancia fueron ampliamente detectados por el Hylogger3™.

Esto además significa que los resultados de la técnica de difracción concuerdan con el contexto geológico de las muestras, otorgándole mayor validez a los resultados. Sin embargo, una de las falencias del proceso aplicado es la imposibilidad de reconocer los minerales sulfurados previo a la difracción de rayos X, ya que sus espectros característicos se encuentran en el rango infrarrojo lejano, quedando fuera de las posibilidades de análisis ofrecidas por el equipo espectral (Soong & Farmer, 1978). En este sentido, se hace necesaria la formulación de herramientas o escalares para el trabajo de la información espectral que permitan entregar información sobre fases sulfuradas.

No obstante, para muestras con pocos tipos de fases sulfuradas y cuando se cuente con partículas lo suficientemente grandes como para realizar pruebas diagnósticas manuales, el reconocimiento de sulfuros no es una tarea tediosa, pero en caso contrario, se debería recurrir al análisis en microscopio u otra técnica similar. En términos específicos del modelamiento geometalúrgico planteado en los objetivos del presente estudio, se hace

relevante contar con un buen reconocimiento de sulfuros pues el modelo propuesto usará esta información como una entrada. A modo de resumen global, el reconocimiento de estas fases no presentó mayores problemas al tener todas las condiciones necesarias como para realizar diagnósticos manuales previos.

Respecto del procedimiento experimental para la difracción de rayos X, se debe tener en cuenta que difractogramas ruidosos podrían empobrecer los resultados obtenidos. Algunas pruebas exploratorias fueron realizadas utilizando velocidades de 10, 5 y 2 [grados/minuto], en un rango 5 – 85°. Se pudo apreciar claramente cómo el efecto de la velocidad influye en el ruido del difractograma y en su posterior refinamiento. Para casos como el trabajado (muestras de roca), se recomienda realizar el análisis con velocidad menores a 2 grados por minuto, sobre todo si se cuenta con una gran cantidad de fases a cuantificar, ya que el ruido asociado a la medición podría confundirse con los peaks de fases de menor abundancia.

### **7.1.3. Fluorescencia de rayos X y validación de resultados**

Las ventajas de la técnica pXRF encontradas durante esta investigación son la posibilidad de realizar un análisis elemental en forma rápida y con alta precisión, así como también de poder contar con los límites de cuantificación para cada elemento en cada caso analizado. Además, el análisis puede ser realizado sobre casi cualquier material, otorgando una versatilidad que otras técnicas de análisis elemental no tienen. En este sentido, pXRF se transforma en una herramienta bastante útil, tanto para adquirir información como para validar resultados.

No obstante, un aspecto delicado e íntimamente relacionado a esta técnica es la corrección de los resultados obtenidos. Cada set de resultados entregados por la pistola Olympus necesita ser corregido por una serie de ponderadores obtenidos a partir de estándares conocidos. En términos estrictos, para obtener un buen set de ponderadores de corrección para una muestra específica, se debe analizar una porción representativa de dicha muestra con una técnica de caracterización elemental diferente (ICP u otra similar), de tal forma de poder calcular los ponderadores al realizar un paralelo con los valores obtenidos mediante fluorescencia de rayos X de una contramuestra.

Bajo esta premisa, el presente estudio debió haber incluido el análisis elemental de las muestras a partir de otras técnicas. Sin embargo, para todos los casos se utilizaron estándares de pórfido y roca certificados (OREAS 151b – 153b y OREAS 501b – 504b) (ORE: Ore Research & Exploration, 2017), ya que principalmente importaba validar los contenidos de minerales sulfurados, de tal forma de poder incorporarlos en el modelo geometalúrgico.

Los resultados de validación para Cu, Fe y S mostrados en la Ilustración 5.4 son ampliamente satisfactorios, por lo que por un lado se logra validar el contenido de sulfuros en cada una de las muestras, mientras que, por otro lado, se puede decir que los estándares de corrección utilizados fueron correctos para los tres casos de minerales. Además, en términos cualitativos, los principales elementos detectados por pXRF (Si, K, Ca) coinciden con aquellos presentes en los más importantes minerales identificados con las técnicas de caracterización mineralógica.

Cabe destacar que las pequeñas diferencias obtenidas para el hierro y el azufre responden tanto a los minerales considerados para el cálculo estequiométrico como a las capacidades propias del equipo de rayos X. Los minerales considerados para el hierro no fueron todos sus contenedores, sino que se optó por tomar sólo los minerales sulfurados por ser los de mayor abundancia. Por su parte, para el azufre el equipo no tiene un comportamiento confiable, como sí lo tiene para el cobre y otros elementos más pesados. Es más, al analizar los resultados globales para la cuantificación elemental (Tabla 5.5) se logra apreciar que tan sólo aproximadamente el 50% de los elementos se puede cuantificar con esta técnica, ya que los elementos livianos y más abundantes, quedan fuera de los identificables mediante fluorescencia de rayos X.

Sin embargo, en elementos pesados su aplicación tiene un correcto funcionamiento y a raíz de los resultados obtenidos, es posible aseverar que al analizar minerales en general (muestras de rocas sulfuradas de cobre de diversos orígenes), el protocolo de corrección usando los estándares de pórfido y roca es lo suficientemente adecuado. Con esto, su aplicación industrial se torna interesante, más aún por los rápidos resultados que pueden ser obtenidos.

## **7.2. Análisis de dureza**

### **7.2.1. Granulometría de alimentación y producto**

A partir de los resultados mostrados en la Ilustración 5.5 y en la Ilustración 5.6 se puede apreciar que al modelar las curvas granulométricas de alimentación y producto con el modelo de Gaudin – Schuhmann se logran buenos ajustes, para los tres casos. Por lo tanto, cobra mayor valor obtener los tamaños característicos  $F_{80}$  y  $P_{80}$  directamente desde los modelos respectivos. Estos buenos ajustes responden principalmente al ancho de las distribuciones, en donde las partículas finas son predominantes.

Es importante notar las diferencias que existen en la granulometría de alimentación entre los tres tipos de muestras. El Mineral A presenta partículas de mayor tamaño que los Minerales B y C, los que a su vez, tienen curvas granulométricas similares. Lo anterior se puede explicar tanto por el origen de las muestras como por el proceso de preparación mecánica realizado.

Las muestras A y C tienen un alto contenido de tectosilicatos, los que en su mayoría son minerales duros (dureza sobre 6 en Escala Mohs), sin embargo, las muestras del Mineral A eran más grandes que las del Mineral C, por lo que al momento de realizar la preparación mecánica en el chancador de mandíbulas de laboratorio, las muestras cumplieron rápidamente con el criterio buscado, incluso quedando bastante por debajo de lo deseado. Por su parte, el Mineral A tuvo que ser pasado varias veces por el chancador previo a alcanzar lo requerido, obteniéndose partículas más grandes.

Por su parte, el Mineral B, compuesto por una amplia gama de carbonatos y sulfuros principalmente distribuidos en vetas, presentó una muy baja resistencia a la fragmentación, alcanzando granulometrías muy bajas en chancados de menor duración.

En términos del Test de Bond, lo anterior no tiene mayor influencia ya que el proceso estándar considera un holdup de 700 [cm<sup>3</sup>] de mineral. Es decir, tener un volumen específico de mineral dentro del molino es una manera de corregir la granulometría de alimentación y considerar su densidad real así como la porosidad relacionada al tamaño de grano.

A modo general, para una misma granulometría, se requerirá una masa mayor de un mineral de alta densidad (por ejemplo, una muestra con alto contenido de metales), y para una misma densidad, se requerirá una masa mayor de aquella muestra con una menor porosidad (por ejemplo, una muestra con partículas de menor tamaño).

### **7.2.2. Influencia de la mineralogía en la dureza**

Respecto de los valores de dureza obtenidos (Tabla 5.13) se puede apreciar que tanto el Mineral A como el Mineral C tienen valores de dureza similares y muchísimo mayores al del Mineral B. Tal como fue reportado por Hunt et al. (2013), algunos índices de dureza y consumo específico de energía en molienda pueden ser estimados a partir de la composición mineralógica y otros atributos geológicos. En este caso, se puede apreciar que las dos muestras más duras presentan en común altos contenidos de cuarzo, albita, plagioclasa, ortoclasa y filosilicatos varios (arcillas y micas), mientras que, en contraste, el mineral más blando tiene mayor cantidad de carbonatos, sulfuros y un tipo de tectosilicatos de abundancia relevante (ortoclasa).

Utilizando como referencia la Escala de Dureza de Mohs, se puede reconocer que los tectosilicatos presentan alta dureza, oscilando entre 6 y 7. Por su parte, la mayoría de los filosilicatos tienen una dureza baja (del orden de 2). Finalmente, los carbonatos y minerales sulfurados presentan durezas cercanas a 3. No obstante, debe ser recordado que esta escala de referencia se relaciona a la facilidad que existe para generar rayas en la superficie del mineral y no expresa directamente la energía requerida para generar un producto de cierto tamaño granulométrico, siendo este finalmente el objetivo en los procesos de conminución.

En base a lo anterior, es conveniente analizar la estructura interna de los minerales predominantes en cada tipo de muestra. Por el lado de los tectosilicatos, se destaca el armazón tridimensional que se genera al compartir por completo los átomos de silicio adyacentes a los oxígenos, generando enlaces Si – O fuertes que hacen que minerales como el cuarzo, la plagioclasa, la albita y la ortoclasa presenten alta resistencia a la fragmentación y no muestren exfoliación. En este sentido, se hace natural que las muestras con alto contenido de tectosilicatos muestren grandes valores de consumo específico de energía para los procesos de conminución (Tarbuck & Lutgens, 2008).

A su vez, los filosilicatos se componen de láminas que permiten que existan planos de exfoliación, lo cual hace disminuir considerablemente su resistencia a ser rayado. Sin embargo, si se consideran los mecanismos de ruptura en conminución (impacto, abrasión, compresión y desgaste), se puede notar que minerales planares presenten cierta resistencia a ser conminuidos tras alcanzar cierto tamaño granulométrico, ya que ninguno de estos mecanismos de ruptura es efectivo frente al plano preferencial de ruptura que presentan estos tipos de minerales (Tarbuck & Lutgens, 2008).

Ahora bien, considerando que el Test de Bond trabaja con la granulometría y masa de productos, los cuales quedan definidos a partir de una malla de corte arbitraria, se podría dar que los filosilicatos requieran más energía en términos comparativos con otros minerales que no sean planares. Lo anterior, sumado a la alta presencia de tectosilicatos, podría explicar los altos valores del BWi para los Minerales A y C.

Por su parte, las menas sulfuradas de cobre y molibdeno presentan una resistencia que depende ampliamente de la estructura cristalina que las conforman. En general, entre mayor afinidad exista entre los enlaces de azufre y el metal, mayor será la resistencia a la fragmentación. Sin embargo, los enlaces que unen celdas cristalinas por lo general no son tan fuertes, por lo que disminuir el tamaño de estos tipos de minerales no requiere grandes cantidades de energía. De igual manera, el enlace de carbono y oxígeno en los carbonatos tiene una fuerza considerablemente menor que el enlace Si – O en los silicatos, por lo que la energía requerida para disminuir el tamaño de partícula será menor en el caso de los carbonatos, pese a presentar estructuras espaciales similares a los silicatos. Lo anterior podría explicar el bajo BWi que presenta el Mineral B.

Sin embargo, un punto que llama la atención es la alta presencia de ortoclasa en el Mineral B y la poca influencia que presenta en la dureza de la muestra (ver Tabla 5.2 para contenido de ortoclasa y Tabla 5.9 para BWi). Si bien es esperable que la dureza crezca considerablemente con la presencia de minerales duros, existe un factor que la mineralogía como tal no puede explicar y es el tamaño y la disposición de los granos. Lo anterior es conocido como textura geológica y podría influir directamente en la dureza de las muestras. Es decir, dos muestras con el mismo tipo y proporción de minerales duros podrían tener durezas muy distintas si los granos se disponen de manera diferente. En general, granos finos y pocas estructuras (contexto geológico del Mineral A) tienden a aumentar la dureza de una muestra, mientras que la presencia de estructuras como vetas o brechas y la presencia de granos más grandes (contexto geológico del Mineral B), podrían disminuir la resistencia a la fragmentación.

Por lo anterior, se hace necesario estudiar la textura de ciertos minerales de interés en las distintas muestras de forma de poder complementar el estudio de dureza en términos de la mineralogía. Sin embargo, para el caso particular del modelo geometalúrgico propuesto, el Bond Work index es un indicador que es capaz de resumir la presencia de minerales duros (tectosilicatos) y micáceos, tornándose sumamente relevante al ser estos los minerales de mayor abundancia y que, a fin de cuentas, controlan la energía requerida para disminuir el tamaño de partículas y la dureza mineral.

En efecto, al analizar cómo se comporta la dureza expresada por el BWi respecto de los tres grandes grupos de minerales identificados en las muestras estudiadas (tectosilicatos, filosilicatos y minerales sulfurados), es posible darse cuenta que hay una correlación positiva entre el BWi y los filosilicatos y tectosilicatos, contrario a lo que ocurre con los minerales sulfurados (Tabla 7.1). Lo anterior deja en evidencia que este indicador de dureza es un buen representante de los dos más grandes grupos de minerales y su relación inversa con los sulfuros, habla expresamente de cómo estos minerales no aportan a incrementar la dureza.

**Tabla 7.1. Coeficiente de correlación entre BWi y grupos de minerales.**

	Filosilicatos	Tectosilicatos	Sulfuros
BWi	0.633	0.577	-0.997

No obstante, se debe ser muy cuidadoso al analizar la correlación que existe entre el BWi y el contenido de tectosilicatos, debido a que el Mineral B presenta un alto contenido de ortoclasa y tal como fue discutido previamente, su contexto geológico influye directamente en la baja dureza que esta muestra tiene. Por lo tanto, si se estudian los tectosilicatos por separado, es posible apreciar que la abundancia de cuarzo y albita son directamente proporcionales al BWi, mostrando altísimas correlaciones, mientras que la ortoclasa, según los resultados obtenidos, tiende a disminuir la dureza (Tabla 7.2). La alta correlación del cuarzo y la albita están en concordancia con lo propuesto por Hunt et al. (2013), mientras que la relación inversa con la ortoclasa exige que un estudio textural en detalle de la presencia de este mineral en las muestras sea realizado, de tal forma de poder comprender cómo su distribución afecta su contenido en términos de la influencia en la dureza.

**Tabla 7.2. Coeficiente de correlación entre BWi y algunos minerales.**

	Cuarzo	Albita	Ortoclasa
BWi	0.997	0.977	-0.743

### **7.3. Cinéticas de molienda**

#### **7.3.1. Granulometría de productos**

El uso de un molino de barras a escala de laboratorio permite obtener un producto con una distribución granulométrica estrecha, similar a lo que la combinación molino de bolas – hidrociclón permite obtener a escala industrial. Bajo estas condiciones, se pudo encontrar que para todos los casos evaluados (sección B.3) el modelo de Gaudin – Schuhmann no logra un buen ajuste, por lo que calcular el  $P_{80}$  utilizando interpolación logarítmica fue mucho más confiable.

##### **7.3.1.1. Influencia del pH en la granulometría de productos**

A partir de la variación de los  $P_{80}$  en el tiempo (Ilustración 5.7) se puede apreciar que para cada uno de los minerales casi no existen diferencias respecto del pH. Esto tiene sentido debido a que la fragmentación de las partículas es un proceso netamente físico, dejando a la química en un segundo plano. Este resultado permite validar cada una de las moliendas realizadas, bajo un punto de vista físico de los productos.

##### **7.3.1.2. Influencia de la granulometría de alimentación en la granulometría de productos**

Siguiendo con el análisis de la granulometría de los productos (Ilustración 5.7), es claro notar que a grandes tiempos de molienda (sobre 8 minutos) se torna muy difícil lograr una reducción considerable en el tamaño de las partículas. En este rango de tiempos

además es fácil de apreciar que los Minerales A y C presentan granulometrías muy parecidas y de tamaño general más grande que la del Mineral B, respondiendo a las similitudes que ellos presentan, tanto por sus orígenes como por la mineralogía cuantificada y la dureza obtenida. En este sentido, para grandes tiempos de molienda, no existe una influencia mayor de la granulometría de alimentación sobre la granulometría de los productos, debido principalmente a que a grandes tiempos de molienda se alcanzan condiciones tal que otros aspectos tienen una mayor influencia, como la dureza y la mineralogía misma, que como ya fue analizado, puede ser reportada a partir de índices de conminución.

El efecto del tiempo es claro, pues a mayor tiempo de molienda se generan productos de granulometría más fina, pero esto no es tan intuitivo a bajos tiempos de molienda dado que existe una marcada influencia de la granulometría de alimentación. Cuando existen partículas de mayor tamaño hay una alta probabilidad de encontrar microestructuras o planos de debilidad que favorezcan la rápida disminución del tamaño granulométrico, por lo que es esperable una amplia variación en los  $P_{80}$  en cortos períodos de tiempo. Lo anterior puede ser observado en el comportamiento del Mineral A, mientras que los Minerales B y C no muestran esta tendencia a bajos tiempos de molienda al tener granulometrías bastante más finas en la alimentación, respecto del Mineral A.

A raíz de lo anterior, es de suponer que a cortos tiempos de molienda la textura geológica podría tener un rol importante, pues el tamaño y disposición de los granos, junto con las microestructuras que generan debilidad, podrían ser tal que la granulometría baje rápidamente con leves cantidades de energía aplicada. Esto no puede ser aseverado cuando el mineral ha alcanzado granulometrías más finas, pues las características anteriores podrían no mantenerse tras un proceso de conminución y es probable que gran parte de las estructuras que podrían generar mayor debilidad ante la conminución hayan desaparecido.

Haciendo un alcance con la operación industrial, la granulometría de entrada a los molinos de molienda húmeda (aproximadamente, sobre 1000 [ $\mu\text{m}$ ]) es lo suficientemente grande como para notar que la textura mineral influencia el proceso de conminución. Debido a esto, las partículas son reducidas de tamaño rápidamente en los primeros minutos de molienda, para luego requerir mayores tiempos hasta alcanzar la fineza requerida. En términos granulométricos esto podría resultar poco relevante, principalmente porque el grueso de la energía aplicada en el proceso se concentra en reducir de tamaño a aquellas partículas que no están siendo influenciadas por la textura mineral, pero tal como será visto más adelante, el efecto de la granulometría de alimentación sobre el consumo de acero podría resultar de gran importancia.

### **7.3.1.3. Relación entre la dureza, la textura y la granulometría de alimentación y su influencia en la granulometría de productos**

Tal como fue mencionado anteriormente, observando la granulometría de los productos, es probable que a grandes tiempos de molienda (superior a 8 minutos) se tornen más relevantes las propiedades ligadas a la dureza intrínseca de los minerales más que la granulometría de alimentación y la disposición de los granos minerales (textura geológica).

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede decir que más allá del tiempo de molienda, es sumamente relevante la granulometría a la cual se esté trabajando. Es decir, si se tiene una granulometría de alimentación característica de tamaños finos (como es la que eventualmente se alcanza durante moliendas extensas), es natural que en cortos tiempos de molienda la variación en los tamaños característicos sea baja, puesto que ya no existirán microestructuras que aumenten la debilidad de las partículas. Es decir, la textura no se torna relevante y la mineralogía y la dureza cobran mayor importancia.

Específicamente, es claro ver que para muestras con un BWi similar (A y C) se alcanzan granulometrías extremadamente similares (sección B.3 e Ilustración 5.7). Por su parte, para el Mineral B, cuyo BWi es considerablemente menor que en los otros dos casos, las granulometrías a tiempos de molienda mayores son de tamaños más bajos. Por lo tanto, para grandes tiempos de molienda, la granulometría final es directamente proporcional a la dureza del mineral, pero para cortos tiempos, según lo analizado previamente, la relación podría no ser clara, requiriéndose la información textural para clarificarla.

Por lo tanto, para poder describir cómo varía el proceso de reducción de tamaño de partículas en términos de la mineralogía, primero se debe verificar el tamaño inicial de las partículas. Dados los resultados de este trabajo, para alimentaciones con  $F_{80}$  superiores a 1700 [ $\mu\text{m}$ ], no sólo es relevante la dureza descrita por el BWi, sino que también influye la textura y la disposición general de los granos y de las estructuras que influyen en los procesos de fractura. Para tamaños iniciales menores a 1000 [ $\mu\text{m}$ ], aproximadamente, el proceso puede sólo ser descrito por la dureza dada por algún índice de conminución, que en este caso fue el BWi, por lo que directamente respondería a la presencia de minerales duros o de dificultades para ser molidos (tectosilicatos y filosilicatos) o blandos (carbonatos o sulfuros).

Realizando un vínculo con la flotación de minerales, correspondiente a la etapa posterior a la molienda húmeda en el procesamiento de minerales, se podría decir que para alcanzar los tamaños adecuados para obtener buenas recuperaciones en el proceso (menor a 180 [ $\mu\text{m}$ ] para tener una liberación considerable), la mineralogía será el factor predominante en relación a los mecanismos de reducción de tamaños, haciéndose necesaria una descripción acuciosa si se desea vincular de forma precisa ambas propiedades.

### **7.3.2. Consumo de acero**

#### **7.3.2.1. Influencia de la granulometría de alimentación en el consumo de acero**

De acuerdo a lo propuesto por Pintaude et al. (2001), la relación entre el tamaño de alimentación a la molienda y el desgaste de los medios de molienda no es absolutamente clara. Por un lado, ellos encontraron que, en procesos de molienda húmeda, a menor tamaño de partículas, mayor es el desgaste del acero, pero cuando se trabaja con muestras con muchas fases minerales, algunas de ellas (como los feldespatos) pueden actuar como agentes aglutinantes, haciendo crecer el tamaño relativo de las partículas y alterando la relación que existe entre el tamaño real de partícula y el consumo de los medios de molienda.



Según los resultados obtenidos (Ilustración 5.8), para moliendas poco extensas (menores a 4 minutos) el Mineral A presentó los mayores consumos de medios de molienda, lo cual es contrario a lo expuesto por los autores previamente señalados. Por un lado, esto hace suponer que una alimentación de 100% - 6# según la norma ASTM ya es lo suficientemente fina como para hacer crecer el desgaste del acero. Por lo mismo, dada la fina granulometría de alimentación de los tres casos estudiados, se torna más relevante analizar las propiedades mineralógicas y de dureza en la alimentación a molienda que puedan influir tanto en el consumo físico como químico del acero, y la relación que ellas podrían tener con la granulometría.

Al respecto y como es abordado más adelante, tamaños de partícula relativamente pequeños favorecen la protección de los medios de moliendas, lo cual es potenciado además si se está en presencia de minerales que puedan cambiar la reología de las pulpas.

Ahora bien, observando grandes tiempos de molienda (superior a 8 minutos), se puede apreciar que en general, la granulometría tampoco tiene un rol tan relevante en el consumo de acero, pues para los Minerales A y C, cuyas composiciones y durezas resultaron ser relativamente similares, existen diferencias muy marcadas en el consumo de acero, pese a la gran similitud en el tamaño de sus partículas (del orden de 150 [ $\mu\text{m}$ ]) (Ilustración 5.7). Lo anterior es equivalente a decir que, para moliendas extensas, el consumo de medios de molienda se ve influenciado principalmente por el contenido de minerales sulfurados, pues ésta es la gran diferencia entre las muestras mencionadas. En la sección 7.3.2.5 el efecto de los minerales sulfurados es abordado con mayor detalle.

Por lo tanto, para la actual investigación, dadas las diferencias en los resultados experimentales mostradas por los Minerales A y C, la granulometría de alimentación se podría considerar relevante solo en muestras lo suficientemente duras y a muy bajos tiempos de molienda. En este sentido, conociendo que la granulometría varía rápidamente en el tiempo para muestras gruesas, es válido obviar su influencia frente al consumo físico y químico, los cuales dependerán principalmente de la dureza y de la mineralogía de sulfuros, respectivamente.

Finalmente, realizando un alcance con la operación industrial y tal como fue analizado en la sección 7.3.1.2, la granulometría de alimentación casi no impacta en la granulometría de productos, pero sí podría usarse este parámetro como medida preventiva del consumo de acero en tiempos cortos de molienda. En este sentido, se tendría que involucrar el proceso anterior de molienda (molienda semiautógena) para tener una alimentación lo suficientemente fina como para lograr una capa protectora del desgaste físico de los medios de molienda.

### **7.3.2.2. Influencia del tiempo en el consumo de acero**

De acuerdo a los resultados mostrados en la Ilustración 5.8, el consumo de acero para los tres tipos de muestras estudiadas y a diferentes pH tiende a crecer en el tiempo. Lo anterior tiene coherencia con los resultados obtenidos por Azizi et al. (2013) y Chen et al. (2006). Sin embargo, se debe notar el comportamiento característico que cada tipo de mineral tiene en el tiempo, ya que cada uno posee una conducta propia que lo distingue de los otros.

Para los dos pH estudiados, el Mineral A tiene un rápido crecimiento en el consumo de acero, pero a partir de los 4 minutos de molienda, la pérdida de medios alcanza cierta estabilidad, teniendo pequeñas variaciones. Por su parte, tanto el Mineral B como el Mineral C, tienen altísimos desgastes de los medios de molienda para grandes tiempos de conminución, contrario a lo que sucede a tiempos menores, en donde incluso el consumo fue menor que en el Mineral A.

De acuerdo a estos comportamientos, se puede aseverar que si bien el tiempo cumple un rol en el consumo de los medios que no puede ser descartado, su influencia no es absolutamente explicativa y probablemente, algunos efectos, tanto físicos como químicos, deben cobrar mayor (Minerales B y C) o menor (Mineral A) fuerza a medida que transcurre el tiempo.

Por teoría de cinética química y considerando reacciones con bajas constantes cinéticas de reacción, a mayor tiempo, más notorio será el efecto de las reacciones químicas de disolución y de oxidación – reducción, siendo ambas reacciones vinculadas con el consumo químico de los medios de molienda y que es abordado a continuación. De igual manera, a grandes tiempos se obtienen menores tamaños de partículas, las cuales al ser suficientemente duras (Minerales A y C) podrían resultar en un beneficio frente al desgaste de los medios.

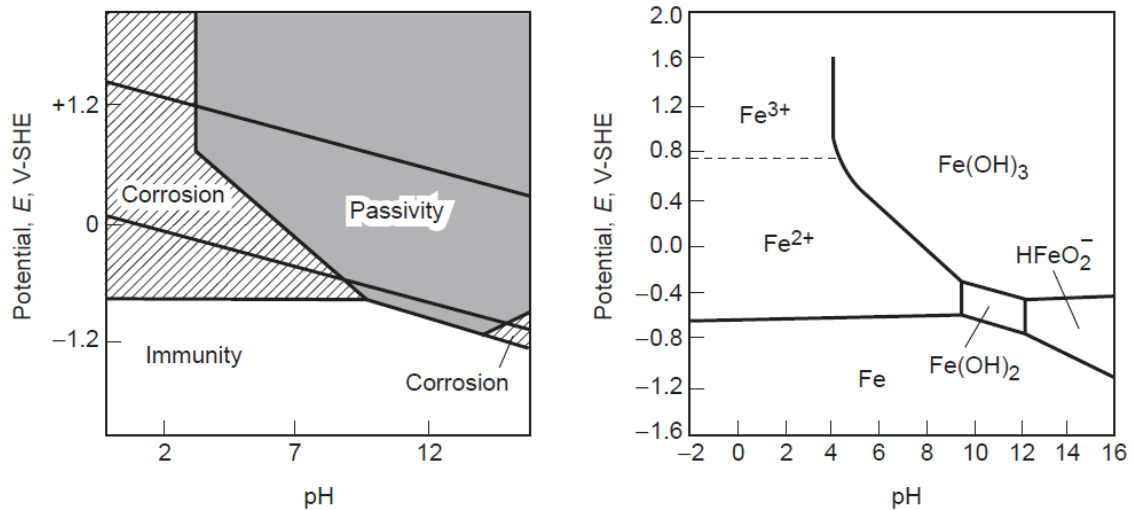
### **7.3.2.3. Influencia del pH en el consumo de acero**

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede apreciar que el consumo de medios de molienda tiende a disminuir a medida que aumenta el pH, siendo un comportamiento generalizado para todos los tipos de muestras estudiadas. Lo anterior responde a la íntima relación que existe entre el pH y los diferentes mecanismos de reacciones galvánicas que existen durante un proceso de molienda húmeda.

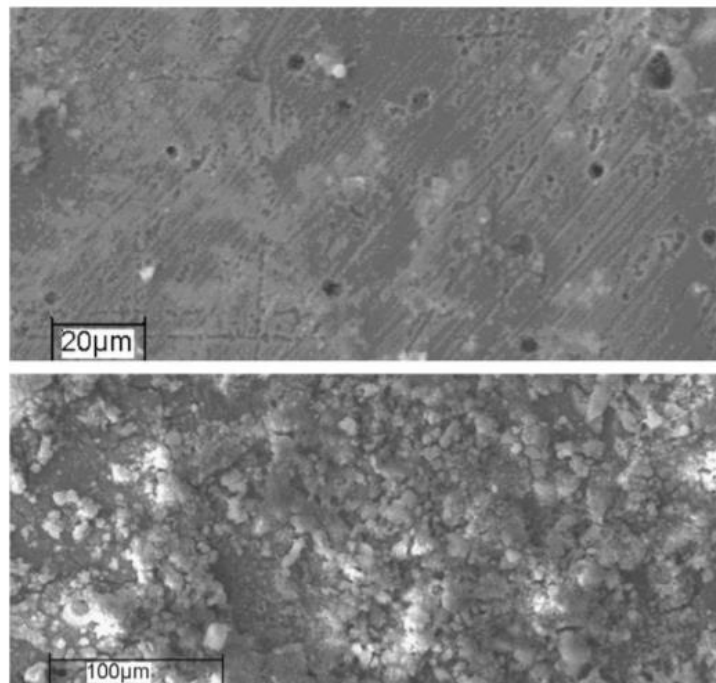
Por un lado, a medida que se disminuye el pH, aumenta la disponibilidad de iones hidrógeno ( $H^+$ ) en el medio. Bajo estas circunstancias, es difícil que exista alguna capa pasivante de protección en la superficie del acero forjado, promoviendo que el hierro contenido en los medios de molienda se oxide activamente a ferroso, acompañado de la reducción de los iones hidrógeno a su estado molecular gaseoso ( $H_2$ ) (Davis, 2000), tal como puede ser visto en el diagrama  $E_h - Ph$  de la Ilustración 7.1. Así mismo, el exceso de  $H^+$  promueve la recepción de  $OH^-$  por parte del medio y en la superficie de los medios de molienda ocurren tanto la oxidación del Fe a  $Fe^{2+}$  como la reducción del  $O_2$  a  $OH^-$ . En la Ilustración 7.2 se pueden apreciar imágenes SEM de una superficie con y sin la formación de la capa pasivante de óxidos, mientras que en la Ilustración 7.3 se aprecian los distintos compuestos oxidados que pueden formarse durante el proceso de pasivación de los medios de molienda, lo cual dependerá principalmente de la composición de la aleación (Cáceres et al., 2009) (Kocijan et al., 2007).

Estos mecanismos tienden a aumentar en cierto grado el consumo de los medios de molienda y pudo ser apreciado en los mayores desgastes que se tuvieron en los experimentos a pH 7, en comparación a los resultados a pH 12 (en promedio, un 25.65% más de desgaste considerando todos los resultados obtenidos). Pese a lo anterior, se puede apreciar que este efecto no es el principal en relación a las variaciones del pH.

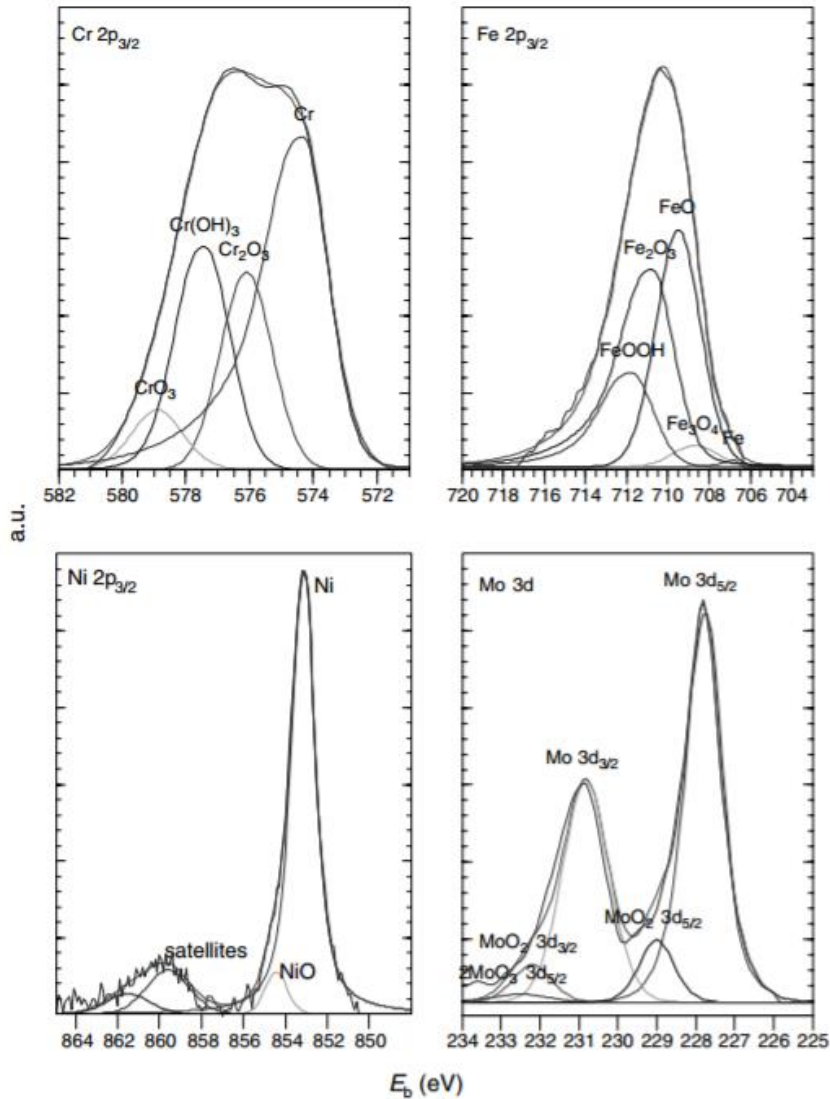
Cuando el pH aumenta por sobre 9, se tiende a formar una capa pasivamente de óxido férrico y óxido ferroso ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO}$ , formando en conjunto  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en la superficie de los medios de molienda, como puede ser observado en el diagrama de Pourbaix para el hierro, mostrado en la Ilustración 7.1. Esta capa es capaz de proteger a los medios de molienda de la corrosión, pero su formación implica el consumo del oxígeno disuelto en la pulpa, disminuyendo la tasa de ocurrencia de varias de las reacciones galvánicas que ocurren durante la molienda húmeda (sección 3.1.3.4).



**Ilustración 7.1. Diagrama de Pourbaix del hierro. (David, 2000).**



**Ilustración 7.2. Imágenes SEM de la superficie del acero sin pasivación (superior) y pasivada por óxidos (inferior). (Cáceres, 2009).**



**Ilustración 7.3. Resultados XPS para la formación de óxidos pasivantes. (Kocijan, 2007).**

Bajo el análisis anterior, se podría esperar que la disolución de algunos minerales alcalinizantes podrían aumentar el pH y aportar en la disminución en el consumo de medios de molienda. Sin embargo, esto no fue absolutamente claro para ninguno de los casos, debido a que las tasas de disolución de los minerales en soluciones acuosas son relativamente bajas y a grandes tiempos de molienda, las reacciones de consumo de acero (corrosión) se tornan más relevantes que las disoluciones que permiten elevar el pH (Brantley, et al., 2008). En este sentido, en términos industriales, utilizar agua de proceso podría convertirse en un aporte frente al consumo de medios de molienda, considerando que este tipo de solución tiene un pH mayor al del agua fresca (Tabla 3.4).

No obstante, a modo de práctica preventiva, aumentar el pH durante la molienda húmeda no sólo ayuda a acondicionar el mineral para su etapa posterior de concentración mediante flotación, sino que además previene el desgaste excesivo de los medios de molienda. Respecto de la industria minera – metalúrgica de Chile se debe ser cuidadoso

en la proporción de cal utilizada para elevar el pH con el objetivo de evitar el consumo de acero, debido a que ambas materias primas constituyen insumos críticos en la industria minera del futuro (Comisión Chilena del Cobre, 2015).

En términos de los resultados obtenidos, el pH es una variable que influye fuertemente en el consumo de medios de molienda provocado por el Mineral B, ya que al trabajar a pH 12, se logra disminuir un 57.09% el consumo de acero. Lo anterior responde principalmente al contenido de minerales sulfurados que tiene esta muestra (28.9% en peso), los cuales son incapaces de promover la corrosión a altos valores de pH ya que la pasivación del acero conlleva el consumo del oxígeno disuelto, el cual es fundamental para la interacción galvánica mencionada.

#### **7.3.2.4. Influencia de la dureza y mineralogía en el consumo de acero**

El comportamiento que tiene el consumo de acero en el tiempo para el Mineral A puede ser explicado a partir de la dureza y de la mineralogía de dicha muestra. De acuerdo a los resultados obtenidos, a medida que aumenta el tiempo no aumenta considerablemente el consumo de acero (Ilustración 5.8), generándose un plateau en donde para 16 minutos de molienda, se tiene tan solo un 7.11% más de consumo, respecto de una molienda a 4 minutos (considerando el promedio de ambos pH trabajados).

Por un lado, se debe considerar el alto contenido de filosilicatos dentro de la muestra A, pues son minerales que tienen la capacidad de aumentar la viscosidad de las pulpas minerales y de modificar sus propiedades reológicas en general (Tangsathikulchai, 2003), principalmente por la gran fineza de estas partículas, haciendo que su movimiento sea mucho más aleatorio, resultando en un aumento de la velocidad relativa entre las partículas y el medio. Por otro lado, se debe considerar la alta dureza de esta muestra, dada principalmente por el alto contenido de minerales duros y dispuestos de forma tal que sus granos son finos, según fue detallado en el contexto geológico.

Con lo anterior, es probable que en la superficie de los medios de molienda se forme una capa protectora del desgaste físico compuesta por el mineral finamente molido y cuyas propiedades de fluencia evitan que se desprenda fácilmente de los medios. Con esto, tanto la abrasión como el impacto perderían efectividad al desgastar el acero de los medios, ya que estos mecanismos ocurrirían directamente sobre el mineral que los recubre, el cual finalmente recibiría el impacto energético. La resistencia en el tiempo de la capa protectora mencionada dependería directamente de las dificultades que se tengan para reducir la granulometría del mineral. Es decir, entre más tiempo se mantenga una granulometría lo suficientemente fina como para recubrir el medio de molienda y no desprenderse de él, mayor será su protección en el tiempo.

Por su parte, si bien los Minerales B y C también deberían sufrir variaciones en sus propiedades de fluencia como una respuesta a la presencia relevante de filosilicatos y a las partículas finas generadas a grandes tiempos de molienda, el comportamiento del consumo de acero fue creciente y no mostró evidencias de alcanzar un plateau para los tiempos evaluados. Específicamente para el Mineral B, es de esperar que en caso de formarse una capa de minerales que proteja al medio de molienda, sea de baja resistencia,

dada la baja dureza expresada en términos del BWi, lo cual no permitiría tener una granulometría constante en grandes períodos de tiempo.

En este caso en particular, la baja dureza es capaz de explicar el mínimo consumo que existe a bajos tiempos de molienda pues tal como fue expuesto previamente, si el tiempo de molienda es bajo, el efecto de las reacciones químicas también lo será, por lo que la componente física del consumo de acero se torna más relevante. Siendo este el caso del Mineral B, no es de mayor importancia debido a su baja dureza y al menor consumo físico que ella conlleva. En último lugar, observando a tiempos de molienda mayor y tomando en consideración nuevamente el bajo BWi del Mineral B, es claro notar que los altos consumos de acero obtenidos responden a mecanismos químicos y no a mecanismos físicos, siendo esto corroborado por la alta presencia de sulfuros que esta muestra tiene. La presencia de sulfuros y su efecto en el consumo de acero es abordado posteriormente.

Finalmente, dada la gran similitud entre los Minerales A y C, sería esperable que una capa protectora de similar fortaleza a la del Mineral A se formara en la superficie de los medios de molienda cuando se muele Mineral C, logrando disminuir el consumo de acero. A bajos tiempos de molienda (2 y 4 minutos) y como una respuesta a la menor granulometría de alimentación y a la alta presencia de filosilicatos (mayor viscosidad), se puede apreciar que este efecto sí ocurre, y en promedio, se tiene un 48.5% menos de consumos de acero en comparación al Mineral A (considerando ambos pH y tiempos de 2 y 4 minutos de molienda). En este sentido, una baja granulometría de alimentación es capaz de reducir el consumo de acero cuando la molienda es corta. Sin embargo, al menos se requieren 8 minutos de molienda para obtener una granulometría adecuada para flotación, por lo que la reducción del consumo de acero como una respuesta a la granulometría de alimentación, eventualmente podría no ser considerable en muestras similares al Mineral C.

A diferencia de lo anterior, para el Mineral C, a grandes tiempos de molienda el consumo no alcanza una estabilidad y continúa creciendo en el tiempo, haciendo notar que existe otro mecanismo que cobra mayor relevancia que la posible protección física otorgada por la dureza del mineral. Lo anterior está directamente relacionado a la presencia de minerales sulfurados que puedan promover la corrosión del acero, tal como fue explicado previamente para el Mineral B.

#### **7.3.2.5. Influencia de la mineralogía de sulfuros en el consumo de acero**

El consumo de acero a partir de la corrosión ocurre principalmente por la presencia de minerales sulfurados, los cuales son electroquímicamente más nobles que los materiales que constituyen los medios de molienda y otorgan todas las posibilidades para que ocurra una transferencia de electrones y el Fe contenido en los medios de molienda se oxide a  $Fe^{2+}$ , acompañado por la reducción del oxígeno disuelto ( $O_2$ ) a  $OH^-$ . Este mecanismo ha sido ampliamente estudiado pues sus efectos en flotación podrían ser radicales, disminuyendo la hidrofobicidad de los sulfuros a partir de la adsorción de hidroxilos en su superficie y evitando una correcta adsorción de los colectores al provocar cambios en el potencial de pulpa y consumir el oxígeno del medio. Además, como toda reacción química, entre mayor sea el tiempo de ocurrencia, mayores y/o más marcados serán sus efectos.

Para el Mineral A es relativamente evidente que el consumo de acero depende casi por completo de las propiedades y los mecanismos físicos que ocurren durante la molienda, ya que la formación de una capa protectora del consumo físico fue capaz de reducir considerablemente el desgaste de los medios de moliendas. Observando los resultados de la cuantificación mineralógica (Tabla 5.1), es posible notar que esta muestra posee un bajo contenido total de minerales sulfurados (5.5% de la masa total) por lo que la corrosión no es un aspecto fundamental, pese a contener pirita, mineral que ha sido identificada como el mineral más dañino en términos de la corrosión de los medios de molienda, por la gran diferencial de potencial que es capaz de provocar respecto de los materiales típicos que componen los medios de molienda (Gu, et al., 2004).

Por otra parte, tal como ya fue analizado, debido a su baja dureza, el consumo físico del acero no es tan relevante para el Mineral B, pero aun así se alcanzan grandes valores de consumo. Este comportamiento se relaciona directamente con la presencia de sulfuros, los que alcanzaron un 28.9% de la composición másica de esta muestra. Las evidencias de esto son las siguientes: en primer lugar, el efecto es muchísimo más marcado a grandes tiempos de molienda, respondiendo a una de las características de las reacciones químicas. En efecto, el consumo de acero a 16 minutos aumenta en promedio, un 475% respecto de los 2 minutos de molienda; y, por otro lado, el consumo disminuye notablemente con el aumento del pH (Ilustración 5.8), debido a que al disminuir el oxígeno disuelto en la pulpa a raíz de la capa pasivante formada en los medios de molienda, las reacciones galvánicas donde hay sulfuros involucrados dejan de ocurrir en forma masiva, lo cual sumado al efecto menor del consumo físico para el Mineral B, lograría explicar el comportamiento obtenido. En términos numéricos, para este caso el consumo de acero a pH 12 fue en promedio un 57.09% menor, respecto de las moliendas a pH 7.5.

Finalmente, el Mineral C tiene un comportamiento intermedio entre los Minerales A y B, debido a que, si bien es capaz de otorgar cierta protección frente al consumo físico en moliendas cortas (promoviendo los menores niveles de consumo de acero), existe una componente adicional que logra superar esta barrera y hace crecer el consumo de acero en el tiempo. Su contenido medio de sulfuros (8.1% en peso) es capaz de explicar este comportamiento, al igual que en el caso anterior. Es importante apreciar que esta muestra mineral alcanzó los más altos desgastes de acero, pese a no ser la muestra más dura ni contener la mayor proporción de minerales sulfurados, haciendo suponer que existe una sinergia entre ambos mecanismos que permitiría elevar considerablemente el desgaste de los medios de molienda y que éste no se vería mayormente afectado directamente por la corrosión promovida por los sulfuros, lo cual queda en evidencia por el menor efecto que tiene el pH, en comparación al Mineral B.

Con los análisis anteriores referidos a la presencia de minerales sulfurados es posible inferir que, en términos del consumo de medios de molienda, se torna más relevante la variedad y cantidad total de especies sulfuradas más que la presencia de sulfuros que puedan provocar grandes diferencias de potencial con los medios de molienda, como lo fue la pirita contenida en el Mineral A. Además, es sumamente interesante analizar el caso C en términos de una posible sinergia entre mecanismos de desgaste.

### **7.3.2.6. Sinergia y predominancia de consumos físico y químico de medios de molienda**

Se hablará de una sinergia entre mecanismos de desgaste cuando la presencia del desgaste físico incremente el efecto del desgaste químico, o viceversa. En este sentido, al observar los resultados de consumo de acero para el Mineral C es posible apreciar que cuando el tiempo de molienda es pequeño, el mecanismo químico no es tan relevante, pues en general, el consumo es bajo, respondiendo, además, a la protección física de la cual se discutió previamente.

Sin embargo, para tiempos de molienda más extensos, se puede deducir que el efecto corrosivo logra debilitar la superficie de los medios de molienda, haciendo que sea mucho más fácil desgastarla de forma física y que esto último a su vez, permita crear superficie nueva y fresca en forma constante, la cual estará preparada para ser corroída. Según los resultados obtenidos, para que exista una sinergia considerable entre los mecanismos de desgaste es necesario que haya una cantidad considerable y variada de minerales sulfurados y que, al mismo tiempo, la combinación global de minerales presente una alta dureza.

No es posible hablar de sinergia entre mecanismos de desgaste en el Mineral A, porque su baja presencia de sulfuros no logra superar la barrera protectora del desgaste físico y no permite debilitar la superficie de los medios de molienda y por lo tanto, no se logra desprender el acero corroído mediante impacto o abrasión y el consumo de acero no tiene un aumento considerable en el tiempo. Luego, es posible aseverar que para minerales duros y con contenidos de sulfuros relativamente bajos, el mecanismo de consumo físico será predominante a lo largo del tiempo.

En el caso del Mineral B sí es posible hablar de sinergia entre mecanismos de consumo debido a que la alta presencia de minerales sulfurados logra desgastar a tal punto la superficie de los medios de molienda, que pese a ser una muestra de baja dureza y contar con un mecanismo de consumo físico más débil en comparación a los Minerales A y C, permite elevar el consumo del acero de los medios a grandes tiempos de molienda. En este sentido, es posible aseverar que minerales blandos con altos contenidos de minerales sulfurados tendrán un mecanismo de consumo predominantemente corrosivo, pero que, sin duda, la erosión jugará un rol importante para generar superficie fresca en forma constante.

El Mineral C presenta un mecanismo predominante variable en el tiempo, pues a cortos tiempos de molienda y cuando la corrosión no es tan relevante, la erosión es la responsable de gran parte del consumo, como una respuesta a su alta dureza. Luego, si el tiempo de molienda es mayor y la corrosión obtiene una relevancia mayor, es probable que ella sea la responsable de la mayoría del consumo. Finalmente, para grandes tiempos de molienda, existe una sinergia tal que no permite afirmar con claridad cuál mecanismo se convierte en el más importante y haciéndose necesario estudiar el consumo de acero por componente para clarificar la relevancia de cada mecanismo.



En resumen, se puede decir que la sinergia es un factor que depende del tiempo. Es decir, si el tiempo es lo suficientemente corto, no será posible alcanzar un efecto considerable de la corrosión y, por ende, la erosión no será favorecida a raíz de lo anterior.

### **7.3.3. Contenido de hierro en los productos de molienda**

En diversos estudios se ha evaluado y validado la utilización de técnicas como la valoración con EDTA para conocer la variación en el contenido de hierro tras un proceso de molienda húmeda (Rumball & Richmond, 1996) (Huang & Grano, 2006). En sentido y teniendo como antecedente la directa relación que existe entre el consumo de acero y el contenido de hierro posterior a los procesos de molienda, se intentó utilizar el equipo portátil de fluorescencia de rayos X para poder caracterizar la variación de hierro y evaluar su vínculo con el consumo de medios de molienda.

De acuerdo a los resultados mostrados en la sección 5.3.3, no es posible establecer una relación clara entre el hierro contenido en los productos de molienda y el consumo de acero, ya que las variaciones respecto de los minerales de alimentación fueron muy bajas, no representando los valores de desgaste obtenidos. Las tendencias, no obstante, presentan cierto grado de similitud, pero esto no es absoluto para todos los casos.

La explicación de lo anterior responde netamente al protocolo experimental utilizado, ya que el producto de molienda analizado fue aquel que pasó por el proceso de molienda, deslame y secado. Durante la molienda es probable que no todo el hierro desprendido desde los medios quede en la pulpa mineral y que una porción de él permanezca en el acero. Por este motivo, fue típico encontrar polvo en las barras tras su proceso de secado, pese a que ellas fueron limpiadas posterior a cada molienda.

Además, del hierro que sí pasó a la pulpa, es posible que una parte considerable haya sido descartada con las lamas durante el proceso de deslame. Por lo tanto, el material analizado no necesariamente es representativo de aquel que se obtiene tras el proceso de molienda y es de suponer que los resultados obtenidos mediante pXRF no permitan realizar un vínculo con el consumo de acero. Los resultados irregulares, como aquel obtenido para el Mineral B a pH 7.5 son una consecuencia de lo anterior.

A modo de corregir estos resultados para posteriores investigaciones, el material después del proceso de molienda no debe ser deslamado y, además, se deben estudiar las barras para evaluar si el contenido hierro en ellas es diferente después de la molienda. Como aplicación para la industria es importante destacar que este protocolo no podría ser aplicado como tal pues los medios de molienda no son extraídos del molino posterior a cada molienda, por lo que ellos no podrían ser analizados. Además, el equipo de fluorescencia de rayos X no es apto para el uso en materiales húmedos, puesto que el agua atenúa la radiación y finalmente se obtienen concentraciones menores a las reales.

### **7.3.4. Caracterización de productos de molienda**

A partir de los resultados mostrados en la sección 5.3.4 en donde se presentan los difractogramas para las tres muestras trabajadas en forma de alimentación y tras el proceso de molienda a ambos pH, se puede apreciar un comportamiento generalizado de

disminución en la intensidad de algunos de los principales peaks tras el proceso de molienda. Esto significa que la abundancia de algunas especies minerales tiende a disminuir. Por otra parte, es posible apreciar leves desplazamientos en los ángulos de los peaks según el ángulo donde aparecen, lo cual además implica la formación de nuevas fases minerales.

Algunos defectos cristalinos, tales como las vacancias, tienden a modificar la intensidad de los peaks. En este sentido, la disolución parcial de algunos minerales podría generar vacancias en sus estructuras cristalinas, por lo que la disminución en la intensidad de los peaks podría estar dada por la presencia de vacancias o directamente por la disminución en la abundancia relativa de la fase mineral. Así mismo, otros defectos cristalinos, como los defectos de apilamiento, tienen directa incidencia en la posición del peak, pudiendo generar leves desplazamientos y alteraciones en la intensidad. En este sentido, posibles intercambios iónicos en los minerales facilitarían el proceso descrito (Makinson, et al., 2000).

Específicamente, es posible apreciar que los peaks más afectados son aquellos representativos de fases minerales de tectosilicatos y filosilicatos. Para los Minerales A y C, se aprecia que la muscovita, fengita, biotita, flogopita, montmorillonita y clorita podrían ser los filosilicatos que ven disminuida su concentración relativa en la muestra. Al respecto, algunos autores han expuesto que este tipo de minerales se tiende a disolver en soluciones acuosas, liberando iones como hidroxilos, magnesio, calcio, y al mismo tiempo, experimentando intercambios iónicos a partir del sodio presente en el medio. Estos efectos son más marcados a altos pH, por lo que se pueden explicar los resultados obtenidos (Malmström & Banwart, 1997) (Knauss & Wolery, 1989) (Wan, et al., 2004). Se debe considerar además que el proceso de deslame asociado a las moliendas también podría contribuir a la pérdida de los minerales más finos (filosilicatos), promoviendo además la disminución en la intensidad de los peaks.

Al igual que en los casos anteriores, el Mineral B ve reducidas las intensidades de los peaks asociados a filosilicatos (clorita, illita y flogopita), pero también aquellos asociados a los principales tectosilicatos presentes (ortoclasa y albita). Existe evidencia previa que estos minerales pueden ser disueltos en soluciones con pH alcalino, lo cual podría explicar la disminución en la intensidad de los peaks (Wan, et al., 2004). En este caso en particular además se debe considerar que el portamuestras utilizado puede sesgar los resultados, pues la masa utilizada es escasa y bastante menor a la de los portamuestras tradicionales utilizados para el resto de las mediciones.

Finalmente, a modo de complemento, cabe indicar que algunos autores han evidenciado el comportamiento descrito anteriormente para algunos tipos de arcillas, las cuales en soluciones ricas en hidróxido de sodio, tienden a disolverse al nivel de casi perder por completo su estructura cristalina (Carroll & Starkey, 1971).

#### **7.4. Propuesta de modelo geometalúrgico**

Los resultados y análisis anteriores permiten observar que el consumo de medios de molienda está fuertemente relacionado con el tiempo de molienda, el pH de la operación y características mineralógicas del mineral, como su contenido de sulfuros y de minerales

que influyeran su dureza, la cual fue bien descrita por el BWi. Además, fue posible observar un potenciamiento de ciertos parámetros, por ejemplo, el tiempo y el contenido de sulfuros, aumentando el consumo de acero corrosivo en el tiempo, o el efecto del pH y el contenido de sulfuros, notándose que aumentar el pH reduce el consumo corrosivo a raíz de la disminución del oxígeno disuelto en la pulpa de molienda. Por lo tanto, plantear un modelo geometalúrgico utilizando las variables explicativas anteriores cobra sentido y podría ser útil tanto en aplicaciones de predicción como de monitoreo y control del fenómeno.

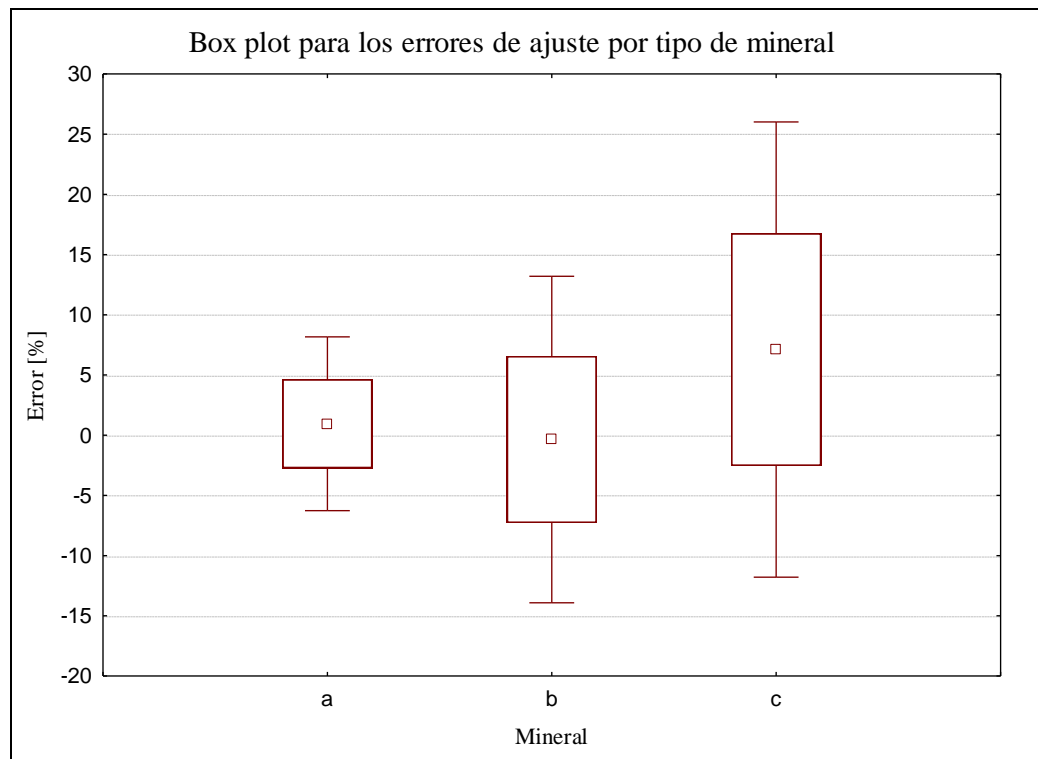
Previo a la formulación del modelo se hace relevante analizar cuál es el comportamiento global y que podría esperarse al plantear un modelo matemático, de tal forma de generar una idea previa a los resultados a obtener. Según los resultados (Ilustración 5.8), se pudo ver claramente que el fenómeno en términos globales no es lineal, que tiene un comportamiento creciente en el tiempo y que, además, es muy probable que los efectos físicos (relacionados al BWi) y químicos (relacionados al contenido porcentual de minerales sulfurados) sean influenciados de alguna manera por esta variable. Por lo tanto, era de esperar la presencia de combinaciones entre las tres variables mencionadas previamente. Finalmente, dado el efecto marcado del pH, era de suponer que las variables relacionadas con él fueran negativas, aportando a la disminución del consumo a medida que el pH aumenta.

Respecto a la metodología de obtención del modelo se debe destacar que el uso del método Backward Elimination sobre el test de Student permite alcanzar fórmulas matemáticas que contengan únicamente parámetros explicativos de la variable dependiente, que en este caso fue el consumo de acero por tonelada de mineral molido. Gracias a esto, para todos los modelos planteados, los parámetros lograron explicar más allá del 95% el fenómeno estudiado.

Luego de obtener los modelos y previo a analizar la validación teórica y experimental, se debe discutir sobre el grado de los polinomios evaluados. Es evidente que para un número “n” de observaciones, un polinomio de grado “n” ajustará perfectamente al fenómeno, pero tendrá limitaciones extremas al intentar evaluar otros casos, entregando valores que podrían no ser coherentes con la realidad (por ejemplo, consumos negativos). Es por este motivo que se limitó el estudio hasta la propuesta de modelos cuadráticos y para su evaluación se decidió utilizar los Criterios de Información de Akaike y Bayesiano, debido a que estos no sólo cuantifican el error de ajuste, sino que además son capaces de premiar a un modelo que ajusta de buena manera con un reducido número de variables.

El modelo final propuesto y mostrado en la Ecuación 6.2 tiene un error absoluto medio de 13.5%, de acuerdo a los resultados experimentales obtenidos. Sin embargo, su comportamiento es distinto para cada tipo de mineral, lo cual hace referencia a su aplicabilidad en distintos casos. Como se puede apreciar en el box plot mostrado en la Ilustración 7.4, el error medio en cada caso está cercano a 0 y aproximadamente, el 50% de los ajustes para cada tipo de mineral no tiene un error más grande a 10%, para los casos A y B. El caso C presenta una dispersión mayor, lo cual puede ser visto en el histograma mostrado en la Ilustración 7.5.

Analizando los casos particulares que incrementan la dispersión de errores en el Mineral C, es posible identificar dos casos con grandes errores: el primero es una sobrestimación de un 53% para el caso de molienda a pH 12 a 2 minutos; el segundo es una sobrestimación de 45% en la molienda de 2 minutos a pH 7.5. En este sentido y dadas las condiciones particulares encontradas, es posible afirmar que el modelo es capaz de estimar el consumo de acero en cortos tiempos de molienda para minerales duros con contenido medio de sulfuros metálicos, pero no en forma confiable a raíz de la gran influencia que genera el Mineral A, que en condiciones similares, tiene un muchísimo mayor consumo de acero.



**Ilustración 7.4. Box plot de errores del modelo geometalúrgico por tipo de mineral.**

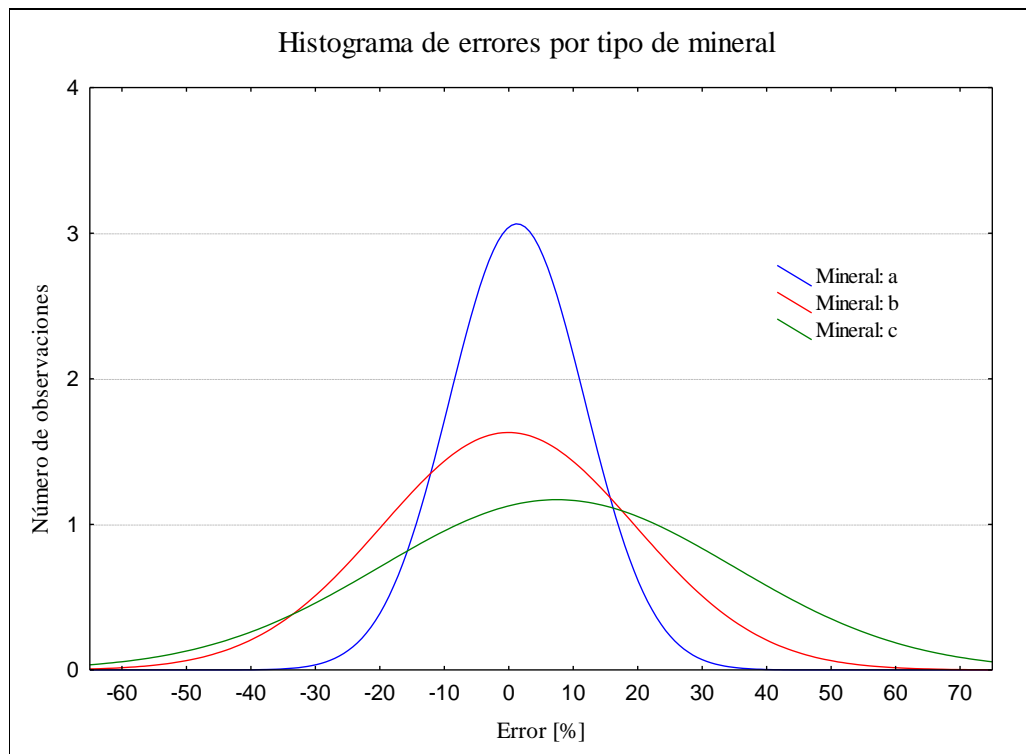
Al respecto, es posible indicar que el modelo propuesto no refleja del todo el efecto que tiene la capa protectora del consumo físico de medios de molienda. Esto puede ser debido a que el modelo no considera la granulometría de alimentación como un input y tal como fue visto, la capa protectora depende de la granulometría a la cual se esté realizando el proceso de molienda. No obstante, considerarla para el modelamiento tampoco habría sido correcto, pues solo en este par de casos aislados existe un claro efecto de lo que ella produce.

#### **7.4.1. Validación del modelo**

Es una costumbre habitual plantear el estudio de variables logarítmicas cuando es posible visualizar comportamientos exponenciales con alguna variable, como se puede observar para el consumo de acero provocado por el Mineral A (Ilustración 5.8). Sin embargo, de acuerdo a todos los parámetros de validación estadística utilizados, los cuales se limitan a

comparar el ajuste con los datos observados y utilizados para la obtención del modelo, los planteamientos logarítmicos no fueron mejores que sus versiones no logarítmicas, por lo que su uso no se justifica, siendo esto además un aspecto favorable debido a que estas transformaciones podrían complejizar el manejo numérico durante su aplicación.

El modelo geometalúrgico final propuesto, correspondiente a un modelo cuadrático de 8 parámetros, fue el mejor bajo los criterios de información, errores de ajuste y coeficiente de determinación. Este último parámetro alcanzó un valor de 0.93, traduciéndose en un excelente ajuste y alto grado de modelamiento. Es decir, no existe duda de que este modelo es el que mejor modela los resultados experimentales obtenidos, siendo esto apreciado en la Ilustración 6.2. Sin embargo, es sumamente relevante complementar la validación estadística con resultados experimentales nuevos e idealmente en condiciones diferentes a las ya evaluadas.



**Ilustración 7.5. Histograma de errores del modelo geometalúrgico por tipo de mineral.**

Los resultados mostrados en la sección 6.6 permiten observar que, para los tres nuevos casos evaluados, el modelo propuesto tiene un comportamiento consistente. Se puede apreciar que la mayor diferencia en la predicción del consumo de acero se da para el Mineral A, en donde el modelo subestima en aproximadamente un 5% al valor medido en laboratorio, lo cual es bastante bajo. Con estos resultados es posible afirmar que el modelo es válido y que presenta un comportamiento robusto frente a condiciones de molienda no evaluadas previamente, sin embargo, es importante que su aplicación sea además validada con otros tipos de muestras minerales, diferentes de las utilizadas (idealmente, de durezas medias, principalmente).

Los resultados de la validación experimental complementan a los ajustes realizados sobre las pruebas experimentales base, verificándose en conjunto el buen desempeño del modelo. Un aspecto en el que se debe poner énfasis es en la evaluación sobre condiciones industriales reales. Por este motivo, se realiza un análisis de sensibilidad tomando como valores centrales aquellos más típicos de la industria.

#### **7.4.2. Análisis de sensibilidad**

El enfoque del análisis de sensibilidad fue tomar como caso base valores similares a los que se encontrarían o deberían ser aplicados en la industria y de igual manera, evaluar el comportamiento de cada variable frente a un nuevo valor real para un caso industrial. En este sentido, un BWi de 15 [kWh/t] es típico de un depósito de cobre y un tiempo de molienda de 8 minutos, de acuerdo a los resultados obtenidos, permite alcanzar una granulometría adecuada para un posterior proceso de flotación (un  $P_{80}$  de alrededor de 180 [ $\mu\text{m}$ ]) utilizando un mineral de tales características de dureza.

Según lo mostrado en la sección 6.7, la variable más influyente en el consumo de medios de molienda es el contenido de minerales sulfurados, ya que un aumento de 10% en el contenido de sulfuros (30% de sulfuros en masa), es capaz de aumentar en un 63% el consumo de acero, y una disminución en un 10% del contenido másico (10% de sulfuros en masa), logra disminuir en casi un 3000% el desgaste de los medios (el consumo disminuye 30 veces).

Lo anterior no es únicamente un efecto del consumo corrosivo, pues como bien ya fue considerado, para valores de dureza relativamente altos (como lo es el BWi considerado), existe una amplia influencia del consumo físico en forma de sinergia con los mecanismos de corrosión. En efecto, se puede apreciar que la dureza también tiene un rol importante, porque al disminuir la dureza en 2 [kWh/t] (alcanzado un valor neto de 13 [kWh/t]), el consumo de acero disminuye casi 5 veces respecto del caso base.

En forma general, es posible apreciar que los principales efectos sobre el consumo de medios de molienda se relacionan con disminuciones del desgaste. En este sentido, disminuir el contenido de minerales sulfurados obtiene la mayor influencia, seguido de bajar el tiempo de molienda y finalmente de bajar la dureza del mineral. No obstante, los 3 mecanismos de descenso mencionados anteriormente son prácticamente inadmisibles dentro de una planta de procesamiento de minerales.

El tiempo de molienda es ajustado de tal forma de tener una granulometría adecuada, por lo que no es posible realizar una molienda más corta sin cumplir el requisito granulométrico. Por su parte, la dureza y el contenido de sulfuros son características intrínsecas del mineral, dominadas por los minerales de ganga y sulfuros, respectivamente. Como práctica operacional, podría ser útil realizar mezcla de minerales, pero dados los grandes volúmenes procesados, se podría volver algo tedioso, costoso y difícil de sostener en el tiempo.

Por otra parte, es importante apreciar que el pH no tiene un gran efecto en el consumo de medios de molienda, en comparación a las demás variables, pero como práctica operacional podría ser relevante su manejo para poder disminuir el desgaste dado que es

mucho más sencillo operar la molienda a un pH distinto, que realizar variaciones en las otras variables abordadas en el modelamiento geometalúrgico.

### **7.4.3. Aplicabilidad de resultados**

Con respecto a la aplicabilidad de resultados, es importante notar que el modelo propuesto proviene de la evaluación de ciertos casos específicos, por lo que eventualmente podría presentar problemas ante la evaluación en casos muy dispares a los evaluados. No obstante, dichos casos son los más típicos dentro del contexto minero, ya que en gran parte de los proyectos en donde se utiliza el procesamiento de minerales (molienda – flotación) como vía de tratamiento, los minerales son duros y de leyes bajas (Mineral A) o duros y de leyes medias (Mineral C). En caso muy específicos es posible encontrar minerales blandos y de leyes relativamente altas (Mineral B), pero no es el caso normal, al menos dentro de la industria chilena.

El aporte del modelo propuesto es sin duda de suma importancia frente a las condiciones actuales de la industria minera, en donde los proyectos están convergiendo cada vez más a la vía del procesamiento de minerales por el envejecimiento y profundización de los actuales depósitos. En este sentido, un modelo geometalúrgico podría ser aplicado con fines predictivos y de control del fenómeno, permitiendo tomar medidas que puedan ayudar a controlar el consumo de acero o anticiparse ante posibles variaciones promovidas por el mineral alimentado a la planta. Esto también sería de utilidad para eventuales evaluaciones económicas, ya que se podría refinar la cantidad de insumos utilizados.

Además, tomando como consideración los resultados obtenidos en distintos estudios (sección 3.1.3.4), el hierro desprendido desde los medios de molienda se correlaciona directamente con el descenso del potencial de pulpa y del oxígeno disuelto, alterando la correcta operación de la flotación (generación de superficies hidrofílicas y problemas en la adsorción de los colectores). Por lo tanto, predecir cuánto será el consumo de medios de molienda se podría traducir en cómo será el comportamiento del mineral en flotación, sobre todo para minerales con alto contenido de minerales sulfurados.

Lo anterior también permitiría aplicar el modelo en forma preventiva, pero con un enfoque indirecto, puesto que se estarían evaluando condiciones no validadas aún en forma experimental para este modelo en particular, pero que sí han sido probadas por otros autores.

Como un aspecto a considerar previo a la aplicación en condiciones industriales, se debe evaluar la posibilidad de obtener parámetros de escalamiento, puesto que la condición de laboratorio podría considerarse ideal. Además, las diferencias entre molienda de barras y molienda de bolas debe ser considerada, pues las bolas tienen mayor área superficial expuesta, por lo que es esperable que el consumo sea diferente al de las barras.

A modo de resumen, la Tabla 7.3 muestra cuáles son las ventajas de la aplicación del modelo geometalúrgico de consumo de medios de molienda. Cabe destacar que su aplicación puede ser tanto preventiva, previo al ingreso a la molienda, utilizando para ello la información conocida para el mineral de alimentación, como correctiva, analizando

cómo es el desgaste real (medido a partir del consumo de insumos) respecto del desgaste estimado.

**Tabla 7.3. Ventajas y desventajas del modelo geometalúrgico propuesto.**

Ventajas	Desventajas
Se conocen situaciones de alto consumo de acero	El modelo podría sobrestimar o subestimar ante situaciones distintas a las evaluadas
Se pueden generar variaciones en las condiciones de operación para disminuir el consumo de acero	El modelo requiere un escalamiento a nivel industrial
Se podría conocer el desempeño de la flotación	Se requiere que la información mineralógica sea fidedigna y confiable
Se utiliza información manejada en la planta	El modelo requiere ser validado para predecir el comportamiento en flotación
No se requiere la adquisición de información adicional a la típica manejada en planta	El modelo sólo entrega información del desempeño de la operación y no del cambio requerido para revertir tendencias
Entrega información que permite estimar los costos de insumos	El modelo no entrega información diferenciada entre el consumo físico y químico de medios de molienda

#### **7.4.4. Oportunidades de mejora**

Las desventajas o limitantes identificadas en la sección anterior dan cuenta de que existen oportunidades de mejora para el trabajo realizado, siendo importante evaluarlas y generar los resultados que permitan corregir la actual propuesta.

Una primera oportunidad de mejora nace a partir de la indiscutible relación que la química de pulpa tiene con el consumo de acero y el posterior efecto en flotación, pues sería útil validar la relación entre el consumo de acero a partir del modelo propuesto y la variación de las condiciones químicas de la pulpa de molienda, de tal forma de poder tener una aproximación clara de la relación de ambas propiedades y así poder evaluar la aplicabilidad del modelo del consumo de acero como un predictor indirecto del desempeño de la flotación. Lo anterior podría ser hecho a partir de pruebas de molienda acopladas con pruebas de flotación, en donde el potencial químico de pulpa y el oxígeno disuelto sean controlados continuamente.

Por otra parte, y tal como fue discutido en diversas secciones de este capítulo, la textura mineral tiene un efecto marcado cuando el mineral alimentado es relativamente grueso, ya que tiende a aumentar el consumo de medios de molienda en cortos tiempos de conminución. Por ende, sería correcto complementar el estudio de dureza con un análisis textural, a modo de verificar la influencia de esta propiedad en la dureza y en el consumo físico de acero.

Al respecto, también sería relevante estudiar por separado el consumo físico y químico de los medios de molienda, pues tal como fue abordado, existe una sinergia entre ambos mecanismos que resulta en un desgaste más agresivo que los dos mecanismos por



separado. Existen diversas metodologías para evaluar la corrosión por separado, pero la gran dificultad se encuentra en los demandantes montajes experimentales y modificación de equipos que ellos requieren. Al respecto, se propone realizar pruebas de corrosión de contacto simple, utilizando pulpas minerales específicas y medir la pérdida de masa desde el medio de molienda como un resultado de la corrosión a cierto tiempo y granulometría. En este caso se debe tener en consideración la geometría del medio de molienda a utilizar, pues en todo proceso electroquímicos, como la cementación y la corrosión, es sumamente importante el área total expuesta a la reacción redox.

Otro aspecto importante es encontrar parámetros de escalamiento que permitan replicar el desempeño del modelo a nivel industrial. Para esto, se deben tener mediciones industriales y verificar si el modelo aplica y/o bajo qué condiciones lo hace. Junto con esto, se hace relevante validar de forma experimental utilizando otras fuentes minerales, idealmente que presenten durezas medias, pues estos casos no fueron abordados y podrían obtenerse resultados que complementen el modelo propuesto.

De acuerdo a los resultados obtenidos, también sería interesante encontrar la manera de aplicar el equipo portátil de fluorescencia de rayos X para medir la pérdida de hierro desde los medios de molienda, de tal forma de poder correlacionar sus mediciones con el consumo de acero medido. Lo anterior se justifica en las grandes posibilidades que tiene este equipo para ser aplicado en terreno, pudiendo reemplazar otras técnicas y entregar información útil para describir un fenómeno.

Un aspecto interesante de analizar es el comportamiento de distintas aleaciones ya que el mercado futuro podría incorporar el uso de nuevas aleaciones con elevados contenidos de cromo, níquel y otros elementos que promuevan alzas en la resistencia y disminuciones en la reactividad.

Finalmente, una de las dificultades que hubo dentro del proceso de cuantificación mineralógica fue la imposibilidad de reconocer los minerales sulfurados con una herramienta estandarizada, quedando esto subordinado a la expertise en el reconocimiento de minerales desde muestras de mano. Ante esto, y tal como ha sido declarado en diversos estudios, el siguiente desafío en la caracterización hiperespectral es evaluar la viabilidad de detectar minerales sulfurados previo a la cuantificación mineralógica. Habiendo superado esta barrera, aplicaciones futuras serían la lectura hiperespectral en línea para complementar el uso del modelo a nivel industrial.

## **7.5. Fuentes de error**

En la presente investigación, las principales fuentes de error provienen de los experimentos realizados. Al respecto, se puede mencionar que el Test de Bond utilizado para obtener el Bond Work index tiene un error asociado a la masa manejada en cada uno de los ciclos. Esto podría repercutir directamente en la dureza obtenida.

Así mismo, el proceso de cuantificación mineralógica presenta errores tanto en el Refinamiento de Rietveld como en la selección de las fases minerales. Esto es casi absolutamente resuelto cuando se usa información referencial de alta confianza, como es la que se obtiene desde la caracterización hiperespectral, debido a que los peaks en los

difractograma son fácilmente ajustados al usar la información mineralógica espectral y se logran muy bajos errores de refinamiento bajo estas condiciones.

El proceso de molienda puede mostrar ciertos errores en el manejo de las masas de mineral debido a que operar el molino de laboratorio presenta ciertas dificultades. Así mismo, se debe controlar muy bien el pH de la solución a utilizar, dado que el volumen de la solución a utilizar es relativamente bajo y debe ser aprovechado por completo. Por otra parte, el no contar con una balanza de mayor precisión no da la posibilidad de medir la pérdida de masa de los medios de molienda con mayor detalle.

Finalmente, al momento de limpiar las barras se debe ser sumamente cuidadoso, de tal forma de no perder mineral que afecte posteriormente la caracterización granulométrica y de tener correctas lecturas de la pérdida de acero a partir del proceso de molienda.

Sin embargo, se debe destacar que las técnicas de caracterización utilizadas presentan un buen desempeño y bajos grados de error. El funcionamiento del Hylogger3™ en la caracterización hiperespectral es validado con un proceso de QA/QC, mientras que el equipo portátil de fluorescencia de rayos X permite obtener límites de cuantificación para las mediciones realizadas. Esto avala su potencial aplicación a escala industrial.

## 8. Conclusiones

Los resultados experimentales muestran que el aumento del pH permite disminuir el consumo de acero, pudiendo utilizarse como una medida preventiva y que puede resultar de gran utilidad frente al complejo escenario de suministro de medios de molienda que podría darse en el contexto nacional.

El consumo de acero varía en forma directa con el tiempo de molienda, principalmente porque el efecto químico y la sinergia entre mecanismos de consumo son más notorios a grandes tiempos de conminución.

En base a los resultados se pudo establecer una fuerte correlación entre el consumo de acero y el contenido de minerales sulfurados, los cuales promueven la corrosión de los medios de molienda y permiten generar una sinergia con el mecanismo de consumo físico (abrasión e impacto). Esto es de gran relevancia en términos operativos porque se puede relacionar directamente el consumo de acero mediante corrosión con el desempeño de una pulpa mineral en flotación, resultando interesante la predicción indirecta que se puede realizar con el modelo geometalúrgico.

El mecanismo de consumo físico depende principalmente de la dureza de los minerales, y para muestras con alta dureza, pierde fuerza tras alcanzarse una granulometría tal que la viscosidad de la pulpa aumente a tal punto que sea difícil desprender la mezcla (agua y mineral) de los medios de molienda, generándose una capa protectora conformada por los minerales finamente molidos y que impide que el consumo físico del acero sea relevante. La mineralogía juega un rol relevante pues la capa protectora anteriormente señalada podría sólo ser útil en presencia de filosilicatos u otros tipos de minerales que produzcan modificaciones en las propiedades reológicas de la pulpa.

Se concluye que la dureza depende principalmente de los tipos de minerales presentes en esta. En particular, el BWi se puede considerar un buen resumen de la composición mineralógica de ganga silicatada de alta dureza. Sin embargo, para distribuciones granulométricas características de tamaños gruesos, la disposición de los minerales y el tamaño de los granos podría ser relevante, requiriéndose un estudio de texturas geológicas en forma de complemento.

En base a los resultados experimentales, se propone un modelo geometalúrgico para el consumo de medios de molienda basado en el BWi, tiempo de molienda, pH de pulpa y contenido porcentual másico de minerales sulfurados (Ecuación 8.1), el cual fue validado a partir de criterios estadísticos (validación cruzada, criterios de información Bayesino y de Akaike, coeficiente de determinación y test de Student) y de pruebas experimentales, alcanzado un muy buen grado de ajuste para las condiciones evaluadas.

El modelo puede ser utilizado con fines predictivos como de control, haciéndose necesarios parámetros de escalamiento para validar su uso a nivel industrial. Además, dadas las condiciones en las que fue obtenido, se podría requerir un complemento con casos no estudiados. No obstante, los casos abordados durante la investigación corresponden a los más típicos dentro del contexto minero nacional, siendo válida la aplicación del modelo de consumo.

$$\text{Cons. acero [g/t]} = -5220.55 \cdot t + 1.56 \cdot \text{pH}^2 + 28.45 \cdot \text{BWi}^2 + 18.14 \cdot \text{wt\%Sulf}^2 + 285.78 \cdot \text{BWi} \cdot t - 52.23 \cdot \text{BWi} \cdot \text{wt\%Sulf} + 104.80 \cdot t \cdot \text{wt\%Sulf} - 13.92 \cdot \text{pH} \cdot \text{wt\%Sulf}$$

**Ecuación 8.1. Modelo polinomial de grado dos para el consumo de acero.**

En términos mineralógicos, las combinaciones de minerales sulfurados y su alta presencia se tornan más relevante que la presencia de ciertos sulfuros de alto potencial estándar, pues en el primer caso, se obtuvieron mayores consumos de acero. Además, contenidos medios de minerales sulfurados (más de 8% en peso) junto a grandes cantidades de minerales que influyen en la dureza (tectosilicatos y filosilicatos), generan un efecto sinérgico en el consumo de acero, haciéndose mucho más notable en grandes tiempos de molienda.

Es importante notar que, para un yacimiento típico chileno, en términos del consumo de acero, la influencia de la alta presencia de minerales duros podría verse grandemente potenciada ante pequeños aumentos del contenido de sulfuros, el cual resultó ser el parámetro más influyente en el fenómeno estudiado. En particular, para un mineral duro (típico de un depósito tipo pórfido chileno), con un 10% más de sulfuros, es posible aumentar el consumo de acero en 0.6 veces, mientras que al disminuir un 10% el contenido de estas especies, el consumo podría disminuir hasta 28 veces, principalmente por un fuerte descenso en el efecto sinérgico entre mecanismos de consumo.

Respecto de las técnicas de caracterización utilizadas, se pudo comprobar que la sinergia que existe entre nuevas técnicas de caracterización avanzada (fluorescencia de rayos X portátil y caracterización hiperespectral) con técnicas tradicionales y validadas (difracción de rayos X cuantitativa) es alta y el protocolo de caracterización fue acertado, pues permitió obtener la información suficiente para la formulación de modelos matemáticos predictivos para el consumo de medios de molienda.

## **9. Recomendaciones para investigaciones futuras**

A continuación, se detallan algunos aspectos que no fueron abordados en la presente investigación y que es relevante estudiar posteriormente para complementar el trabajo actual:

- Evaluar la aplicabilidad del modelo propuesto para molienda de bolas.
- Estudiar la relación que existe entre el modelo geometalúrgico propuesto y el desempeño en flotación, a partir de mediciones del oxígeno disuelto y del potencial químico de pulpa.
- Analizar por separado el consumo erosivo y corrosivo de los medios de molienda, aislando la contribución que cada uno realiza al consumo total de medios acero.
- Obtener parámetros de escalamiento para el modelo geometalúrgico propuesto, de tal forma de poder aplicarlo a nivel industrial.
- Complementar el estudio mineralógico con el análisis de texturas geológicas, para así clarificar la relación que existe entre la dureza, la granulometría de alimentación y el consumo de medios de molienda.
- Validar el modelo geometalúrgico propuesto para condiciones mineralógicas distintas a las utilizadas (dureza media) y complementarlo en caso de ser requerido.
- Evaluar la aplicabilidad del modelo y posibles correcciones en moliendas utilizando medios de molienda compuestos por aleaciones distintas a las evaluadas.

## 10. Bibliografía

- Acuña, J., Domínguez, A. & Toro, E., 2012. A contrast study on classic statistical methods and metaheuristic techniques in statistical modeling. *Scientia et Technica*, 17(50), pp. 68-77.
- Aldrich, C., 2013. Consumption of steel grinding media in mills - A review. *Minerals Engineering*, Volumen 49, pp. 77-91.
- Azizi, A., Shafaei, S. Z., Noaparast, M. & Karamoozian, M., 2013. The effect of pH, solid content, water chemistry and ore mineralogy on the galvanic interactions between chalcopyrite and pyrite and steel balls. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 7(4), pp. 464-471.
- Azizi, A., Shafaei, Z., Noaparast, M. & Karamoozian, M., 2013. Modeling and optimizing the corrosive wear of steel balls in ball grinding mill. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, 10(4), pp. 58-71.
- Beckhoff, B. y otros, 2006. *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. s.l.:Springer Science + Business Media.
- Bishop, J., Lane, M., Dyar, M. & Brown, A., 2008. Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite-serpentines, chlorites and micas. *Clay Minerals*, 43(1), pp. 35-54.
- Bond, F., 1952. The third theory of comminution. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Volumen 193, pp. 484-494.
- Bozdogan, H., 1987. Model selection and Akaike's information criterion (AIC): The general theory and its analytical extensions. *Psychometrika*, 52(3), pp. 345-379.
- Brantley, S., Kubicki, J. & White, A., 2008. *Kinetics of Water - Rock Interaction*. s.l.:Springer Science+Business Media.
- Bruckard, W., Sparrow, G. & Woodcock, J., 2011. A review of the effects of the grinding environment on the flotation of copper sulphides. *International Journal of Mineral Processing*, Volumen 100, pp. 1-13.
- Bulatovic, S., 2007. *Handbook of flotation reagents. Chemistry, theory and practice: Flotation of sulfide ores*. s.l.:Elsevier Science & Technology Books.
- Bulatovic, S., Wyslouzil, D. & Kant, C., 1999. *Effect of clay slimes on copper, molybdenum flotation from porphyry ores*. s.l., s.n.
- Cáceres, L., Vargas, T. & Herrera, L., 2009. Influence of pitting and iron oxide formation during corrosion of carbon steel in unbuffered NaCl solutions. *Corrosion Science*, Volumen 51, pp. 971-978.

Carroll, D. & Starkey, H., 1971. Reactivity of clay minerals with acids and alkalies. *Clays and Clay Minerals*, Volumen 19, pp. 321-333.

Chandrasekaran, T. & Natarajan, K., 1993. Effect of microstructure and hardness on the grinding abrasive wear resistance of a ball bearing steel. *Wear*, 161(1-2), pp. 105-109.

Chang, R. & College, W., 2002. *Química*. Séptima ed. s.l.:McGraw - Hill.

Chen, G., Tao, D. & Parekh, B., 2006. A laboratory study of high chromium alloy wear in phosphate grinding mill. *International Journal of Mineral Processing*, Volumen 80, pp. 35-42.

Cheng, X., Iwasaki, I. & Smith K, 1993. *Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt. Fundamental Aspects*. s.l.:The Minerals, Metals & Materials Society.

Comisión Chile del Cobre, 2016. *Consumo de agua en la minería del cobre al 2015*, Santiago, Chile: Ministerio de Minería, Gobierno de Chile.

Comisión Chilena del Cobre, 2015. *Análisis del mercado de insumos críticos en la minería del cobre*, s.l.: Ministerio de Minería, Gobierno de Chile.

Comisión Chilena del Cobre, 2016. *Informe de actualización del consumo energético de la minería del cobre al año 2015*, s.l.: s.n.

CSIRO, 2017. *The Spectral Geologist*. [En línea] Available at: <https://research.csiro.au/thespectralgeologist/> [Último acceso: 25 Mayo 2017].

Cucurella, J. y otros, 2006. *Nuevos antecedentes mineralógicos y geoquímicos de la mina sulfurada del distrito Talcuna, Coquimbo, Chile*. Antofagasta, s.n., pp. 227-230.

Davis, J., 2000. *Corrosion: Understanding the Basics*. s.l.:ASM International: The Materials Information Society.

Exploration., O. O. R. &, s.f. *OREAS catalogue*. [En línea] Available at: <http://www.ore.com.au/export-catalogue.php> [Último acceso: 28 Abril 2017].

Finch, J. & Labonte, G., 1989. Verification of electrodes for pulp potential measurements. *Minerals Engineering*, 2(4), pp. 557-564.

Fuerstenau, M., Chander, S. & Woods, R., 2007. *Sulphide mineral flotation. In: Fuerstenau, M.C., Jameson, G., R-H, Yoon (Eds.) Froth Flotation. A century of Innovation*. s.l.:Society for Mining, Metallurgy and Exploration..

Gazley, M. & Fisher, L., 2014. *A review of the reliability and validity of portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF) data*. s.l., The AusIMM Guide to Good Practice, pp. 69-82.

- Göktepe, F., 2002. Effect of pH on pulp potential and sulphide mineral flotation. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, Volumen 26, pp. 309-318.
- Goncalves, K., Andrade, V. & Peres, A., 2003. The effect of grinding conditions on the flotation of a sulphide copper ore. *Minerals Engineering*, Volumen 16, pp. 1213-1216.
- Greet, C., 2008. *The significance of grinding environment on the flotation of UG2 ores*. s.l., The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, pp. 29-36.
- Greet, C., Small, G., Steinier, P. & Grano, S., 2004. The Magotteaux Mill: investigating the effect of grinding media on pulp chemistry and flotation performance. *Minerals Engineering*, Volumen 17, pp. 891-896.
- Greet, C., Steinier, P., Grano, S. & Glatthaar, J., 2004. *Oxygen demand - Measuring pulp reactivity*. Ottawa, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, pp. 320-334.
- Gu, G.-h., Dai, J.-p., Wang, H. & Qiu, G.-z., 2004. Galvanic coupling and its effect on origin potential flotation system of sulfide minerals. *Journal of the Central South University of Technology*, 11(3).
- Gupta, A. & Yan, D., 2006. *Mineral Processing Design and Operation: An introduction*. Primera ed. s.l.:Elsevier Science.
- Hecker, C., van der Meijde, M. & van der Meer, F., 2010. Thermal infrared spectroscopy on feldspar - Successes, limitations and their implications for remote sensing. *Earth-Science Reviews*, Volumen 103, pp. 60-70.
- Hedenquist, J. & Richards, J., 1998. The influence of geochemical techniques on the development of genetic models for porphyry copper deposits. *Reviews in Economic Geology*, Volumen 10, pp. 235-256.
- Huang, G. & Grano, S., 2006. Galvanic interaction between grinding media and arsenopyrite and its effect on flotation Part I. Quantifying galvanic interaction during grinding. *International Journal of Mineral Processing*, Volumen 78, pp. 182-197.
- Huang, G., Grano, S. & Skinner, W., 2006. Galvanic interaction between grinding media and arsenopyrite and its effect on flotation: Part II. Effect of grinding on flotation. *International Journal of Mineral Processing*, Volumen 78, pp. 198-213.
- Hukki, R., 1961. Proposal for Solomonian settlement between the theories of Von Rittinger, Kick and Bond. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, pp. 403-408.
- Huntington, J. y otros, 2010. *HyLogging-Voluminous industrial-scale reflectance spectroscopy of the earth's Subsurface*. s.l., s.n., pp. 1-14.
- Hu, Y., Sun, W. & Wang, D., 2009. *Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals*. s.l.:Springer Science+Business Media.



- Iwasaki, I., 1985. Effects of percent solids and mill loading on ball wear in laboratory taconite grinding. *Minerals and Metallurgical Processing*, Volumen 2, pp. 185-192.
- Jameson, G., 2012. The effect of surface liberation and particle size on flotation rate constants. *Minerals Engineering*, Volumen 36, p. 132-137.
- JKTech Technology Transfer, 2015. *JKTech Laboratory Services: Bond Ball Mill Index Test (BRMWT)*, Indooroopilly, Brisbane: s.n.
- Jones, D., 1996. *Principles and Prevention of Corrosion*. Segunda ed. s.l.:Prentice Hall, Inc..
- Kabezya, K. & Motjotji, H., 2015. The effect of ball size diameter on milling performance. *Journal of Material Sciences & Engineering*, 4(1), pp. 149-151.
- Kass, R. & Raftery, A., 1995. Bayes factors. *Journal of the American Statistical Association*, 90(430), pp. 773-795.
- Kawatra, S. K., 2006. *Advances in Comminution*. s.l.:Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc..
- Kick, F., 1885. *Principle of proportional resistance and its application*. Leipzig: s.n.
- Knauss, K. & Wolery, T., 1989. Muscovite dissolution kinetics as a function of pH and time at 70 °C. *Geochimica at Cosmochimica Acta*, Volumen 53, pp. 1493-1501.
- Kocijan, A., Donik, C. & Jenko, M., 2007. Electrochemical and XPS studies of the passive film formed on stainless steels in borate buffer and chloride solutions. *Corrosion Science*, Volumen 49, pp. 2083-2098.
- Lagno, L., 2009. *Estudio diagnóstico geológico distrital: Distrito corrida del plomo*. [En línea]  
Available at:  
[http://www.enami.cl/images/stories/pdf/zonasurfinal/informe%20geolgico%20distrito%20corrida%20del%20plomo\\_pub.pdf](http://www.enami.cl/images/stories/pdf/zonasurfinal/informe%20geolgico%20distrito%20corrida%20del%20plomo_pub.pdf)  
[Último acceso: 5 mayo 2017].
- Leja, J. & Ramachandra, S., 2004. *Surface chemistry of froth flotation. Volume 1: Fundamentals*. s.l.:Springer Science + Business Media.
- Levay, G., Smart, R. & Skinner, W., 2001. The impact of water quality on flotation performance. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 101(2), pp. 69-75.
- Lin, I. & Metzmage, A., 1968. The influence of the environment on the comminution of quartz. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 241(12), pp. 412-418.
- Lowell, J. & Gilbert, J., 1970. Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphy ore deposits. *Economic Geology*, 65(1), pp. 373-407.

Lynch, A., 2015. *Comminution handbook*. Melbourne: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Ausimm.

Madsen, L. & Hill, R., 1990. QPDA-A User-friendly, interactive program for quantitative phase and crystal size/strain analysis of powder diffraction data. *Powder Diffraction*, Volumen 4, pp. 195-199.

Madsen, B., 1988. Measurement of erosion-corrosion synergism with a slurry wear test apparatus. *Wear*, Volumen 123, pp. 127-142.

Magdalinovic, N., Trumic, M., Trumic, M. & Andric, L., 2012. The optimal ball diameter in a mill. *Physicochemical Problemas of Mineral Processing*, 48(2), pp. 329-339.

Makinson, J., Lee, J., Magner, S. & Angelis, R., 2000. *X-Ray diffraction signature of defects in nanocrystalline materials*. Denver, International Centre for Diffraction Data, pp. 407-411.

Maksaev, V., 2004. Pórfidos cupríferos. En: s.l.:Universidad de Chile. Departamento de Geología..

Malmström, M. & Banwart, S., 1997. Biotite dissolution at 25 °C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(14), pp. 2779-2799.

Moema, J., Papo, M., Slabbert, G. & Zimba, J., 2009. *World Gold Conference*. s.l., The Southern African Institute of Mining and Metallurgy.

Myers, T. y otros, 2015. Quantitative reflectance spectra of solid powders as a function of particle size. *Applied Optics*, 54(15), pp. 4863-4875.

Natarajan, K. & Iwasaki, I., 1972. Eh/pH response of noble metal and sulphide mineral electrode. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, Volumen 252, pp. 437-439.

ORE: Ore Research & Exploration, 2017. *OREAS Catalogue*. [En línea] Available at: <http://www.ore.com.au/export-catalogue.php>

Peng, Y., Grano, S., Fornasiero, D. & Ralston, J., 2003. Control of grinding conditions in the flotation of chalcopyrite and its separation from pyrite. *International Journal of Minerals Processing*, Volumen 69, pp. 87-100.

Peng, Y., Grano, S., Fornasiero, D. & Ralston, J., 2003. Control of grinding conditions in the flotation of galena and its separation from pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 70(1-4), pp. 67-82.

Peres Massola, C., Pinto, A. & Albertin, E., 2016. A discussion on the measurement of grinding media wear. *Journal of Materials Research and Technology*, 5(3), pp. 282-288.

Pintaude, G., Tschiptschin, A., Tanaka, D. & Sinatora, A., 2001. The particle size effect on abrasive wear of high-chromium white cast iron mill balls. *Wear*, 250(1-12), pp. 66-70.

- Radziszewski, P., 2002. Exploring total media wear. *Minerals Engineering*, 15(12), pp. 1073-1087.
- Rahman, R., Ata, S. & Jameson, G., 2012. The effect of flotation variables on the recovery of different particle size fractions in the froth and the pulp. *International Journal of Mineral Processing*, Volumen 106, pp. 70-77.
- Rumball, J. & Richmond, G., 1996. Measurement of oxidation in a base metal flotation circuit by selective leaching with EDTA. *International Journal of Mineral Processing*, Volumen 48, pp. 1-20.
- Schwarz, G., 1978. Estimating the dimension of a model. *The Annals of Statistics*, 6(2), pp. 461-464.
- Sillitoe, R., 2010. Porphyry copper systems. *Economic Geology*, Volumen 105, pp. 3-41.
- Skewes, M. & Arevalo, A., 1997. "Andesitas de la Mina" El Teniente. s.l., s.n., pp. 1162-1164.
- Soong, R. & Farmer, V., 1978. The identification of sulfide minerals by infra-red spectroscopy. *Mineralogical Magazine*, 4(322), pp. 277-M20.
- Stahl, K., 2008. *Powder Diffraction and The Rietveld Method*. s.l.:Department of Chemistry, Technical University of Denmark.
- Suryanarayana, C. & Grant Norton, M., 1998. *X-Ray Diffraction: A Practical Approach*. s.l.:Springer Science + Business Media.
- Tangsathitkulchai, C., 2003. The effect of slurry rheology on fine grinding in a laboratory mill. *International Journal of Mineral Processing*, Volumen 69, pp. 29-47.
- Tarback, E. & Lutgens, F., 2008. *Ciencias de la Tierra: Una introducción a la geología física*. Octava ed. Madrid: Pearson Prentice Hall.
- Von Rittinger, P., 1867. *Lehrbuch der aufbereitungs kunde*. Berlin: s.n.
- Wan, J., Tokunaga, T., Larsen, J. & Serne, R., 2004. Geochemical evolution of highly alkaline and saline tank waste plumes during seepage through vadose zone sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(3), pp. 491-502.
- Watson, S., Friedersdorf, B., Madsen, B. & Cramer, S., 1995. Methods of measuring wear-corrosion synergism. *Wear*, Volumen 181, pp. 476-484.
- Wills, B. & Napier - Munn, T., 2006. *Wills' Mineral Processing Technology*. Séptima ed. Oxford: Elsevier Science & Technology Books.
- Woodcock, J. & Jones, M., 1970. Chemical Environment in Australian lead-zinc flotation plant pulps I: pH, redox potentials and oxygen concentration. *Proceedings of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy*, Volumen 235, pp. 45-60.

Xiang, H. & Yen, X., 1998. The effect of grinding media and environment on the surface properties and flotation behaviour of sulfide minerals. *International Journal of Mineral Processing*, Volumen 7, pp. 49-79.

Yelloji Rao, M. & Natarajan K, 1988. Electrochemical aspects of grinding media-mineral interaction on sulfide flotation. *Bulletin of Materials Science*, 10(5), pp. 411-422.

Yelloji Rao, M. & Natarajan, K., 1989. Effect of galvanic interaction between grinding media and minerals on sphalerite flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 27(1-2), pp. 95-109.

Yianatos, J., Bergh, L. & Aguilera, J., 2000. The effect of grinding on mill performance at division Salvador, Codelco-Chile. *Minerals Engineering*, 13(5), pp. 485-495.

Young, R., 1993. *The Rietveld Method*. s.l.:Oxford University Press.

## **Anexo A: Protocolos experimentales**

### **A.1. Protocolo de caracterización hiperespectral**

Para la caracterización hiperespectral se utiliza el Hylogger3™. En este caso, se analiza cada uno de los tipos de muestras en forma individual. Luego, la mineralogía presente en las mezclas de minerales se obtiene a partir de cálculos estequiométricos.

Para el análisis hiperespectral se sigue el siguiente protocolo:

- **Disposición del material**: Una submuestra del material es extraída para análisis hiperespectral. Debido a que en el material fragmentado se diluyen algunas especies minerales, se analizan muestras de mano pertenecientes al tipo de mineral.
- **Análisis**: Se realiza el análisis hiperespectral obteniéndose los espectros de reflectancia relevantes. Una vez analizado, el material es conservado. El espectrómetro tiene 8 [mm] de spot, realiza un muestreo cada 4 [mm] con una resolución espectral de 4 – 10 [nm] para los rangos VNIR y SWIR y 35 [nm] para el rango TIR.
- **Caracterización mineralógica**: La caracterización mineralógica a partir de los espectros obtenidos se lleva a cabo utilizando el software TSG, mediante su herramienta TSA.

### **A.2. QA/QC para caracterización hiperespectral.**

Los parámetros para validación de la medición hiperespectral se obtienen a partir de la generación un escalar de un rasgo diagnóstico y estable para cada región del espectro electromagnético, de tal forma de comprobar la calidad de los resultados. A continuación, se muestran los distintos parámetros para realizar el QA/QC:

#### **A.2.1. Transición entre las regiones VNIR y SWIR**

La transición entre las regiones VNIR y SWIR se encuentra cercana a los 1000 [nm] del espectro electromagnético. Los valores R1000 y R1200R son escalares que miden la reflectancia en los 1000 [nm] y los 1200 [nm], respectivamente. La razón entre ambos escalares se usa para verificar que no haya mayores diferencias entre los perfiles de reflectancia entre los rangos VNIR y SWIR, permitiendo dilucidar si hay errores operacionales o si hay materiales anómalos incluidos en las mediciones (como plástico o madera de los contenedores de muestras). Un espectro se considerará correcto bajo este parámetro si los datos quedan alineados en la diagonal del diagrama respectivo. Para corregir una mala medición los datos deben volver a ser enmascarados.

#### **A.2.2. QA/QC en rango SWIR**

Los escalares utilizados en este caso son el 2200D3pfit y el 2200W3pfit. El primero mide la profundidad de la absorción relativa de los 2200 [nm] usando un polinomio de tercer orden con la menor reflectancia. El segundo mide la longitud de onda donde se ubica el

mínimo de la reflectancia en torno a 2200 [nm], usando un polinomio de tercer orden con la menor reflectancia. El gráfico de ambos escalares permite observar una acumulación de puntos donde se ha detectado caolinita, cercano a los 2206 [nm]. Dado que el espectro de la caolinita es muy marcado, esto permite validar la información del rango SWIR.

### **A.2.3. QA/QC en rango TIR**

Para el QA/QC del rango TIR se utiliza la propiedad conocida como Quartz Restrahn Feature, asociada a un rango característico en los 8625 [nm], donde la señal del espectro del cuarzo es estable y permite rastrear cambios de longitud de onda e irregularidades del rango. Los escalares usados son el Quartz\_ai2 y el RSB\_W. El primero mide la profundidad relativa del rasgo de absorción del cuarzo cerca de los 8625 [nm]. El segundo mide la longitud de onda donde se ubica el mínimo de reflectancia en torno a los 8625 [nm]. Al igual que en el caso anterior, el gráfico de ambos escalares que permite validar la medición del rango TIR muestra una acumulación de puntos característicos del cuarzo en torno a los 8625 [nm].

### **A.2.4. QA/QC en rango VNIR**

Para este rango es recomendable realizar un ejercicio con tierras raras, pero dado que su presencia puede ser muy escasa se utiliza la presencia de oxi – hidróxidos de hierro. En este caso, se grafican dos escalares asociados a la hematita y a la goethita, en donde los rasgos espectrales están presentes muy cerca de los 900 [nm]. Los escalares graficados son el Ferric\_oxide\_abundance y el Hem/goe. El primero entrega la profundidad relativa del rasgo de absorción de oxi – hidróxidos de hierro (hematita, goethita, jarosita, limonitas) en torno a los 900 [nm], usando un polinomio de tercer orden con la menor reflectancia. El segundo entrega la longitud de onda en la cual se ubica el mínimo de la reflectancia cerca de los 900 [nm], usando un polinomio de cuarto orden. Similar a los casos anterior, el gráfico que valida el rango VNIR muestra una acumulación de puntos cerca de los 900 [nm].

## **A.3. Protocolo de difracción de rayos X**

Para la caracterización mediante difracción de rayos X se utiliza el equipo Rigaku Miniflex 600. Al igual que en la caracterización hiperespectral, el análisis se realiza sobre las muestras puras y los resultados son trabajados estequiométricamente para determinar la cantidad de cada mineral en una mezcla específica.

El protocolo de análisis es el siguiente:

- **Corte de la muestra:** A partir de una submuestra de 1 [kg] de material puro se realiza una serie de etapas de roleo y cuarteo hasta obtener una submuestra de 250 [g], aproximadamente.
- **Pulverización:** La submuestra de 250 [g] es pulverizada utilizando un pulverizador de bolas de laboratorio durante 10 minutos. También puede utilizarse un mortero y realizar una molienda manual.
- **Preparación de la muestra:** Se prepara un portamuestras para el difractómetro, limpiando cuidadosamente con alcohol cada uno de los materiales

a utilizar. Se coloca la cantidad de mineral requerido en el portamuestras y se comprime de tal forma de compactar el mineral molido.

- **Análisis:** El portamuestras con la muestra de mineral se introduce en el equipo y se realiza el análisis utilizando un rango de ángulos de 5 a 85 grados, con un paso de 0.2 grados y una velocidad de 2 grados por minuto.
- **Cuantificación mineralógica:** La cuantificación mineralógica se realiza utilizando el software PDXL.

#### A.4. Protocolo de fluorescencia de rayos X

La cuantificación elemental mediante fluorescencia de rayos X se realiza utilizando la pistola portable Olympus Delta Premium. El análisis tiene por finalidad, por un lado, validar los resultados de la caracterización mineralógica, mientras que, por otro, se busca analizar cómo varía el contenido de hierro en el mineral durante la cinética de molienda.

El protocolo de análisis es el siguiente:

- **Muestra a analizar:** La muestra a analizar para validación de resultados mineralógicos corresponde a la briqueta utilizada para caracterización hiperespectral. Por su parte, para el análisis de la variación de hierro, se corta una muestra de 200 [g] a partir del mineral molido.
- **Preparación de la muestra:** Se prepara un portamuestras con un Mylar® transparente para contener la muestra. La cantidad requerida del mineral pulverizado es depositada dentro del contenedor. Por su parte, la briqueta es analizada directamente.
- **Análisis:** El portamuestras se posiciona en la estación de medición del equipo y se realiza una medición en triplicado. Al mismo tiempo, se miden los estándares correspondientes a roca para realizar la corrección de los resultados.
- **Cuantificación elemental:** La cuantificación elemental se realiza obteniendo factores de corrección desde los estándares y aplicándolos sobre los valores medidos por el equipo.

#### A.5. Test de Bond

El Test de Bond permite obtener el Work Index de molienda de bolas, asociado al material analizado. Para ello, se utiliza la Ecuación A.1, donde  $W_i$  es el work index de molienda de bolas,  $P_1$  es la abertura de la malla de corte (150 [μm]),  $\overline{G_{bp}}$  es el promedio de los  $G_{bp}$  de los tres últimos ciclos,  $P_{80}$  es el tamaño bajo el cual es el 80% másico del producto y  $F_{80}$  es el tamaño bajo el cual está el 80% másico de la alimentación, ambos en [μm].

$$W_i \left[ \frac{\text{kWh}}{\text{tc}} \right] = \frac{44.5}{(P_1)^{0.23} \cdot (\overline{G_{bp}})^{0.82} \cdot \left( \frac{10}{\sqrt{P_{80}}} - \frac{10}{\sqrt{F_{80}}} \right)}$$

**Ecuación A.1. Work Index.**

- **Preparación del material:** El mineral debe encontrarse 100% - #6 según norma ASTM. Para ello, se usa el protocolo expuesto en la sección 4.2.2.
- **Análisis granulométrico de alimentación:** El análisis granulométrico se realiza con el objeto de conocer el  $F_{80}$  y el porcentaje de la masa que se encuentra bajo la malla de corte. Para este análisis se utiliza el protocolo detallado en la sección 4.2.2.
- **Hold up de mineral:** El hold up del Test de Bond se mide utilizando una probeta de 1000 [cm<sup>3</sup>], determinando la masa de mineral que ocupa un volumen aparente de 700 [cm<sup>3</sup>]. Para obtener el valor del hold up el proceso se realiza tres veces, y se considera el valor promedio de las mediciones obtenidas.
- **Molienda:** El molino se carga con el hold up determinado y éste se muele por 100 revoluciones.
- **Tamizaje:** El material molido se descarga, se tamiza en una malla #100 según norma ASTM y se determine el sobretamaño y bajo tamaño asociado.
- **Cálculo de material bajo tamaño por revolución (Gbp):** El Gbp se calcula dividiendo los gramos de material bajo tamaño producido por el número de revoluciones. Para ello, se debe restar el bajo tamaño que se encuentra presente en la alimentación previa etapa de molienda, según lo mostrado en la Ecuación A.2, en donde Gbp son los gramos netos producidos bajo la malla de corte por revolución,  $P_{(-MC)}$  es el producto bajo tamaño incluyendo pérdidas,  $A_{(-MC)}$  es la alimentación de molienda que se encuentra bajo la malla de corte y  $N_{Rev}$  es el número de revoluciones.

$$Gbp = \frac{P_{(-MC)} - A_{(-MC)}}{N_{Rev}}$$

Ecuación A.2. Cálculo del Gbp.

- **Carga del molino:** El molino se carga con el mineral sobre tamaño (+MC) y con una cantidad de material de alimentación fresca de modo de mantener el hold up de mineral constante.
- **Cálculo del número de revoluciones:** El test tiene como objetivo alcanzar una carga circulante de 250%, razón por la cual el número de revoluciones para el segundo ciclo y sucesivos, se determina de modo de producir un bajo tamaño igual a 1/3.5 de la carga total del molino. De esta manera, el número de revoluciones se calcula por medio de la Ecuación A.3, donde  $N_{R,i+1}$  es el número de revoluciones del ciclo  $i+1$ ,  $H$  es el hold up de material en [g],  $AF_{-MC}$  son los gramos de alimentación fresca que se encuentra bajo la malla de corte y  $Gbp_i$  es el Gbp del ciclo  $i$ .

$$N_{Rev,i+1} = \frac{H}{3.5 - AF_{(-MC)}} \cdot Gbp_i$$

Ecuación A.3. Cálculo del número de revoluciones.

- **Convergencia del Test de Bond:** Los ciclos de molienda y tamizado se efectúan hasta que el Gbp alcanza y/o revierte su tendencia de crecimiento y la carga circulante alcanza un valor cercano a 250%.



- **Análisis granulométrico del producto:** El análisis granulométrico del producto se realiza efectuando un compósito de los bajo tamaño de los últimos tres ciclos, de modo de obtener el P<sub>80</sub>.

## Anexo B: Complemento de resultados

### B.1. Caracterización mineralógica y elemental

#### B.1.1. Mineral A

##### B.1.1.1. Caracterización hiperespectral

La Ilustración B.1.1 muestra los gráficos obtenidos para el proceso de QA/QC para el Mineral A. Se puede apreciar el cumplimiento de lo postulado teóricamente, lo cual valida la medición realizada.

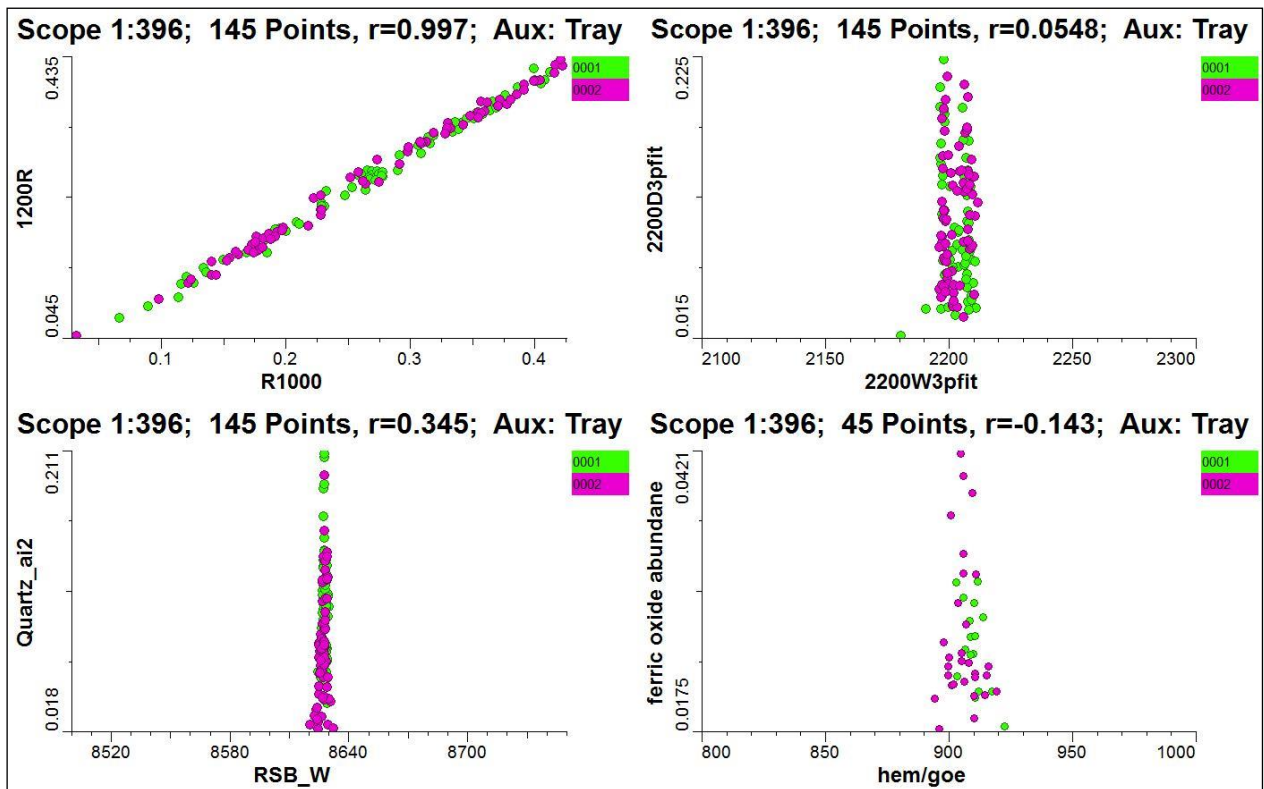
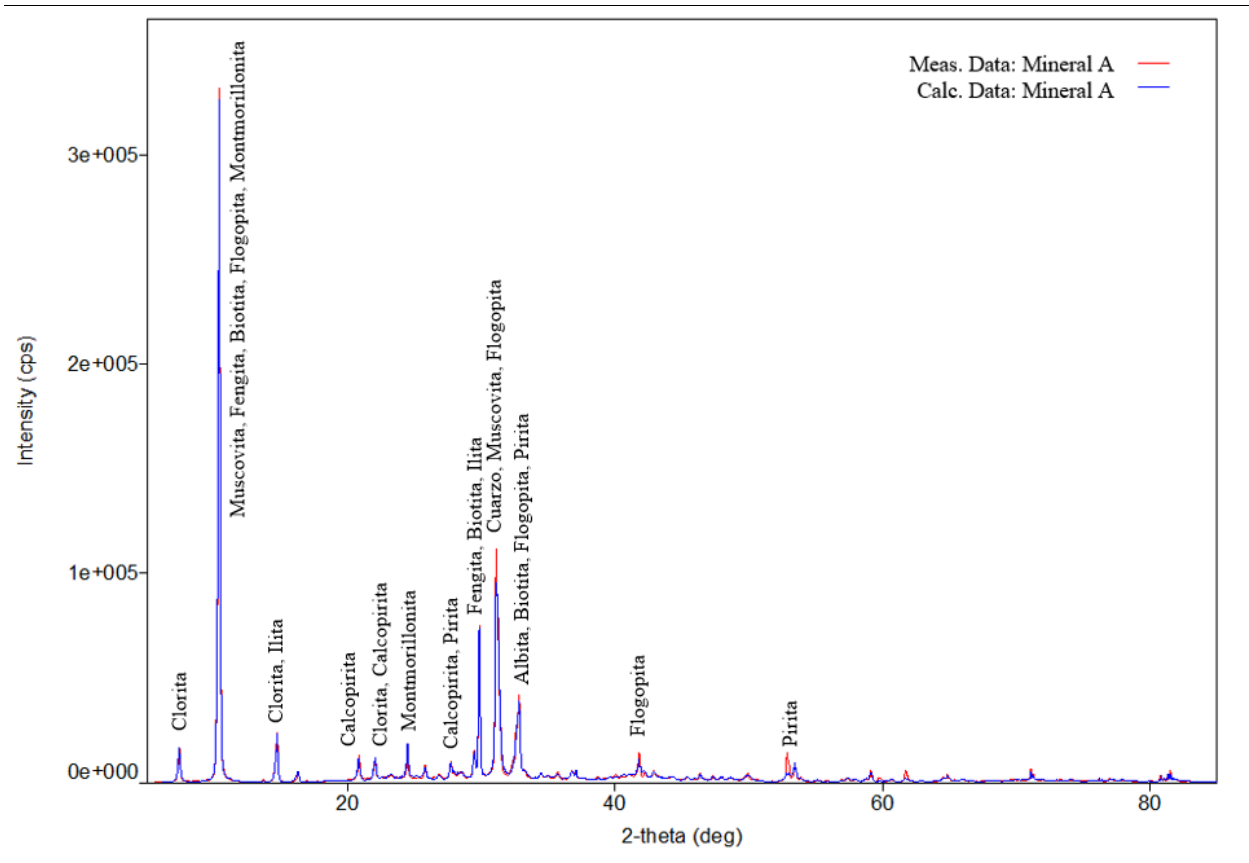


Ilustración B.1.1. QA/QC para la medición hiperespectral del Mineral A.

##### B.1.1.2. Difracción de rayos X

La Ilustración B.1.2 muestra el difractograma obtenido y el refinamiento realizado.



**Ilustración B.1.2. Difractograma y refinamiento Mineral A.**

## **B.1.2. Mineral B**

### **B.1.2.1. Caracterización hiperespectral**

La Ilustración B.1.3 muestra los gráficos obtenidos para el proceso de QA/QC para el Mineral B. Se puede apreciar el cumplimiento de lo postulado teóricamente, lo cual valida la medición realizada. Sin embargo, en este caso en particular, no se tiene una alta presencia de oxi – hidróxidos de hierro, lo cual explica la falta de mediciones cercanas a los 900 – 920 [nm].

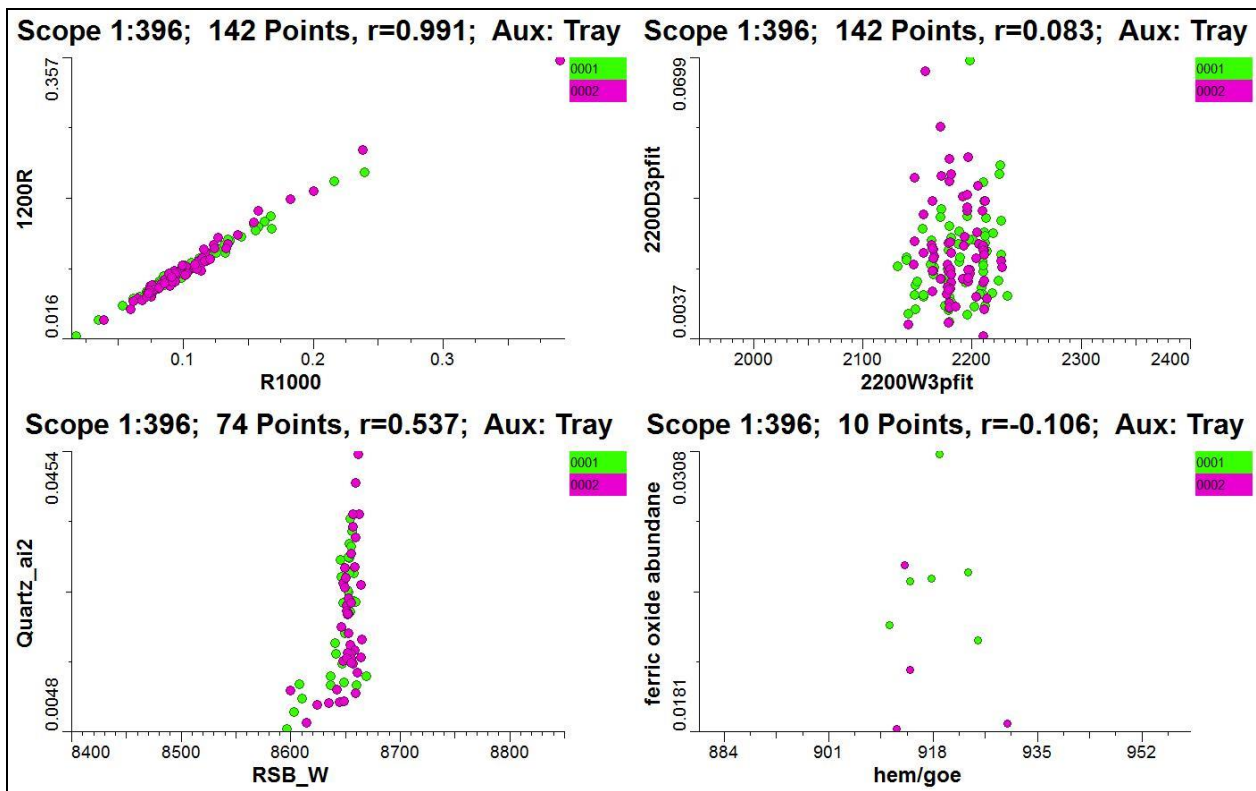
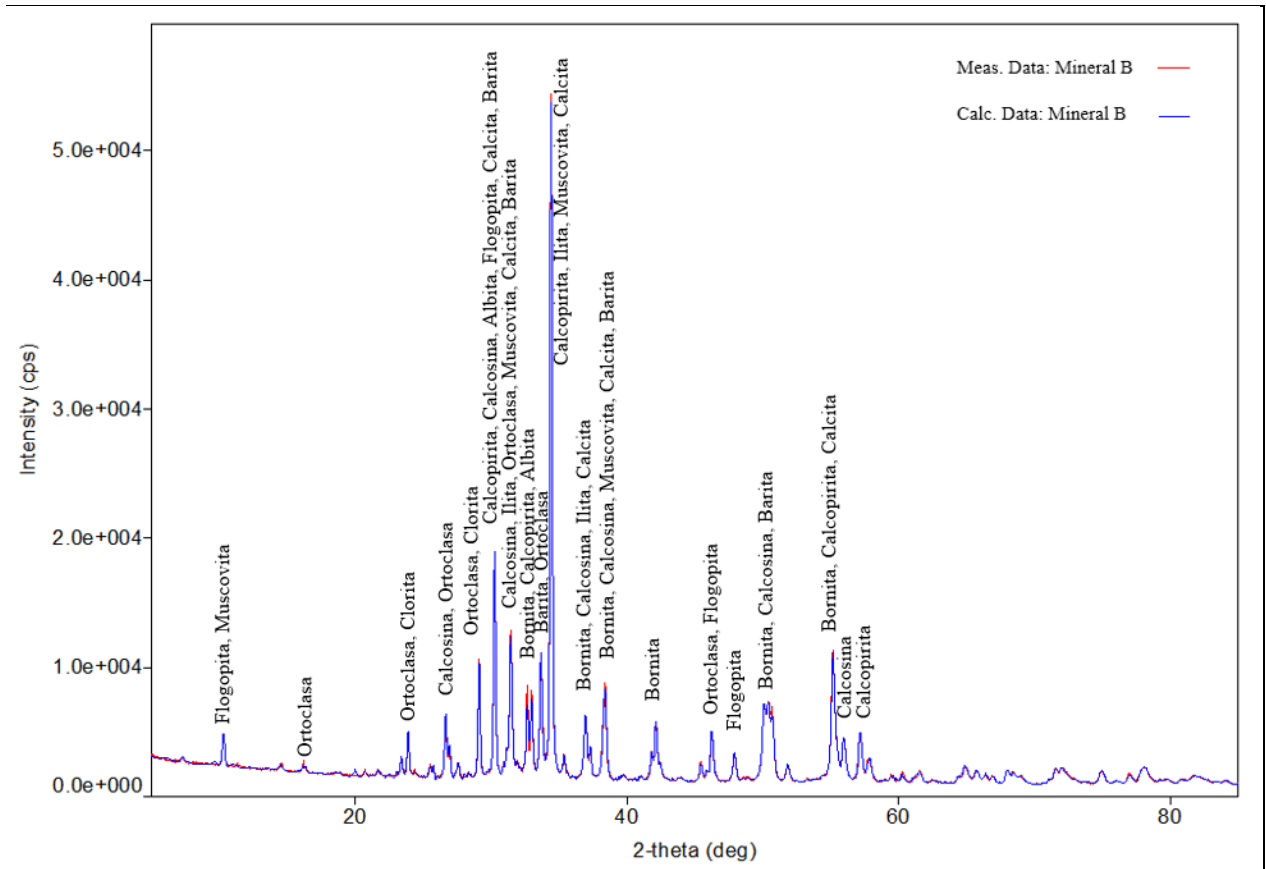


Ilustración B.1.3. QA/QC para la medición hiperespectral del Mineral B.

### B.1.2.2. Difracción de rayos X

La Ilustración B.1.4 muestra el difractograma del Mineral B y su correspondiente refinamiento y ajuste.



**Ilustración B.1.4. Difractograma y refinamiento Mineral B.**

### **B.1.3. Mineral C**

#### **B.1.3.1. Caracterización hiperespectral**

La Ilustración B.1.5 muestra los gráficos obtenidos para el proceso de QA/QC para el Mineral C. Al igual que con el Mineral A, se puede apreciar el cumplimiento de lo postulado teóricamente, lo cual valida la medición realizada, pero como en el Mineral B, la escasa presencia de oxi – hidróxidos de hierro explica la ausencia de mediciones cercanas a los 900 [nm].

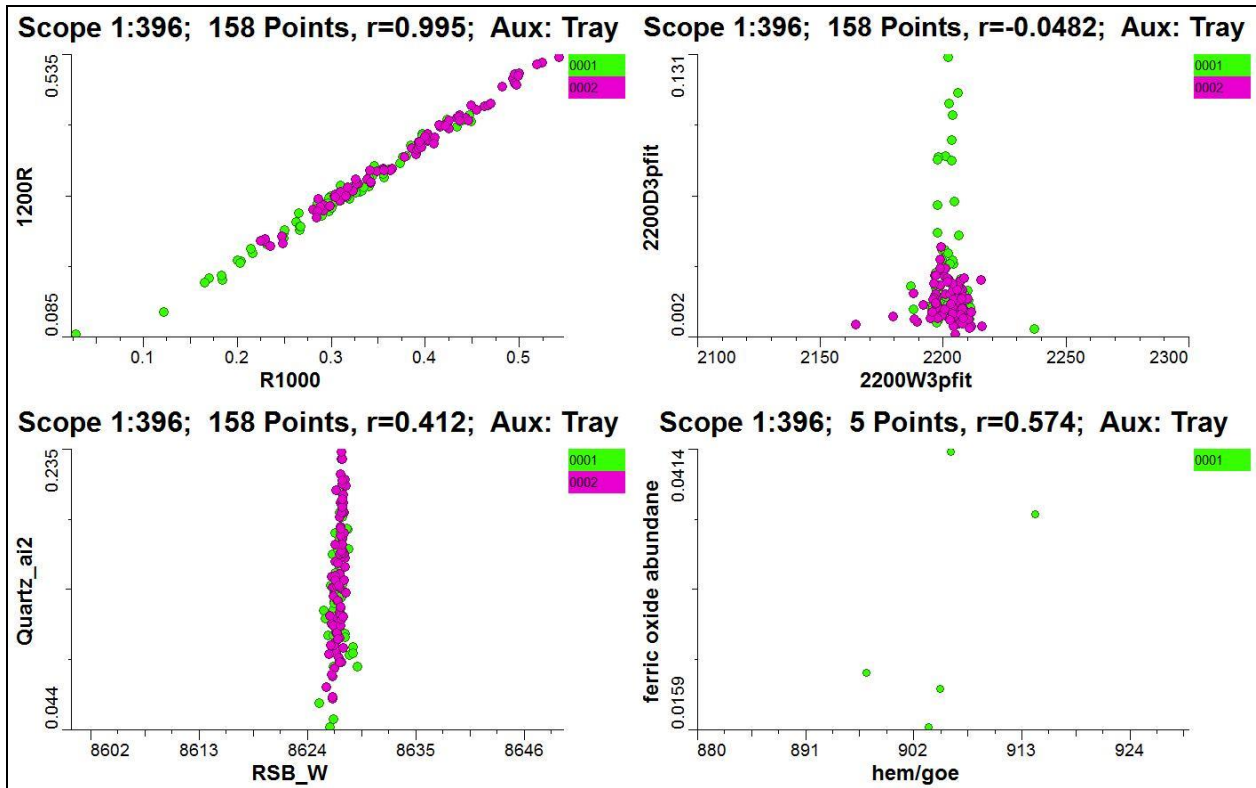


Ilustración B.1.5. QA/QC para la medición hiperespectral del Mineral C.

### B.1.3.2. Difracción de rayos X

La Ilustración B.1.6 muestra el difractograma del Mineral C y su correspondiente refinamiento y ajuste.

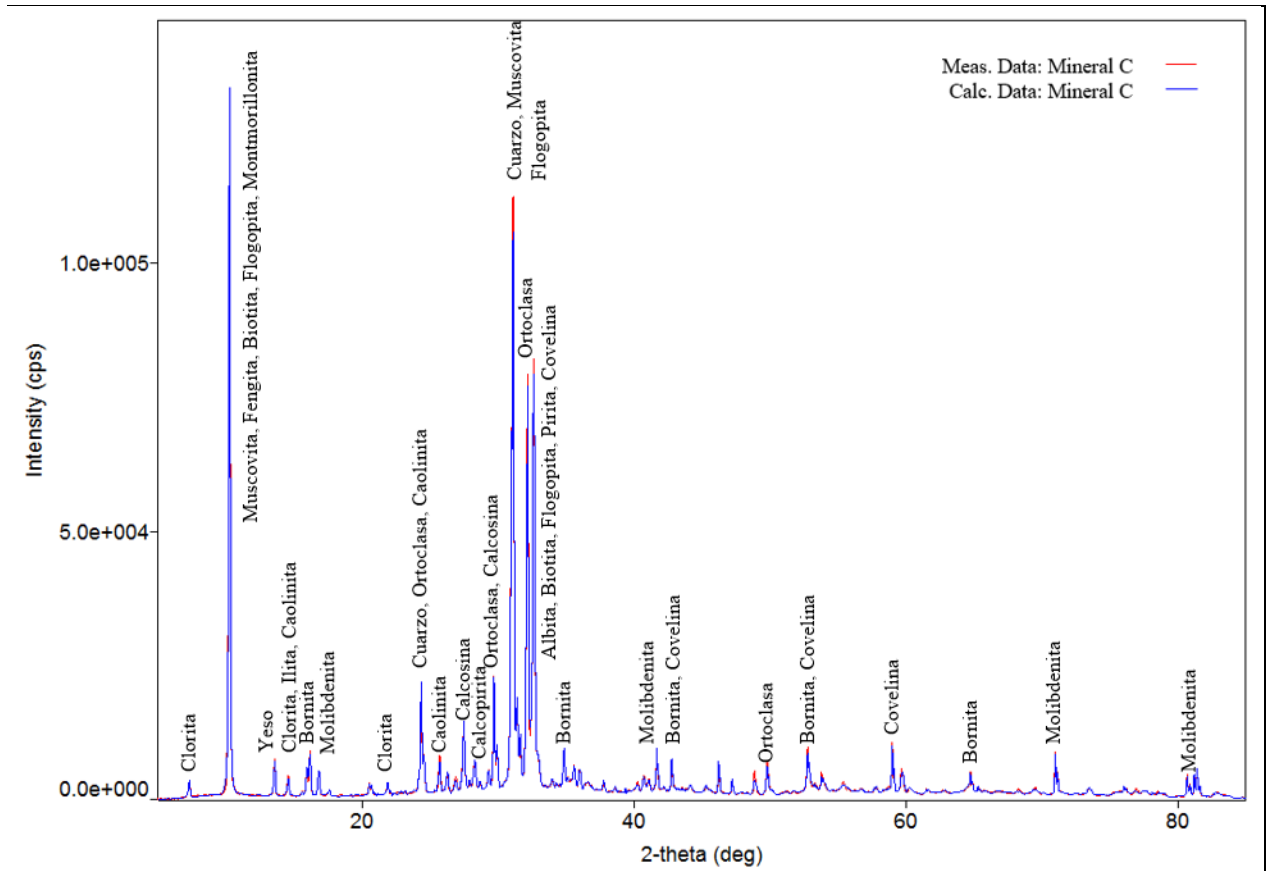


Ilustración B.1.6. Difractograma y refinamiento Mineral C.

## B.2. Análisis de dureza: Test de Bond

### B.2.1. Mineral A

La Tabla B.1 muestra el detalle de la distribución granulométrica de la alimentación al Test de Bond, mientras que la Tabla B.2 muestra las diferencias cuadráticas del ajuste del modelo de Gaudin – Schuhmann a dicha distribución granulométrica. Las Tabla B.3 y Tabla B.4 muestran lo respectivo al producto.

**Tabla B.1. Detalle distribución granulométrica alimentación Test de Bond Mineral A.**

ASTM #	Tamaño [ $\mu\text{m}$ ]	Masa mineral retenido [g]	Fracción retenida [%]	Fracción acumulada [%]
6	3350	-	-	100.00
8	2360	25.5	10.21	89.79
12	1700	26.9	10.77	79.01
16	1180	25.7	10.29	68.72
20	850	17.2	6.89	61.83
30	600	18	7.21	54.63
40	425	14.2	5.69	48.94
50	300	12.4	4.97	43.97
70	212	11.8	4.73	39.25
100	150	8.3	3.32	35.92
140	106	8.5	3.40	32.52
200	75	8.6	3.44	29.07
-200	-75	72.6	29.07	-

**Tabla B.2. Detalle ajuste Gaudin - Schuhmann alimentación Test de Bond Mineral A.**

Tamaño [ $\mu\text{m}$ ]	Fracción acumulada G -S [%]	Diferencia cuadrática
3350	-	-
2360	88.06	3.00
1700	78.94	0.01
1180	69.89	1.36
850	62.65	0.67
600	55.78	1.34
425	49.73	0.62
300	44.28	0.09
212	39.44	0.04
150	35.14	0.61
106	31.30	1.48
75	27.89	1.40
-75	-	-

**Tabla B.3. Detalle distribución granulométrica producto Test de Bond Mineral A.**

ASTM #	Tamaño [ $\mu\text{m}$ ]	Masa mineral retenido [g]	Fracción retenida [%]	Fracción acumulada [%]
100	150	-	-	100.00
140	106	56.9	18.32	81.68
200	75	38.6	12.43	69.25
270	53	32.6	10.50	58.76
325	45	13	4.19	54.57
400	38	17.1	5.51	49.07
-400	-38	152.4	49.07	-

**Tabla B.4. Detalle ajuste Gaudin - Schuhmann producto Test de Bond Mineral A.**

Tamaño [ $\mu\text{m}$ ]	Fracción acumulada G-S [%]	Diferencia cuadrática
150	-	-
106	81.83	0.02
75	69.20	0.00
53	58.49	0.07
45	54.04	0.29
38	49.79	0.52
-38	-	-

**B.2.2. Mineral B**

La Tabla B.5 muestra la distribución granulométrica de la alimentación al Test de Bond, mientras que la Tabla B.6 muestra las diferencias cuadráticas del ajuste de Gaudin – Schuhmann.

**Tabla B.5. Detalle distribución granulométrica alimentación Test de Bond Mineral B.**

ASTM #	Tamaño [ $\mu\text{m}$ ]	Masa mineral retenido [g]	Fracción retenida [%]	Fracción acumulada [%]
6	3350	-	-	100.00
8	2360	13.9	5.44	94.56
12	1700	17.4	6.81	87.75
16	1180	17.7	6.93	80.82
20	850	14.1	5.52	75.30
30	600	13	5.09	70.22
40	425	13.4	5.24	64.97
50	300	12.8	5.01	59.96
70	212	12.2	4.77	55.19
100	150	10.6	4.15	51.04
140	106	8.7	3.41	47.63
200	75	9.8	3.84	43.80
-200	-75	111.9	43.80	-



**Tabla B.6. Detalle ajuste Gaudin - Schuhmann alimentación Test de Bond Mineral B.**

Tamaño [ $\mu\text{m}$ ]	Fracción acumulada G-S [%]	Diferencia cuadrática
3350	-	-
2360	94.53	0.00
1700	87.90	0.02
1180	81.06	0.06
850	75.37	0.00
600	69.77	0.20
425	64.63	0.12
300	59.83	0.02
212	55.39	0.04
150	51.30	0.07
106	47.50	0.02
75	43.99	0.04
-75	-	-

Las Tabla B.7 y Tabla B.8 muestran lo respectivo al producto.

**Tabla B.7. Detalle distribución granulométrica producto Test de Bond Mineral B.**

ASTM #	Tamaño [ $\mu\text{m}$ ]	Masa mineral retenido [g]	Fracción retenida [%]	Fracción acumulada [%]
100	150	-	-	100.00
140	106	35.8	13.16	86.84
200	75	31.6	11.62	75.22
270	53	21.4	7.87	67.35
325	45	8.1	2.98	64.38
400	38	6.5	2.39	61.99
-400	-38	168.6	61.99	-

**Tabla B.8. Detalle ajuste Gaudin - Schuhmann producto Test de Bond Mineral B.**

Tamaño [ $\mu\text{m}$ ]	Fracción acumulada G-S [%]	Diferencia cuadrática
150	-	-
106	85.90	0.87
75	76.48	1.59
53	68.06	0.51
45	64.43	0.00
38	60.87	1.25
-38	-	-

### B.2.3. Mineral C

La Tabla B.9 muestra la distribución granulométrica de la alimentación al Test de Bond, mientras que la Ilustración B.1.14 muestra las diferencias cuadráticas del ajuste de Gaudin – Schuhmann.

**Tabla B.9. Detalle distribución granulométrica alimentación Test de Bond Mineral C.**

ASTM #	Tamaño [μm]	Masa mineral retenido [g]	Fracción retenida [%]	Fracción acumulada [%]
6	3350	-	-	100.00
8	2360	13.4	4.46	95.54
12	1700	13.7	4.56	90.98
16	1180	20.7	6.89	84.09
20	850	17.5	5.82	78.27
30	600	19.1	6.36	71.91
40	425	16.4	5.46	66.46
50	300	17.6	5.86	60.60
70	212	19.8	6.59	54.01
100	150	18.1	6.02	47.99
140	106	15.6	5.19	42.80
200	75	17.9	5.96	36.84
-200	-75	110.7	36.84	-

**Tabla B.10. Detalle ajuste Gaudin - Schuhmann alimentación Test de Bond Mineral C.**

Tamaño [μm]	Fracción acumulada G-S [%]	Diferencia cuadrática
3350	-	-
2360	99.19	13.31
1700	91.20	0.05
1180	83.05	1.08
850	76.36	3.65
600	69.84	4.30
425	63.94	6.35
300	58.48	4.50
212	53.50	0.26
150	48.96	0.96
106	44.80	4.01
75	41.00	17.30
-75	-	-

Las Tabla B.11 y Tabla B.12 muestran lo respectivo al producto.

**Tabla B.11. Detalle distribución granulométrica producto Test de Bond Mineral C.**

ASTM #	Tamaño [ $\mu\text{m}$ ]	Masa mineral retenido [g]	Fracción retenida [%]	Fracción acumulada [%]
100	150	-	-	100.00
140	106	61.3	21.38	78.62
200	75	48	16.74	61.88
270	53	33.3	11.61	50.26
325	45	14.6	5.09	45.17
400	38	12.3	4.29	40.88
-400	-38	117.2	40.88	-

**Tabla B.12. Detalle ajuste Gaudin - Schuhmann producto Test de Bond Mineral C.**

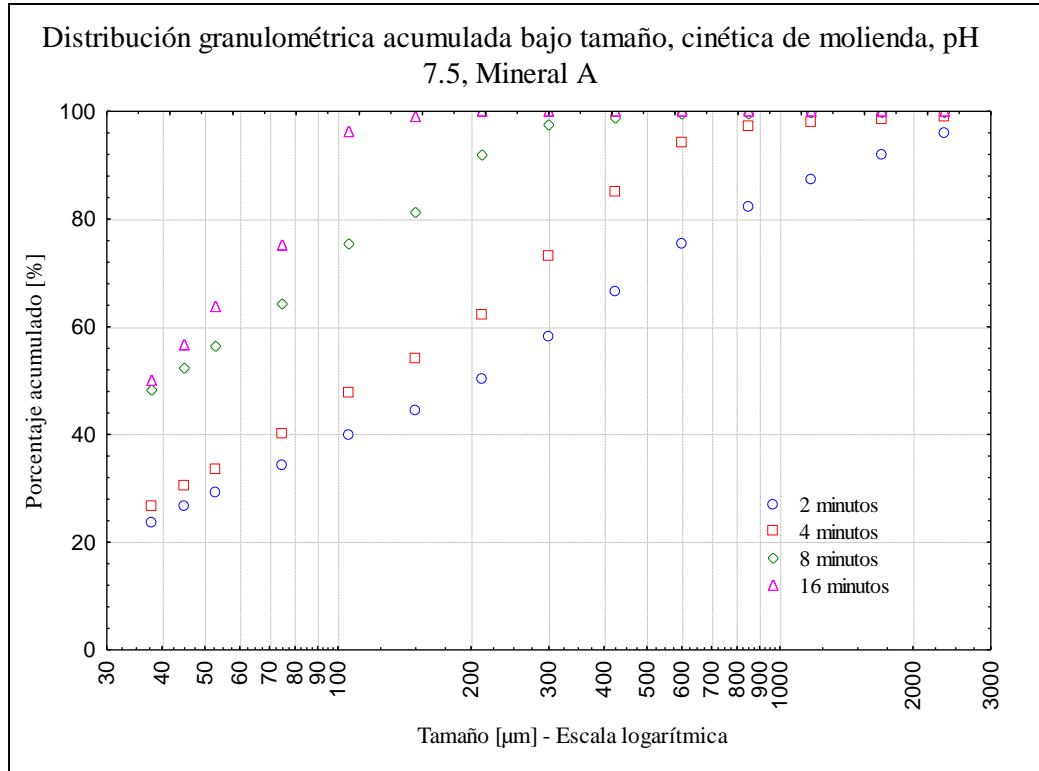
Tamaño [ $\mu\text{m}$ ]	Fracción acumulada G-S [%]	Diferencia cuadrática
150	-	-
106	78.22	0.16
75	62.67	0.63
53	50.17	0.01
45	45.18	0.00
38	40.54	0.12
-38	-	-

## B.3. Cinéticas de molienda

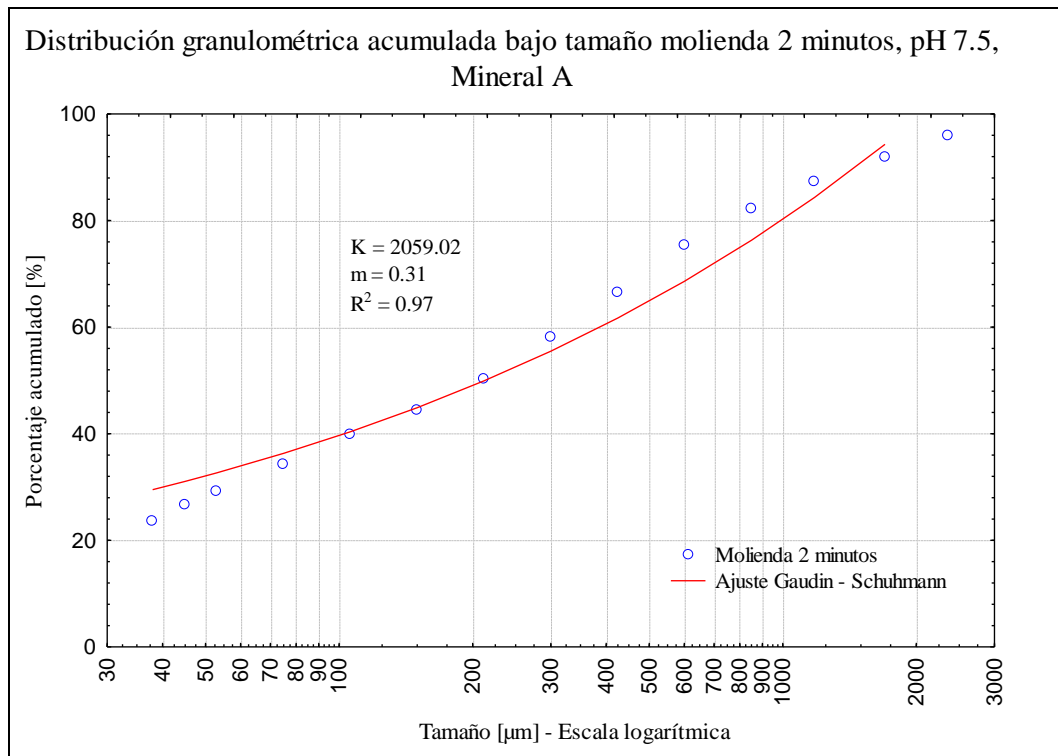
### B.3.1. Mineral A

#### B.3.1.1. pH 7.5

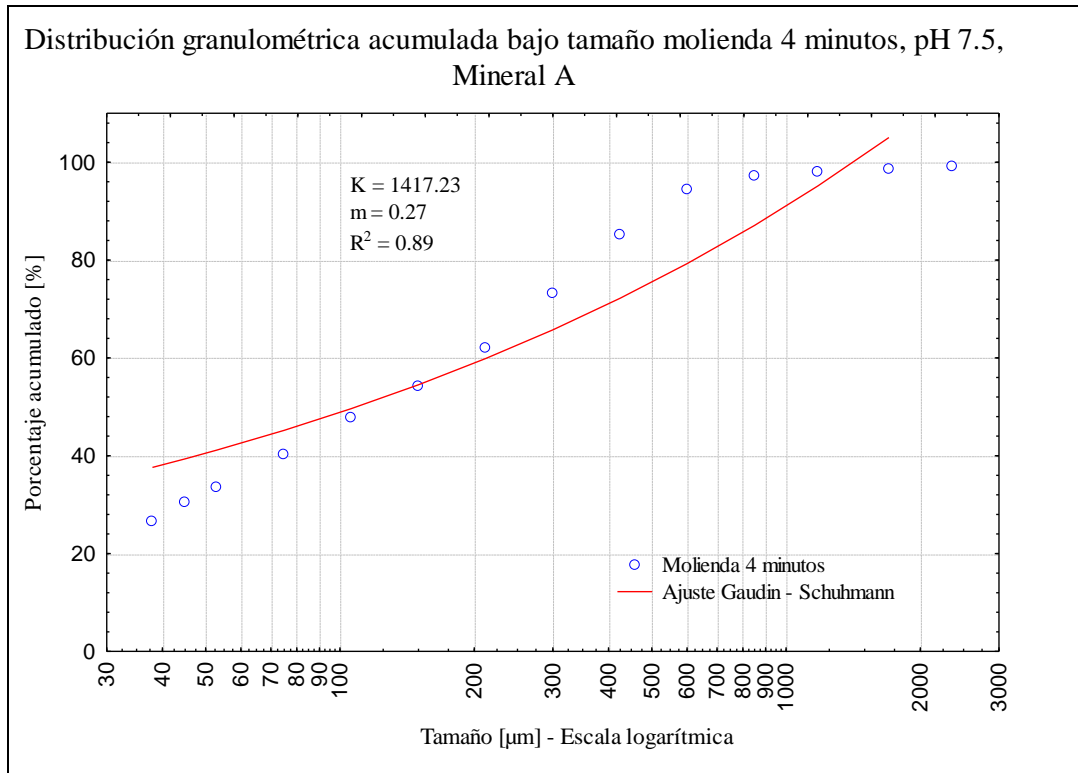
La Ilustración B.1.7 muestra las distribuciones granulométricas para los tiempos de molienda considerados en la cinética de molienda. Desde la Ilustración B.1.8 a la Ilustración B.1.11 se muestran los ajustes de Gaudin – Schuhmann y sus parámetros para los distintos tiempos. Finalmente, en la Tabla B.13 se muestra el consumo de acero a este pH.



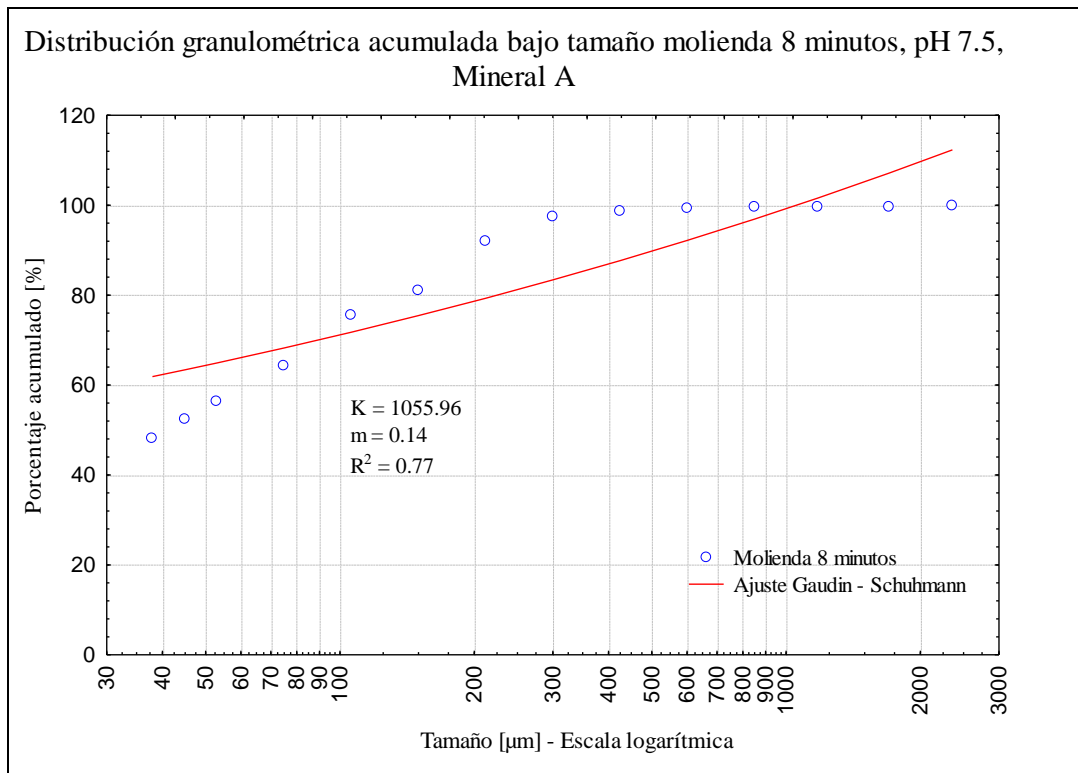
**Ilustración B.1.7. Distribuciones granulométricas cinética de molienda Mineral A, pH 7.5.**



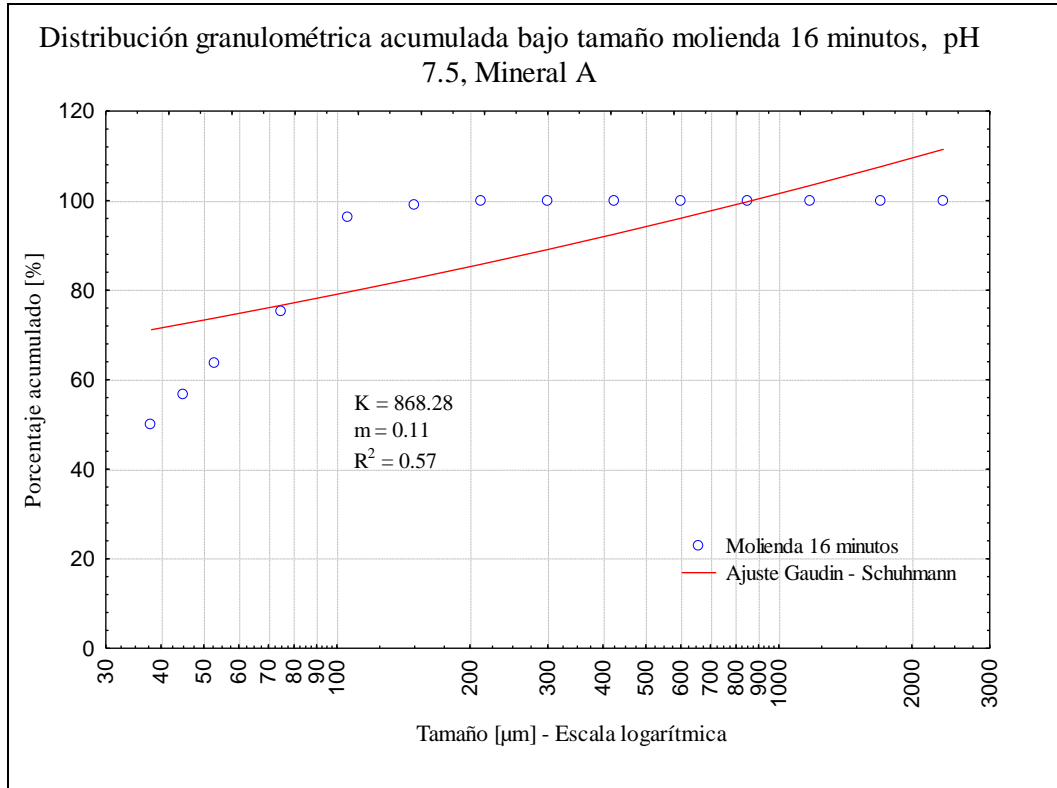
**Ilustración B.1.8. Distribución granulométrica molienda 2 minutos Mineral A, pH 7.5.**



**Ilustración B.1.9. Distribución granulométrica molienda 2 minutos Mineral A, pH 7.5.**



**Ilustración B.1.10. Distribución granulométrica molienda 8 minutos Mineral A, pH 7.5.**



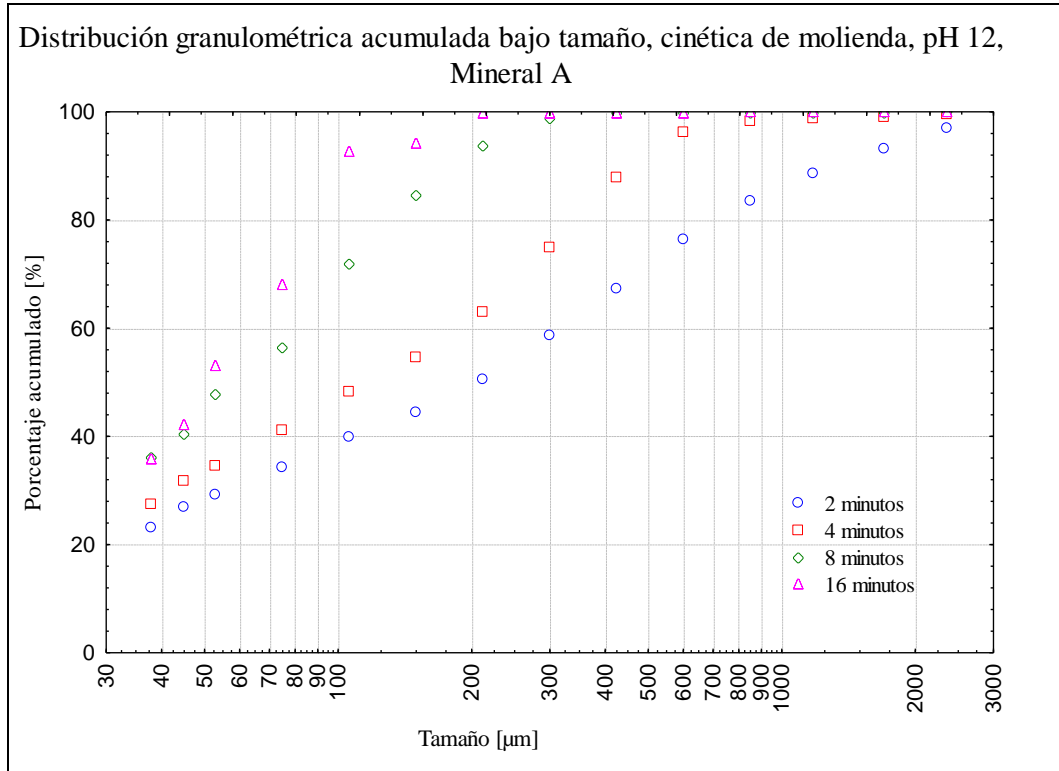
**Ilustración B.1.11. Distribución granulométrica molienda 16 minutos Mineral A, pH 7.5.**

**Tabla B.13. Consumo de acero en cinética de molienda, pH 7.5, Mineral A.**

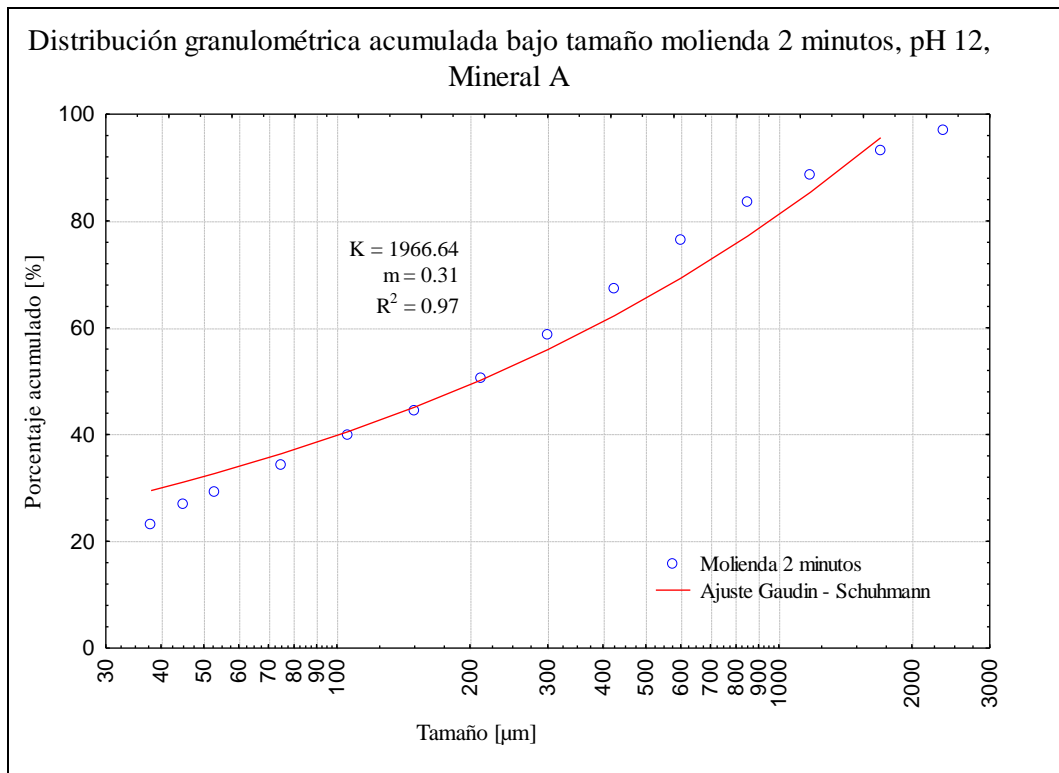
Tiempo [min]	Consumo acero [g/t]
2	2700
4	3600
8	3800
16	3900

### **B.3.1.2. pH 12**

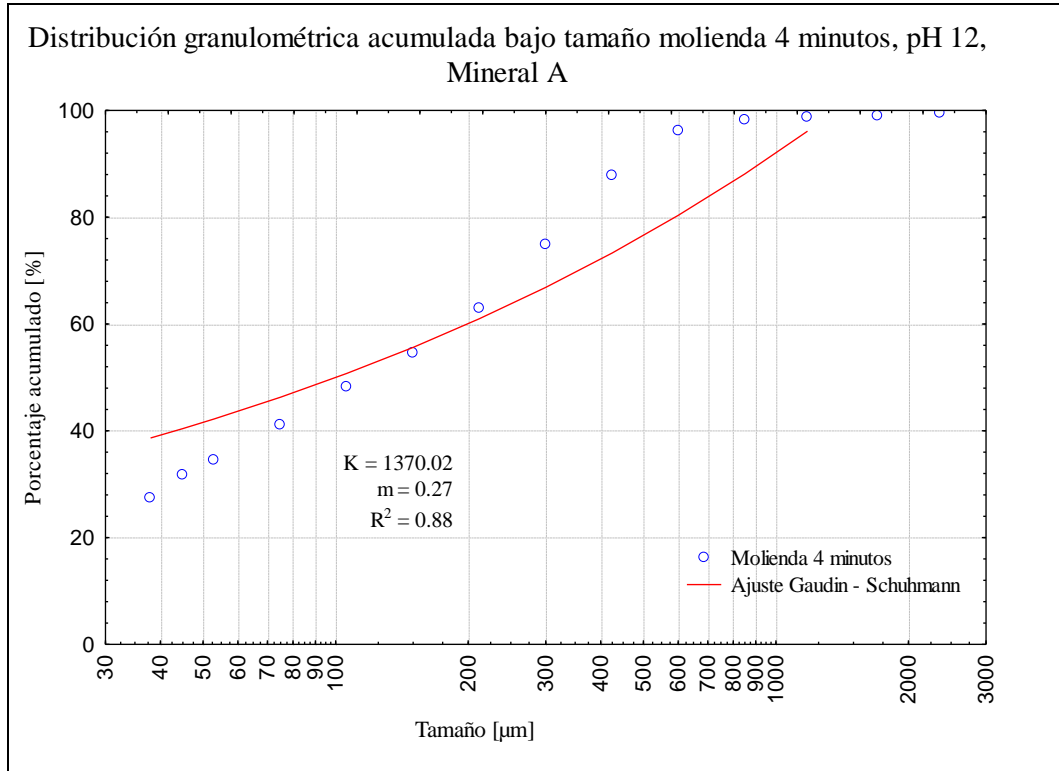
La Ilustración B.1.12 muestra las distribuciones granulométricas para los tiempos de molienda considerados en la cinética de molienda. Desde la Ilustración B.1.13 a la Ilustración B.1.16 se muestran los ajustes de Gaudin – Schuhmann y sus parámetros para los distintos tiempos. Finalmente, en la Tabla B.14 se muestra el consumo de acero a este pH.



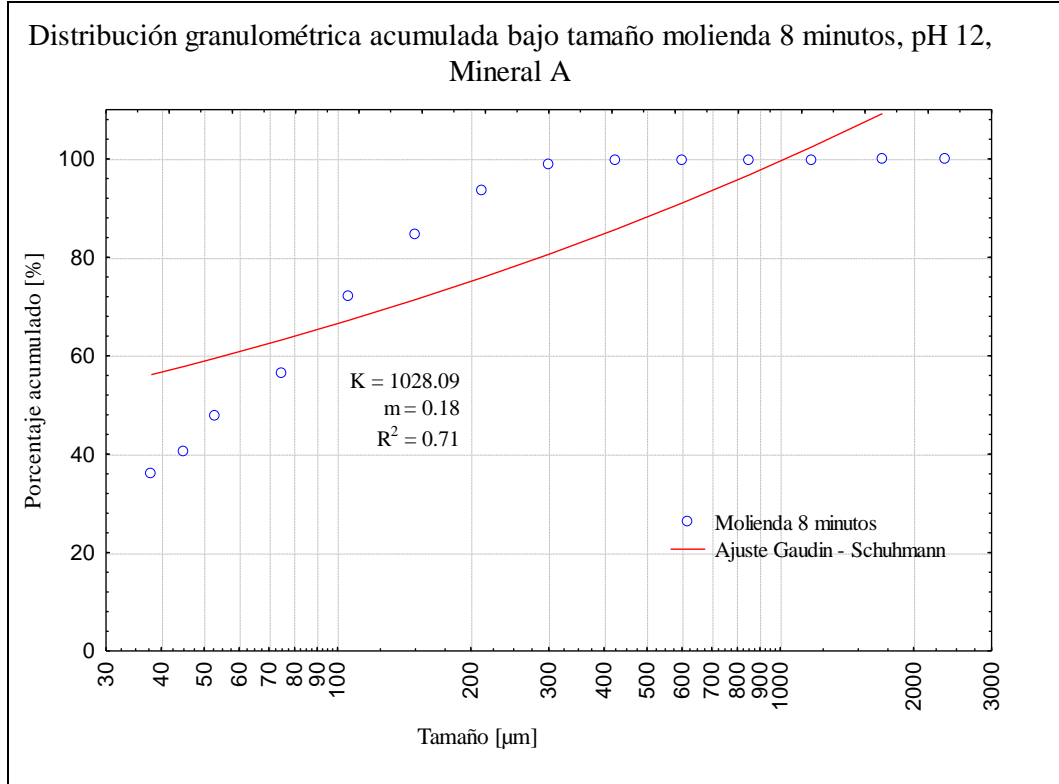
**Ilustración B.1.12. Distribuciones granulométricas cinética de molienda Mineral A, pH 12.**



**Ilustración B.1.13. Distribución granulométrica molienda 2 minutos Mineral A, pH 12.**

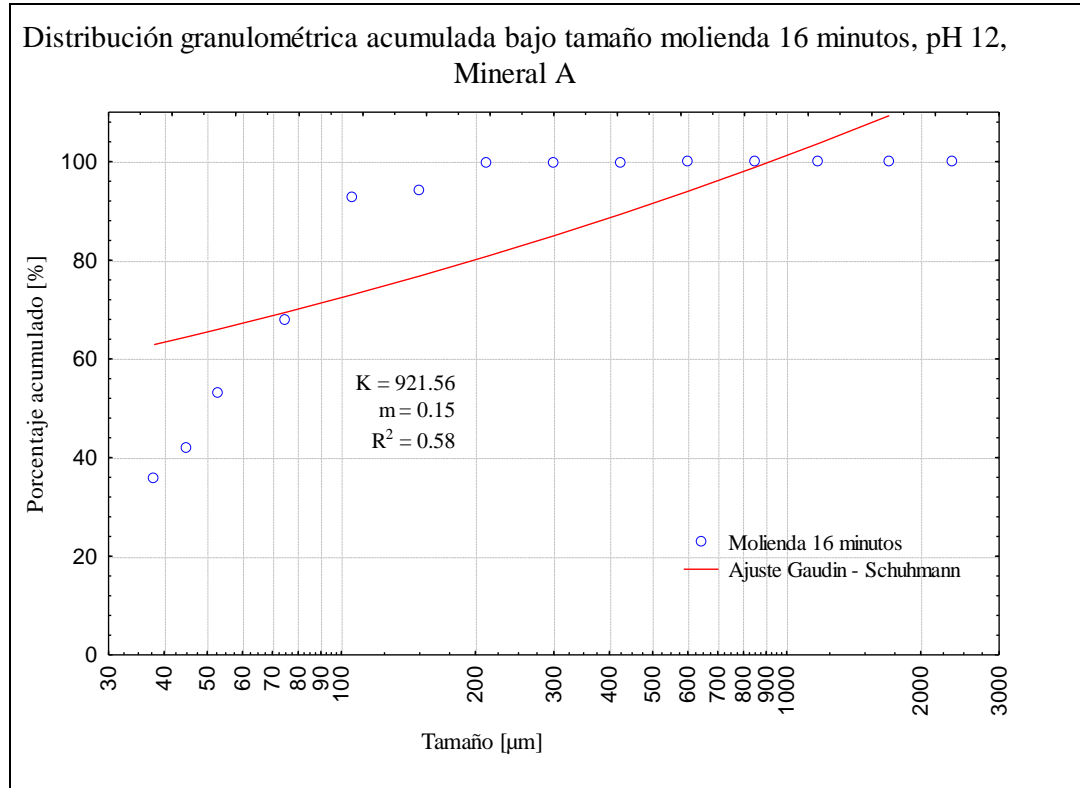


**Ilustración B.1.14. Distribución granulométrica molienda 4 minutos Mineral A, pH 12.**



**Ilustración B.1.15. Distribución granulométrica molienda 8 minutos Mineral A, pH 12.**





**Ilustración B.1.16. Distribución granulométrica molienda 16 minutos Mineral A, pH 12.**

**Tabla B.14. Consumo de acero en cinética de molienda, pH 12, Mineral A.**

Tiempo [min]	Consumo acero [g/t]
2	2600
4	3400
8	3500
16	3600

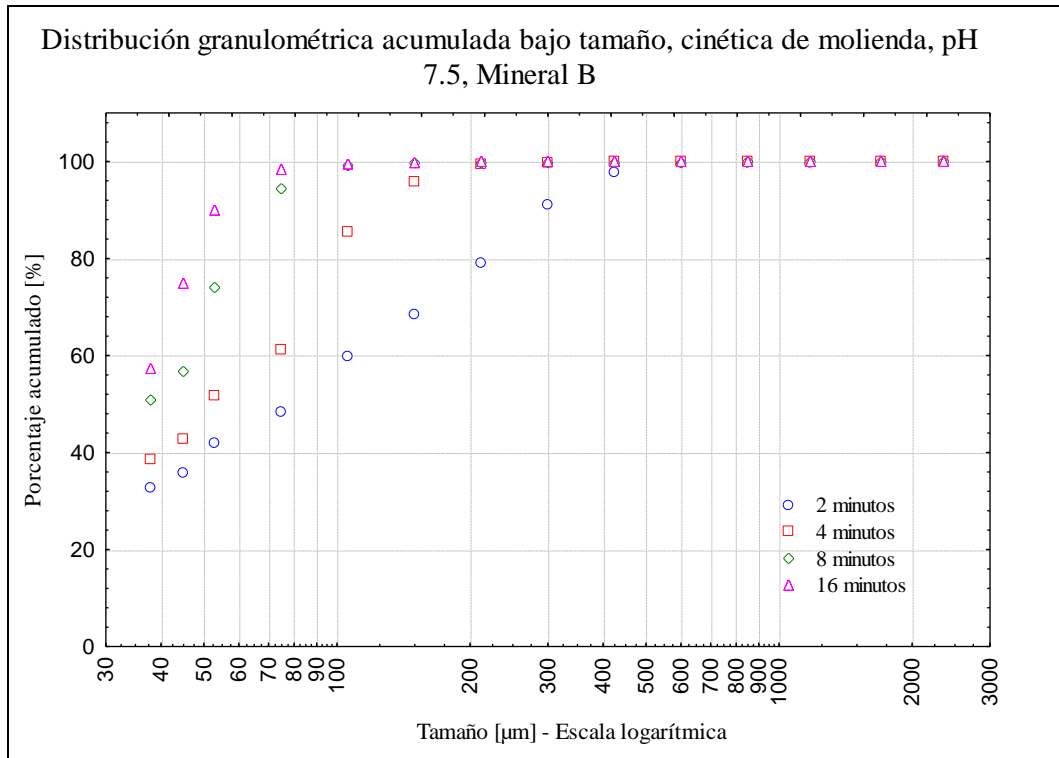
## **B.3.2. Mineral B**

### **B.3.2.1. pH 7.5**

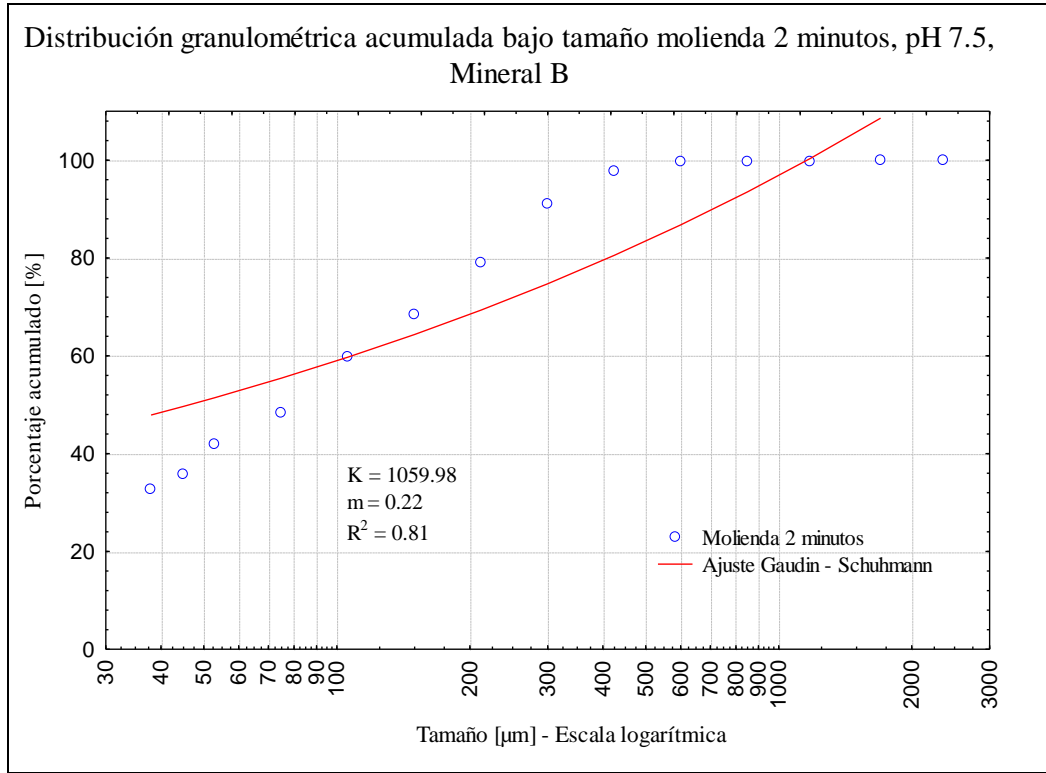
La Ilustración B.1.17 muestra las distribuciones granulométricas para los tiempos de molienda considerados. Desde la Ilustración B.1.18 a la Ilustración B.1.21 se muestran los ajustes de Gaudin – Schuhmann y sus parámetros para los distintos tiempos. Finalmente, en la Tabla B.15 se muestra el consumo de acero a este pH.

**Tabla B.15. Consumo de acero en cinética de molienda, pH 7.5, Mineral B.**

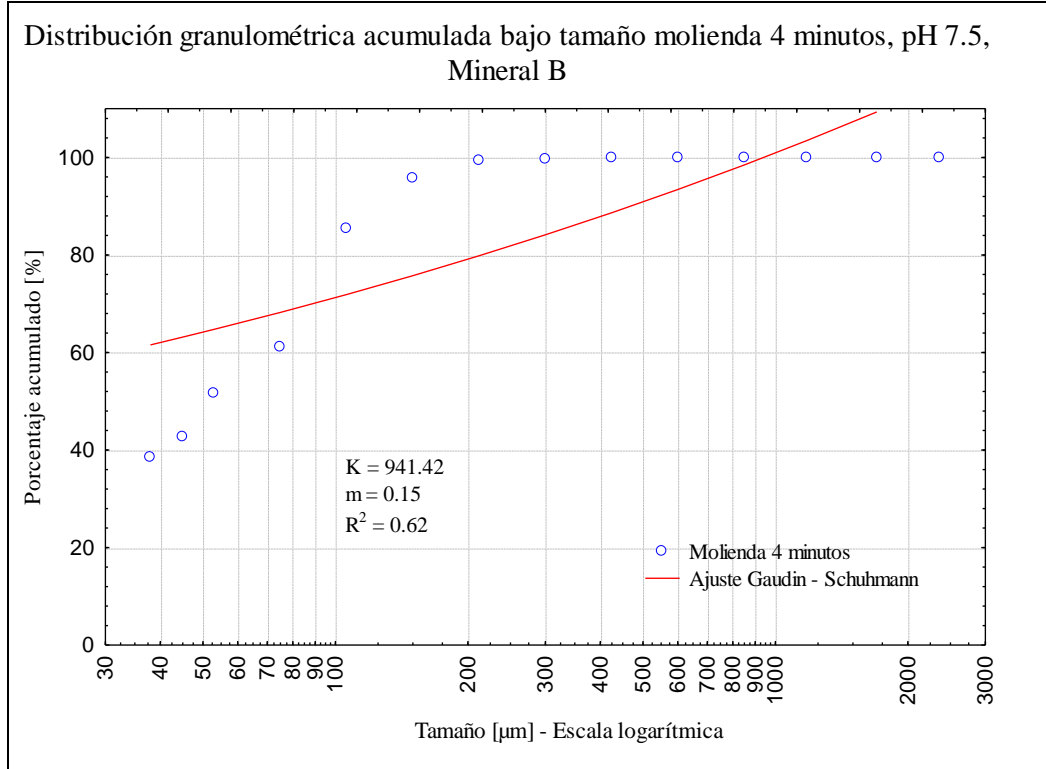
Tiempo [min]	Consumo acero [g/t]
2	1900
4	2400
8	2600
16	5400



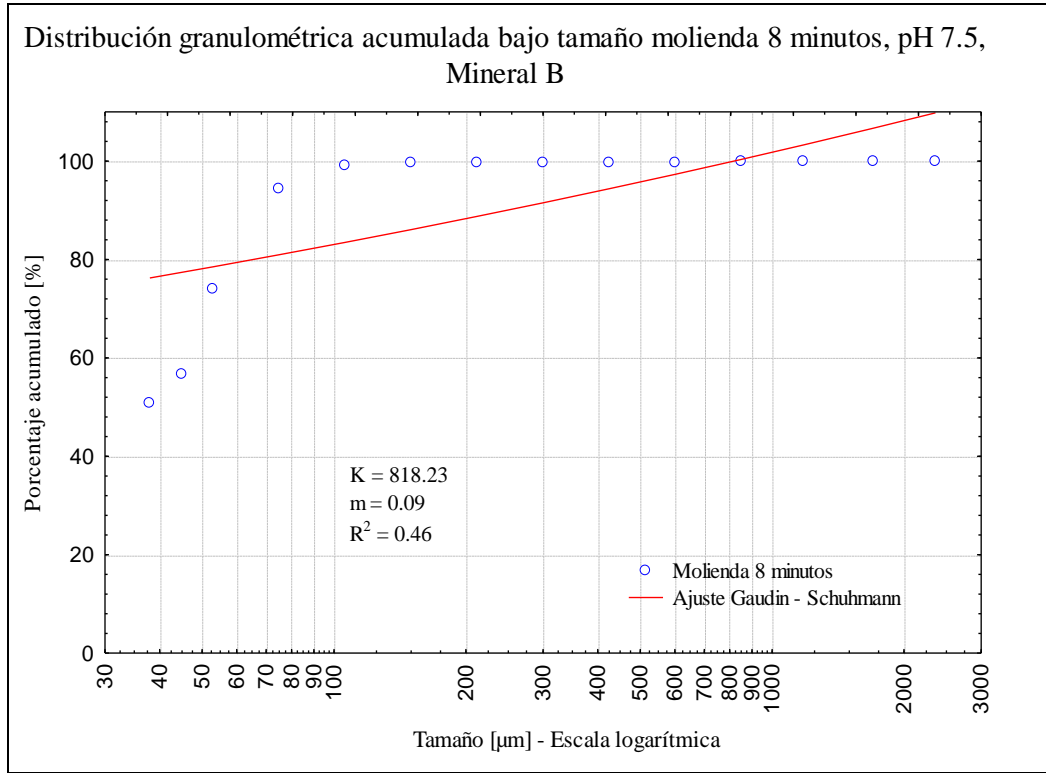
**Ilustración B.1.17. Distribuciones granulométricas cinética de molienda Mineral B, pH 7.5.**



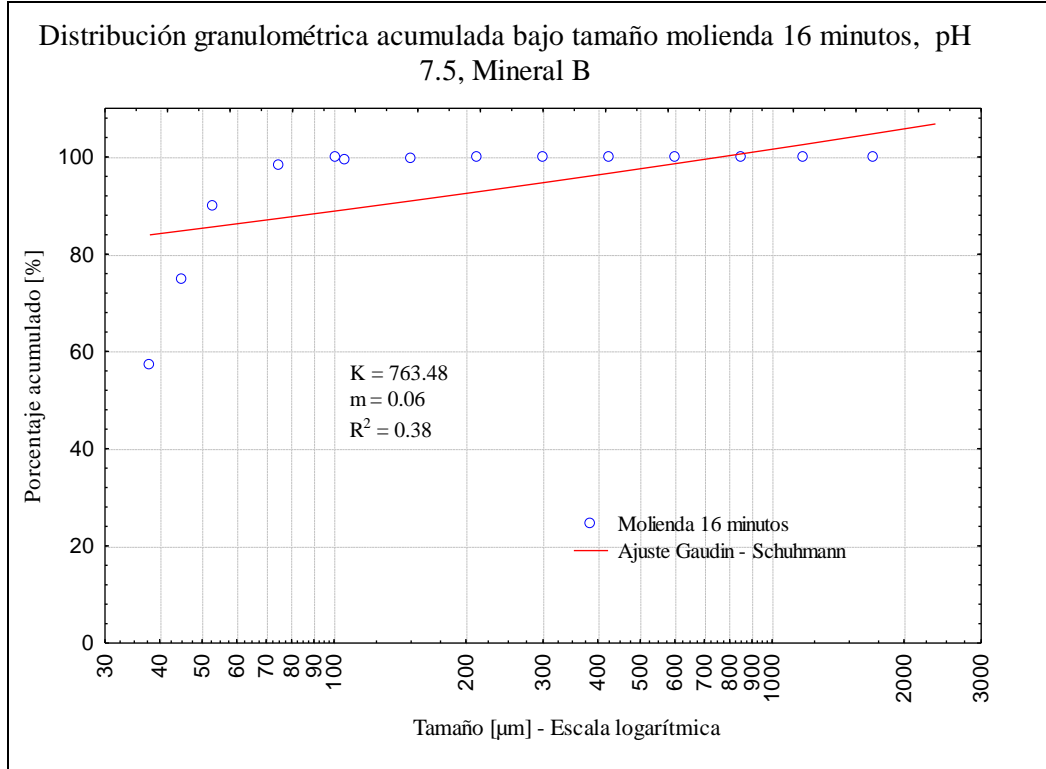
**Ilustración B.1.18. Distribución granulométrica molienda 2 minutos Mineral B, pH 7.5.**



**Ilustración B.1.19. Distribución granulométrica molienda 4 minutos Mineral B, pH 7.5.**



**Ilustración B.1.20. Distribución granulométrica molienda 8 minutos Mineral B, pH 7.5.**



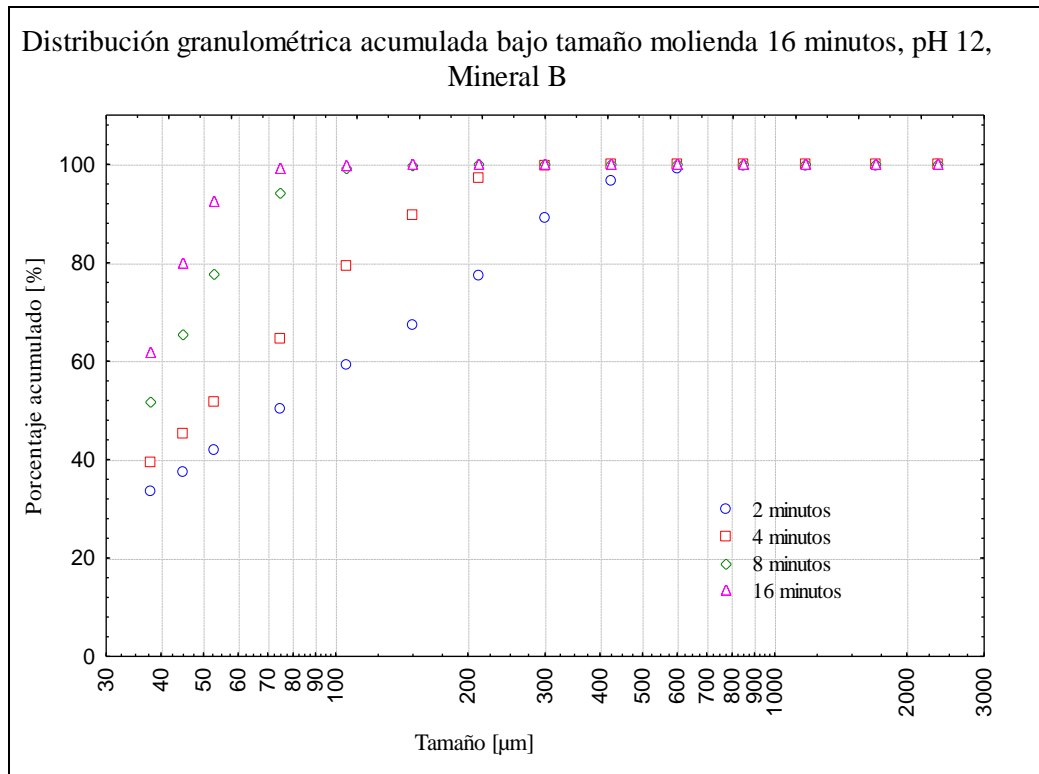
**Ilustración B.1.21. Distribución granulométrica molienda 16 minutos Mineral B, pH 7.5.**

### B.3.2.2. pH 12

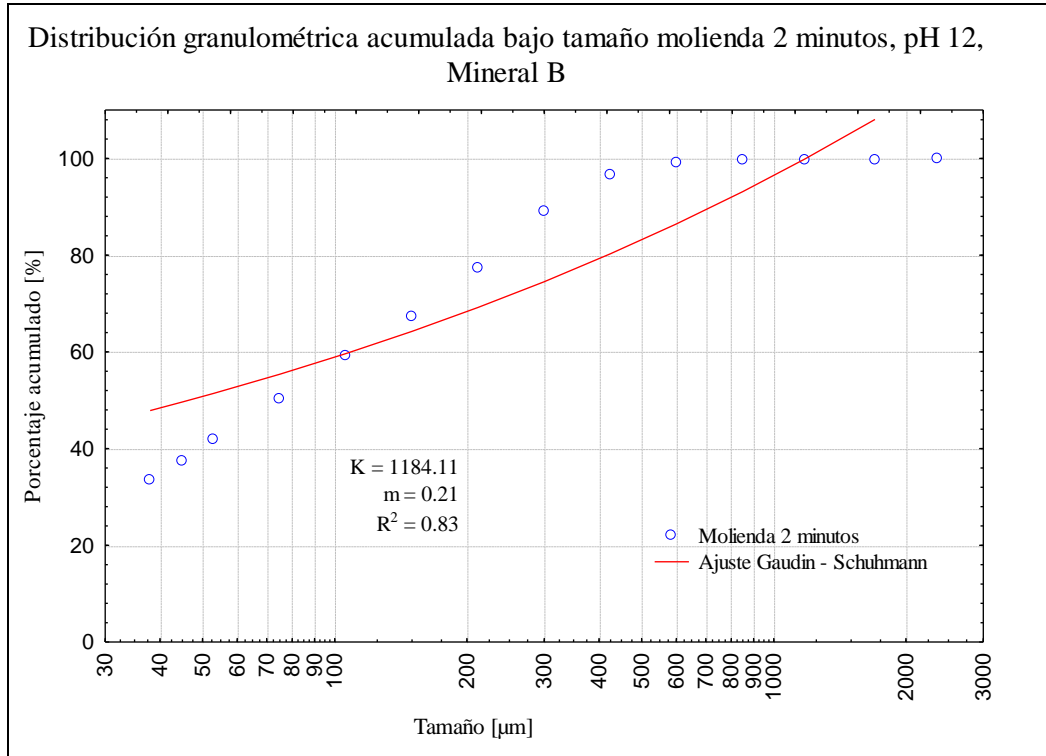
La Ilustración B.1.22 muestra las distribuciones granulométricas para los tiempos de molienda considerados. Desde la Ilustración B.1.23 a la Ilustración B.1.26 se muestran los ajustes de Gaudin – Schuhmann y sus parámetros para los distintos tiempos. Finalmente, en la Tabla B.16 se muestra el consumo de acero a este pH.

**Tabla B.16. Consumo de acero en cinética de molienda, pH 12, Mineral B.**

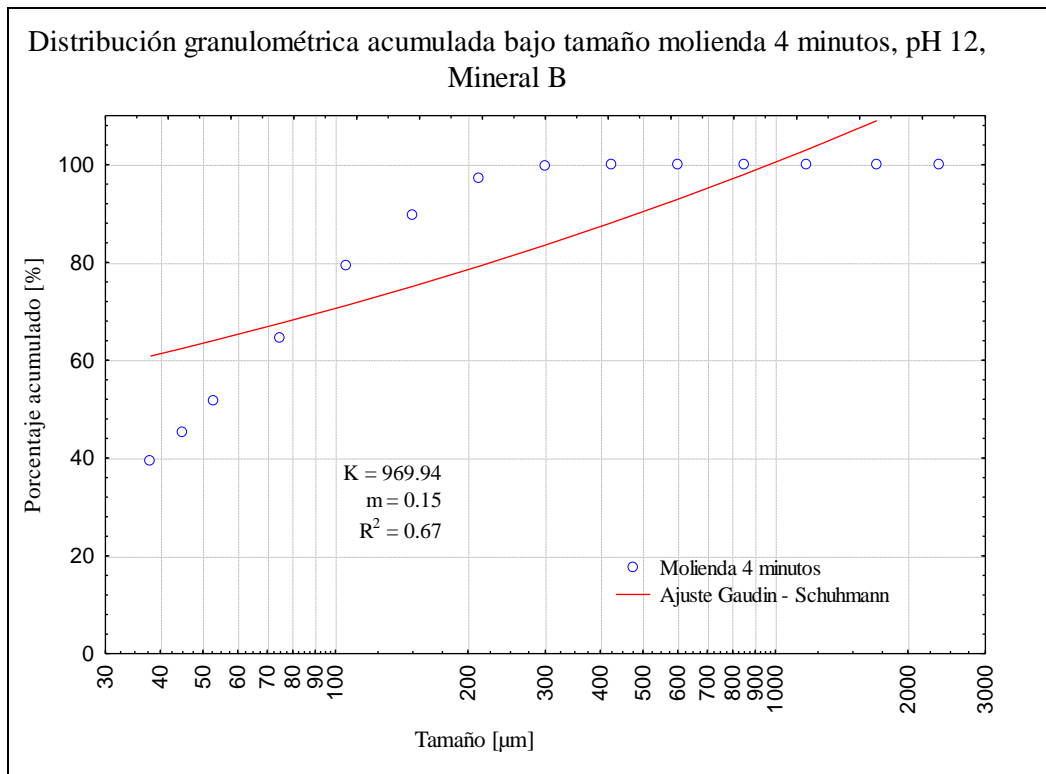
Tiempo [min]	Consumo acero [g/t]
2	300
4	1200
8	1500
16	2600



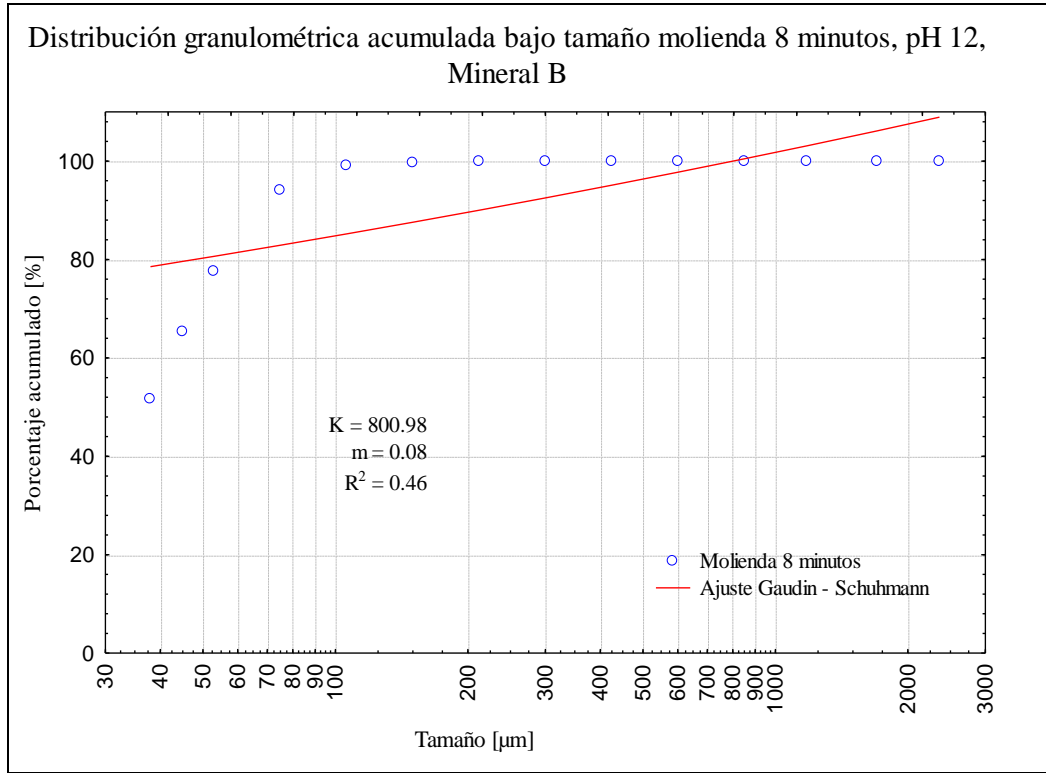
**Ilustración B.1.22. Distribuciones granulométricas cinética de molienda Mineral B, pH 12.**



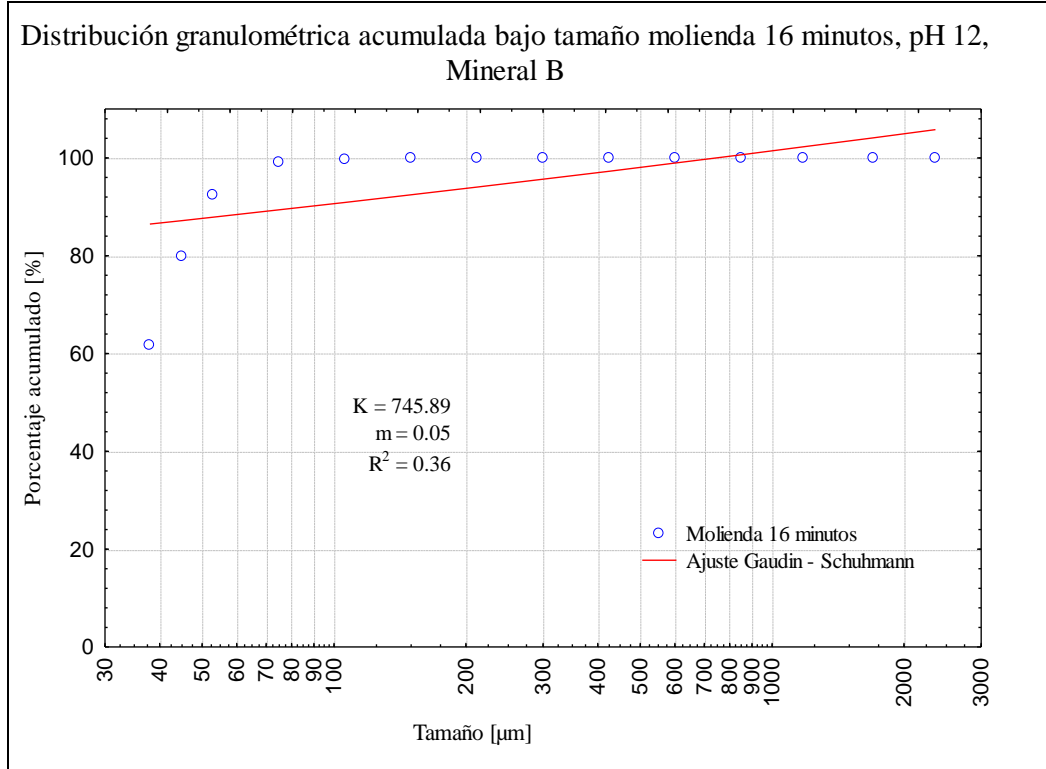
**Ilustración B.1.23. Distribución granulométrica molienda 2 minutos Mineral B, pH 12.**



**Ilustración B.1.24. Distribución granulométrica molienda 4 minutos Mineral B, pH 12.**



**Ilustración B.1.25. Distribución granulométrica molienda 8 minutos Mineral B, pH 12.**



**Ilustración B.1.26. Distribución granulométrica molienda 16 minutos Mineral B, pH 12.**

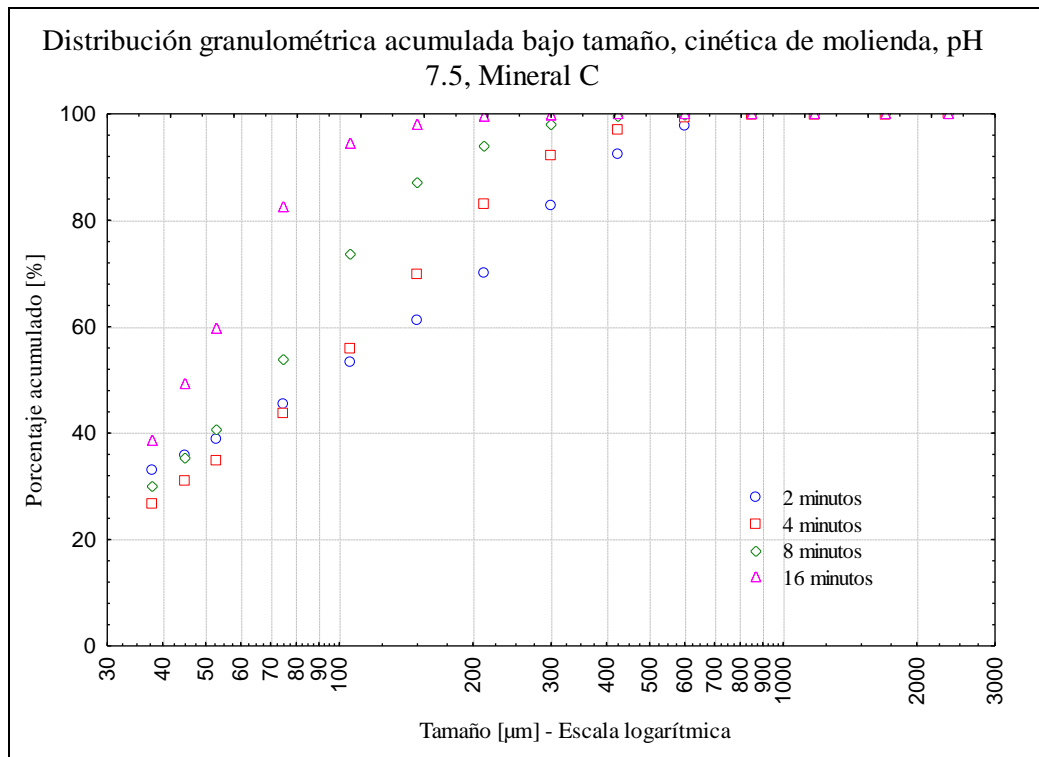
### B.3.3. Mineral C

#### B.3.3.1. pH 7.5

La Ilustración B.1.27 muestra las distribuciones granulométricas para los tiempos de molienda considerados. Desde la Ilustración B.1.28 a la Ilustración B.1.31 se muestran los ajustes de Gaudin – Schuhmann y sus parámetros para los distintos tiempos. Finalmente, en la Tabla B.17 se muestra el consumo de acero a este pH.

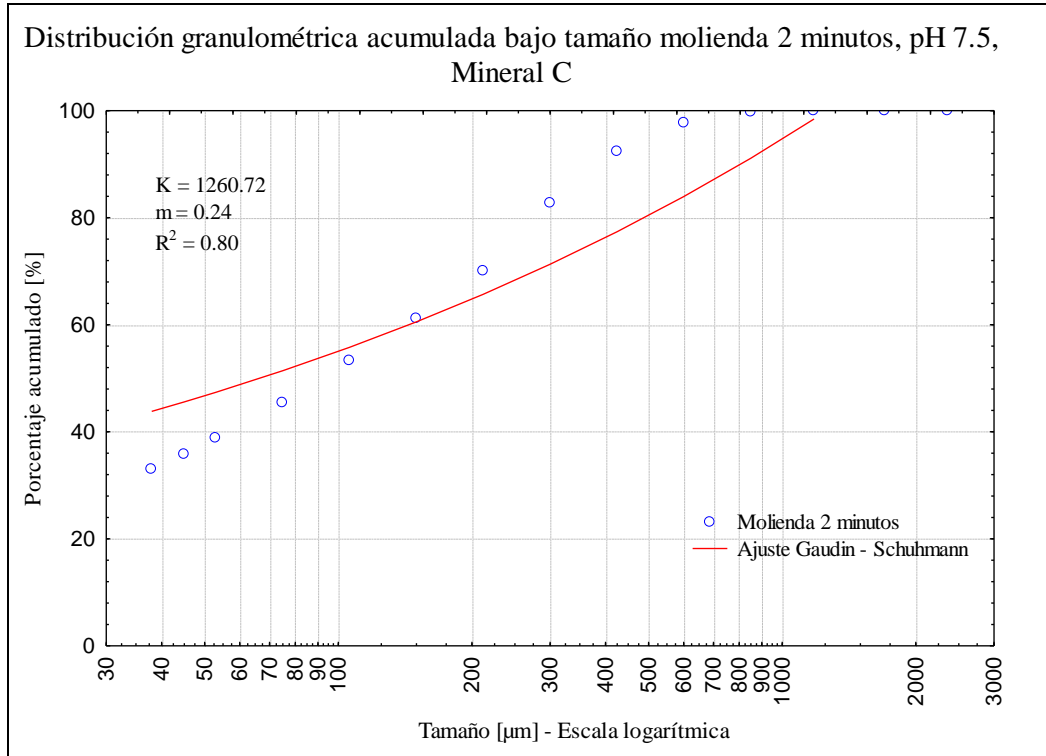
**Tabla B.17. Consumo de acero en cinética de molienda, pH 7.5, Mineral C.**

Tiempo [min]	Consumo acero [g/t]
2	1100
4	2400
8	3400
16	5300

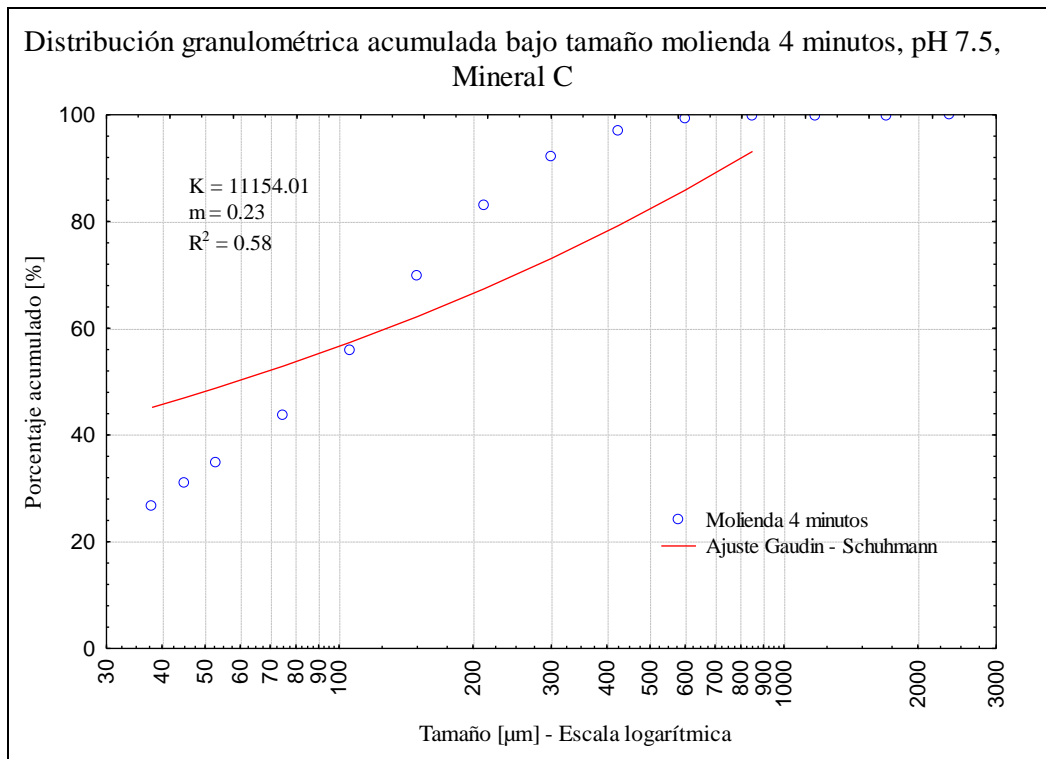


**Ilustración B.1.27. Distribuciones granulométricas cinética de molienda Mineral C, pH 7.5.**

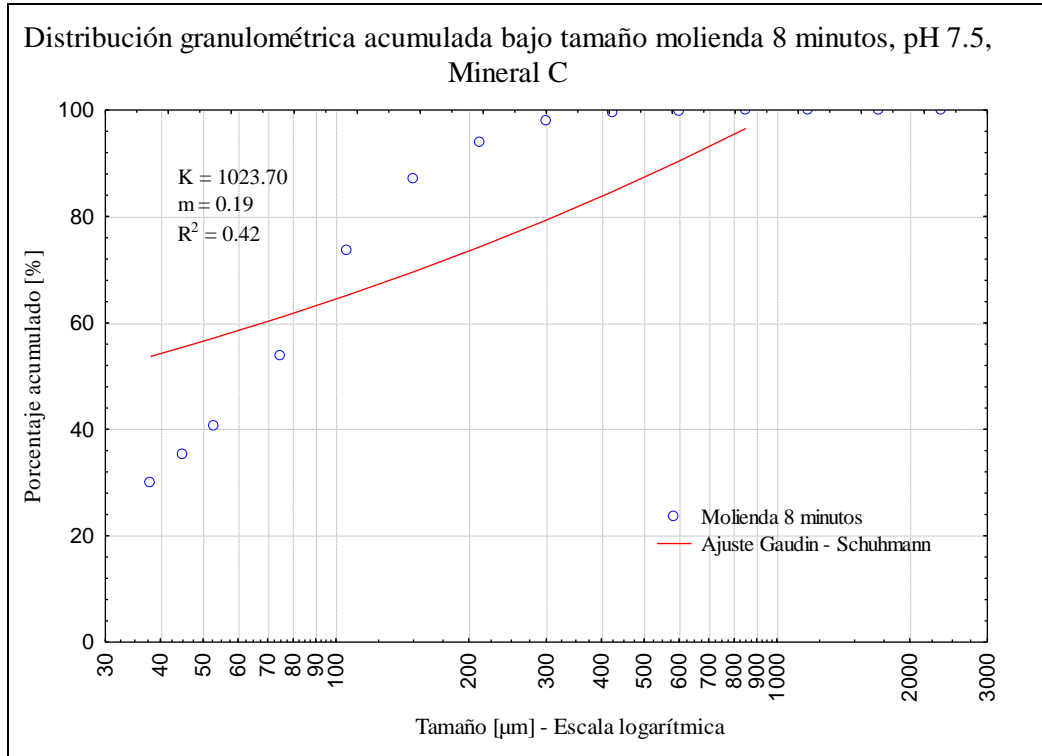




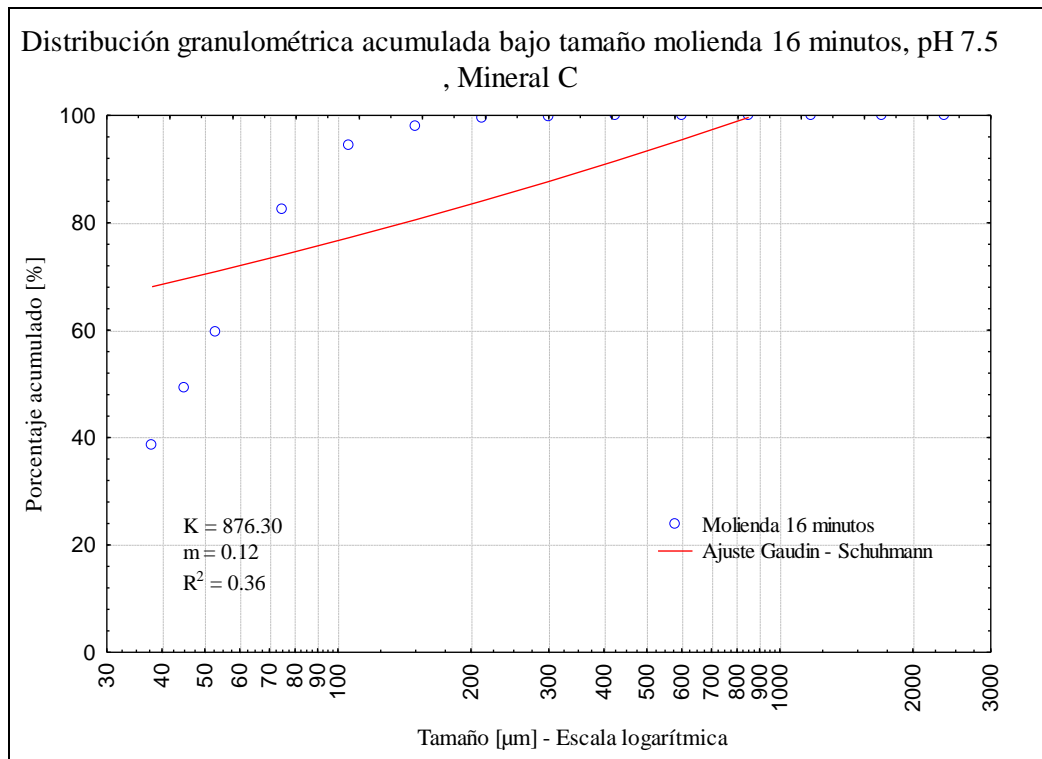
**Ilustración B.1.28. Distribución granulométrica molienda 2 minutos Mineral C, pH 7.5.**



**Ilustración B.1.29. Distribución granulométrica molienda 4 minutos Mineral C, pH 7.5.**



**Ilustración B.1.30. Distribución granulométrica molienda 8 minutos Mineral C, pH 7.5.**



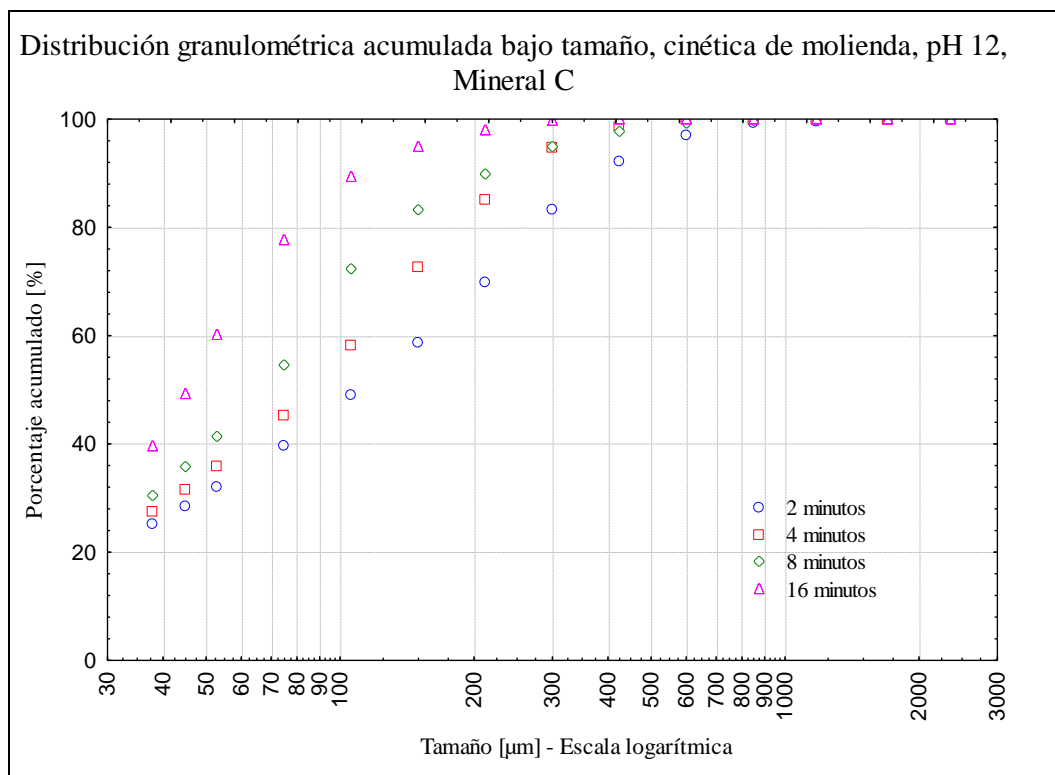
**Ilustración B.1.31. Distribución granulométrica molienda 16 minutos Mineral C, pH 7.5.**

### B.3.3.2. pH 12

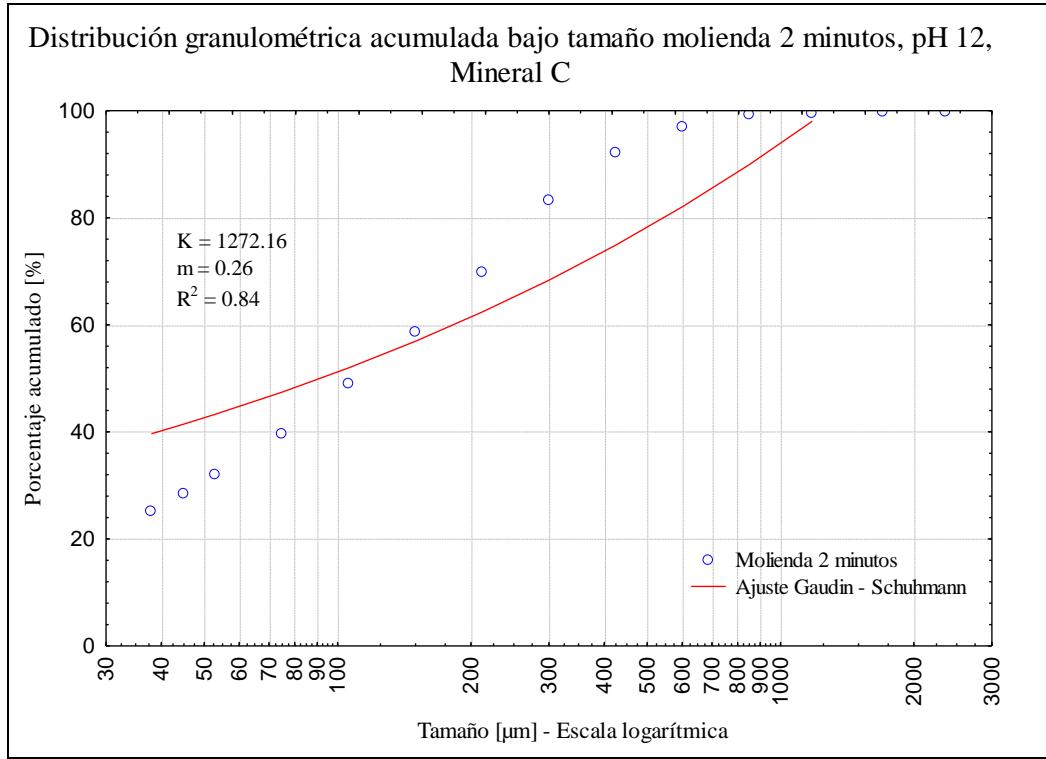
La Ilustración B.1.32 muestra las distribuciones granulométricas para los tiempos de molienda considerados. Desde la Ilustración B.1.33 a la Ilustración B.1.36 se muestran los ajustes de Gaudin – Schuhmann y sus parámetros para los distintos tiempos. Finalmente, en la Tabla B.18 se muestra el consumo de acero a este pH.

**Tabla B.18. Consumo de acero en cinética de molienda, pH 12, Mineral C.**

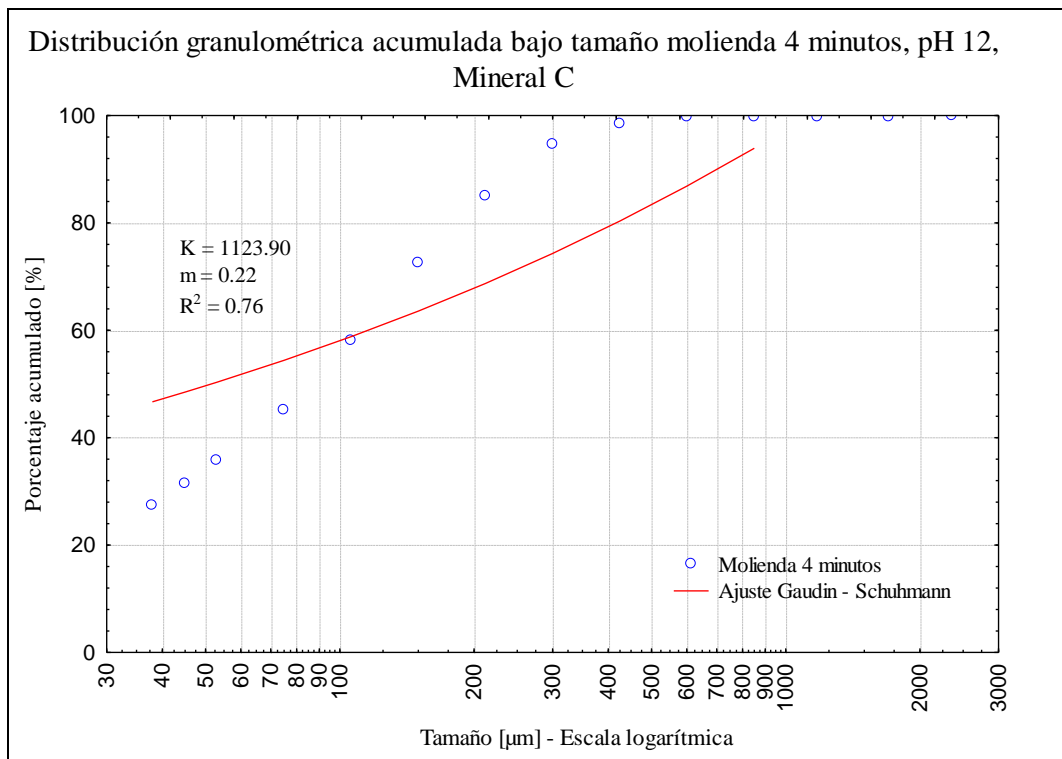
Tiempo [min]	Consumo acero [g/t]
2	800
4	2300
8	3000
16	4700



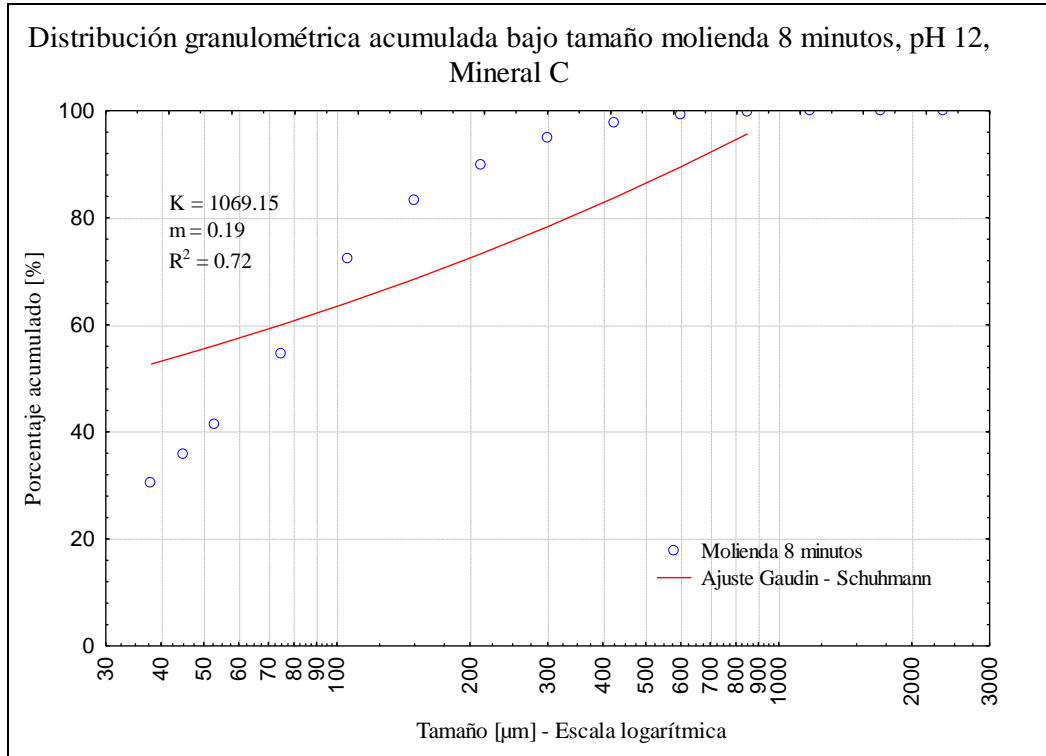
**Ilustración B.1.32. Distribuciones granulométricas cinética de molienda Mineral C, pH 12.**



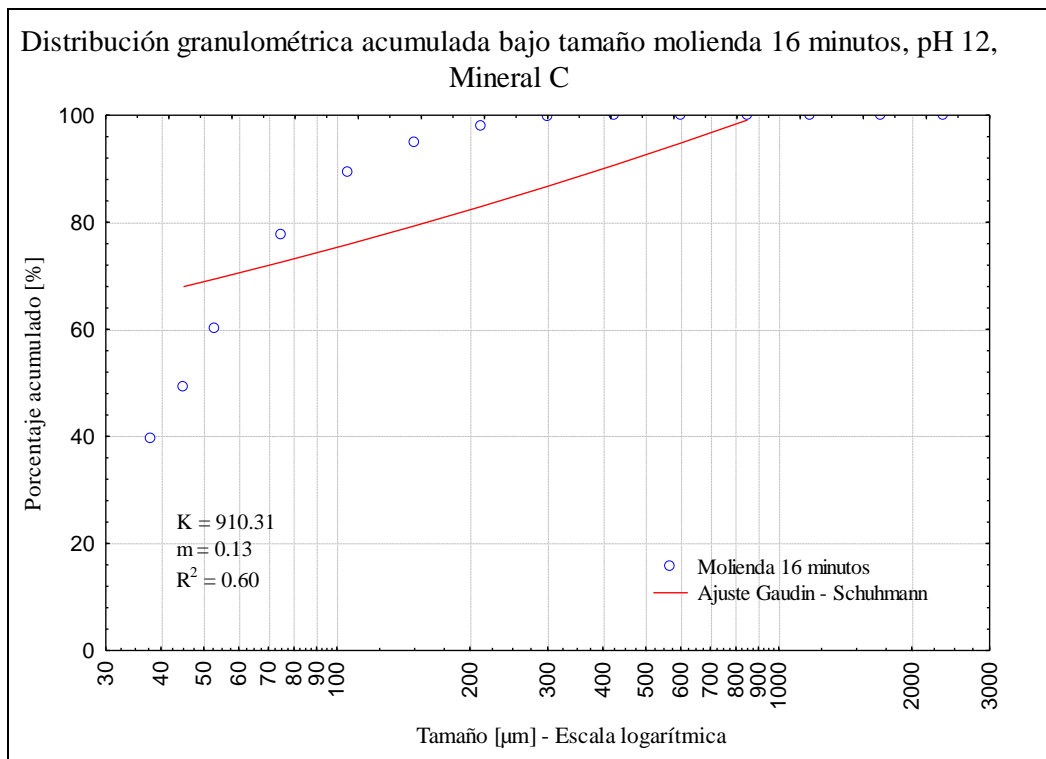
**Ilustración B.1.33. Distribución granulométrica molienda 2 minutos Mineral C, pH 12.**



**Ilustración B.1.34. Distribución granulométrica molienda 4 minutos Mineral C, pH 12.**



**Ilustración B.1.35. Distribución granulométrica molienda 8 minutos Mineral C, pH 12.**



**Ilustración B.1.36. Distribución granulométrica molienda 16 minutos Mineral C, pH 12.**

## Anexo C: Ajuste de modelos matemáticos

### C.1. Significancia de variables

Desde la Tabla C.1 a la Tabla C.4 se muestran las significancias de las variables seleccionadas para el planteamiento de los modelos lineal, polinomial de grado dos y polinomial de grado tres, respectivamente.

**Tabla C.1. Significancia de variables en el modelo lineal.**

Parámetro	Coficiente	Significancia $P >  t $
pH	-160.109	0.032
BWi	195.346	9.84E-05
t	175.381	6.96E-06
wt%Sulf	28.422	0.123

**Tabla C.2. Significancia de variables en el modelo cuadrático.**

Parámetro	Coficiente	Significancia $P >  t $
t	-5220.552	0
pH <sup>2</sup>	-1.564	0
BWi <sup>2</sup>	28.451	3.25E-06
wt%Sulf <sup>2</sup>	18.144	7.68E-06
BWi·t	285.781	1.05E-0.4
BWi·wt%Sulf	-52.229	1.61E-0.4
t·wt%Sulf	104.796	8.54E-05
pH·wt%Sulf	-13.918	0.002

**Tabla C.3. Significancia de variables en el modelo log – lineal.**

Parámetro	Coficiente	Significancia $P >  t $
pH	-0.035	0.093
BWi	0.193	2.62E-13
t	0.032	9.71E-04
wt%Sulf	0.059	1.65E-10

**Tabla C.4. Significancia de variables en el modelo log – cuadrático.**

Parámetro	Coefficiente	Significancia P >  t
t	-0.815	0
pH <sup>2</sup>	7.52E-0.4	0
BWi <sup>2</sup>	0.015	1.75E-09
t <sup>2</sup>	-0.003	0.019
wt%Sulf <sup>2</sup>	0.006	1.60E-06
BWi·t	0.048	0.009
BWi·wt%Sulf	-0.010	0.005
t·wt%Sulf	0.018	0.007
pH·wt%Sulf	-0.004	0.003

## **C.2. Validación cruzada**

Desde la Tabla C.5 a la Tabla C.8 se presentan los resultados de los valores reales y estimados para el consumo de acero en los procesos de validación cruzada. Estos resultados son utilizados para calcular los errores de validación cruzada.

**Tabla C.5. Validación cruzada modelo lineal.**

Muestra	Consumo acero real [g/t]	Consumo acero estimado [g/t]	Error absoluto (Real - Estimado)	Valor absoluto Error
1	2700	2491.69	208.31	208.31
2	3600	2774.48	825.52	825.52
3	3800	3548.01	251.99	251.99
4	3900	5264.20	-1364.20	1364.20
5	2600	1652.23	947.77	947.77
6	3400	1962.45	1437.55	1437.55
7	3500	2768.70	731.30	731.30
8	3600	4445.10	-845.10	845.10
9	1900	1526.57	373.43	373.43
10	2400	1855.84	544.16	544.16
11	2600	2667.98	-67.98	67.98
12	5400	3563.35	1836.65	1836.65
13	300	1039.37	-739.37	739.37
14	1200	1242.55	-42.55	42.55
15	1500	2023.62	-523.62	523.62
16	2600	3614.59	-1014.59	1014.59
17	1100	2813.44	-1713.44	1713.44
18	2400	2974.01	-574.01	574.01
19	3400	3627.37	-227.37	227.37
20	5300	4928.43	371.57	371.57
21	800	1997.42	-1197.42	1197.42
22	2300	2165.77	134.23	134.23
23	3000	2870.29	129.71	129.71
24	4700	4185.47	514.53	514.53



**Tabla C.6. Validación cruzada modelo cuadrático.**

Muestra	Consumo acero real [g/t]	Cosumo acero estimado [g/t]	Error absoluto (Real - Estimado)	Valor absoluto Error
1	2700	3386.63	-686.63	686.63
2	3900	3176.67	723.33	723.33
3	1300	3452.84	-2152.84	2152.84
4	3800	4102.27	-302.27	302.27
5	2600	3127.42	-527.42	527.42
6	3600	2967.11	632.89	632.89
7	900	3268.32	-2368.32	2368.32
8	3400	3991.42	-591.42	591.42
9	1900	2044.40	-144.40	144.40
10	2400	2376.75	23.25	23.25
11	2600	3363.53	-763.53	763.53
12	5400	3911.34	1488.66	1488.66
13	300	326.89	-26.89	26.89
14	1200	499.03	700.97	700.97
15	1500	1499.60	0.40	0.40
16	2600	3692.43	-1092.43	1092.43
17	1100	1818.42	-718.42	718.42
18	2400	2043.89	356.11	356.11
19	1300	3147.36	-1847.36	1847.36
20	5300	5350.38	-50.38	50.38
21	800	1416.60	-616.60	616.60
22	2300	1591.41	708.59	708.59
23	300	2783.99	-2483.99	2483.99
24	4700	5205.56	-505.56	505.56

**Tabla C.7. Validación cruzada modelo log – lineal.**

Muestra	Consumo acero real [g/t]	Cosumo acero estimado [g/t]	Error absoluto (Real - Estimado)	Valor absoluto Error
1	2700	1937.17	762.83	762.83
2	3600	2222.44	1377.56	1377.56
3	3800	3090.11	709.89	709.89
4	3900	6277.83	-2377.83	2377.83
5	2600	1267.56	1332.44	1332.44
6	3400	1471.75	1928.25	1928.25
7	3500	2074.82	1425.18	1425.18
8	3600	4078.04	-478.04	478.04
9	1900	1245.53	654.47	654.47
10	2400	1433.91	966.09	966.09
11	2600	2027.87	572.13	572.13
12	5400	3338.15	2061.85	2061.85
13	300	1290.95	-990.95	990.95
14	1200	1078.78	121.22	121.22
15	1500	1470.82	29.18	29.18
16	2600	2675.66	-75.66	75.66
17	1100	3062.63	-1962.63	1962.63
18	2400	3135.77	-735.77	735.77
19	3400	4154.79	-754.79	754.79
20	5300	7964.59	-2664.59	2664.59
21	800	2090.48	-1290.48	1290.48
22	2300	2094.90	205.10	205.10
23	3000	2823.62	176.38	176.38
24	4700	5212.90	-512.90	512.90

**Tabla C.8. Validación cruzada modelo log – cuadrático.**

Muestra	Consumo acero real [g/t]	Cosumo acero estimado [g/t]	Error absoluto (Real - Estimado)	Valor absoluto Error
1	2700	2645.13	54.87	54.87
2	3900	3258.46	641.54	641.54
3	1300	4647.24	-3347.24	3347.24
4	3800	3390.64	409.36	409.36
5	2600	2464.00	136.00	136.00
6	3600	3071.78	528.22	528.22
7	900	4426.62	-3526.62	3526.62
8	3400	3276.08	123.92	123.92
9	1900	1128.40	771.60	771.60
10	2400	1941.90	458.10	458.10
11	2600	4524.77	-1924.77	1924.77
12	5400	6594.20	-1194.20	1194.20
13	300	845.41	-545.41	545.41
14	1200	667.12	532.88	532.88
15	1500	1403.64	96.36	96.36
16	2600	1858.21	741.79	741.79
17	1100	1414.23	-314.23	314.23
18	2400	1779.80	620.20	620.20
19	1300	3513.02	-2213.02	2213.02
20	5300	5957.92	-657.92	657.92
21	800	1320.91	-520.91	520.91
22	2300	1466.39	833.61	833.61
23	300	2961.28	-2661.28	2661.28
24	4700	4886.49	-186.49	186.49

## **Anexo D: Trabajos presentados en congresos y revistas.**

### **D.1. Conference of Metallurgists 2017**

# **Geometallurgical modelling for grinding media consumption based on advanced mineral characterization techniques**

Eduardo Díaz<sup>1\*, 2</sup>, Leandro Voisin<sup>1, 2</sup>, Víctor Montenegro<sup>3</sup> and Willy Kracht<sup>1, 2</sup>

1. *DIMin, Mining Department, University of Chile, Av. Tupper 2069, Santiago, Chile.*
2. *AMTC, Advanced Mining Technology Center, University of Chile, Av. Tupper 2007, Santiago, Chile.*
3. *CSIRO, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Apoquindo 2827, Chile.*

### **ABSTRACT**

Grinding media is of great concern in the mining industry mainly because its consumption represents an important part of the costs during mineral processing and consequently of the total mining business OPEX. In addition, grinding media consumption impacts directly on flotation performance through negative contamination by corrosion, affecting the pulp chemical potential making complex the understanding and control of the process because also galvanic interactions between mineral species occur. In addition, during the process there is also a physical consumption of the grinding media through erosion and impact. In both cases, mineralogy has an important role because pulp abrasion power, chemical reactivity, rheology, hardness and other variables depend on the minerals contained into the pulp and their combinations.

In the present study a geometallurgical and phenomenological model, which describes the grinding media consumption and its relationship with mineral hardness expressed by Bond Work Index, was obtained based on advanced mineral characterization techniques such as Hylogger3<sup>TM</sup>, X-ray diffraction, X-ray fluorescence and experimental grinding test using a laboratory mill applied on Chilean copper porphyry pulps. The model allows recognizing which minerals combination are more influential on overall grinding media consumption and which is the role of the hardness on this phenomena.

**D.2. International Journal of Mineral Processing/Minerals Engineering (Pending submit)**

**GEOMETALLURGICAL MODELLING FOR GRINDING MEDIA CONSUMPTION BASED ON ADVANCED MINERAL CHARACTERIZATION TECHNIQUES**

\*E. Díaz<sup>1</sup>, L. Voisin<sup>1</sup> and W. Kracht<sup>1</sup>, and V. Montenegro<sup>2</sup>

*<sup>1</sup>Advanced Mining Technology Center (AMTC), University of Chile  
DIMin, Mining Department, University of Chile*

*Av. Tupper 2069  
Santiago, Chile*

*\*[eduardo.diaz.v@ug.uchile.cl](mailto:eduardo.diaz.v@ug.uchile.cl)*

*<sup>2</sup>CSIRO Chile, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization*

*Av. Apoquindo 2827  
Santiago, Chile*

**ABSTRACT**

Grinding media is of great concern in the mining industry mainly because its consumption represents an important part of the costs during mineral processing and consequently, of the total mining business OPEX. In addition, grinding media consumption impacts directly on flotation performance through negative contamination by corrosion, affecting the pulp chemical potential, complicating the understanding and control of the process, as galvanic interactions between mineral species also occur. In addition, during the process there is also a physical consumption of the grinding media through erosion and impact. In both cases, mineralogy has an important role because pulp abrasion power, chemical reactivity, rheology, hardness and other variables depend on the minerals contained in the pulp and their interactions. In the present study, a geometallurgical and phenomenological model, which describes the grinding media consumption and its relationship with mineral hardness expressed by Bond Work Index, was obtained based on advanced mineral characterization techniques such as Hylogger<sup>3</sup>™, X-ray diffraction, X-ray fluorescence and experimental grinding tests using a laboratory mill applied on Chilean copper pulps. The results obtained show that pH has an important effect on grinding media consumption, because corrosion varies with hydrogen ions availability. Also, mineral hardness depends on mineralogical composition, but textural analysis must be performed to have a better description of this property. Finally, minerals present in a sample define the grinding media consumption mechanism, because a sample with harder minerals and a greater value of Bond Work index is capable of protecting grinding media from impact wear, while a sample with lower hardness but with a big sulfide minerals content would be more aggressive with grinding media because corrosion is more important in this case. The geometallurgical model obtained is capable to relate the grinding time, mineral hardness, content of sulfide minerals and grinding pH to estimate the grinding media consumption.