



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

**RECUPERACIÓN DE COBRE EN RELAVES MINEROS VÍA LIXIVIACIÓN, USANDO  
UN NUEVO SOLVENTE VERDE**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS

**LUCAS MARCELO DROGUETT GONZÁLEZ**

**PROFESORA GUIA:**  
ANDREINA GARCIA GONZALEZ

**PROFESOR CO-GUIA:**  
HUMBERTO ESTAY CUENCA

**MIEMBRO DE LA COMISIÓN:**  
PÍA HERNÁNDEZ AVENDAÑO

SANTIAGO DE CHILE

2024

## RESUMEN

El contexto nacional minero y su proyección, así como sugiere la tendencia a la exportación de concentrados y un aumento en la producción, también muestra el aumento en la generación de relaves mineros. Actualmente, se producen relaves a una tasa de 530 millones de metros cúbicos al año, a modo de ejemplificar, cada 36 horas la cantidad de relaves que se depositan equivalen a un cerro Santa Lucía, y se espera que en 20 años igual volumen se logre en 21 horas, es decir, un aumento en un 41,7%. En estos depósitos se encuentran elementos críticos potencialmente susceptibles a ser recuperados como por ejemplo el cobre, cobalto, REE y galio.

Este trabajo tiene como objetivo la aplicación de un nuevo solvente verde del tipo líquido iónico para lixiviar minerales de cobre en relaves mineros. Esto, desde la síntesis del solvente, hasta el estudio del impacto mineralógico en las recuperaciones de cobre y hierro. Para ello se estudian geoquímica y mineralógicamente 5 muestras distintas, una de concentrado, tres de relave pertenecientes al depósito El Buitre (Tierra Amarilla) y una de relave proveniente del tranque Chancón (Rancagua).

Se llevó a cabo la síntesis del solvente, que consistió en añadir ácido sulfúrico a Etilendiamina bajo condiciones controladas. El solvente obtenido se añadió junto a peróxido de hidrógeno como agente oxidante, obteniendo recuperaciones de 95% de cobre para el concentrado en 12 horas a una temperatura de 55°C. Para las muestras de relave se obtuvieron cinéticas muy similares a pesar de tener composiciones diferentes, donde la velocidad de disolución de cobre es considerablemente rápida en las primeras 2 horas, para luego obtener un máximo de recuperación de cobre de 53,4% para la muestra de Chancón y en promedio de 45,9% para las muestras de El Buitre después de 24 horas. Lo anterior, con una densidad de pulpa del 10 g/L, 55°C y una velocidad de agitación de 550 rpm. Según las mineralogías se concluye que las principales gangas que pueden afectar a la eficacia en la lixiviación serían la calcita por su alta reactividad en ambientes ácidos compitiendo con los minerales de cobre, y por otro lado los minerales de hierro como la magnetita, hematita o pirita, considerando el efecto galvánico calcopirita – pirita y la importancia del hierro en el potencial rédox. Se aplicó el modelo de núcleo sin reaccionar a los resultados de cinética en concentrado, obteniendo que se ajusta mejor al control difuso.

Para desarrollar una tecnología sustentable, no es suficiente realizar un proceso amigable con el medio ambiente, sino que debe ser rentable como negocio. Por lo cual se presentan una serie de consideraciones para evaluar el potencial del uso de este mecanismo de lixiviación en una operación real, dentro de las más importantes se encuentra el desarrollar un estudio geoestadístico de las leyes, para optimizar parámetros hidrometalúrgicos y con ello realizar un estudio de VAN y TIR para decidir la rentabilidad.

## ABSTRACT

The national mining context and its projection, as well as suggesting a trend towards the exportation of concentrates and an increase in production, also show a rise in the generation of mining tailings. Currently, tailings are produced at a rate of 530 million cubic meters per year. To illustrate, every 36 hours, the amount of tailings deposited is equivalent to a Santa Lucía hill, and it is expected that in 20 years, the same volume will be achieved in 21 hours, representing an increase of 41,7%. In these deposits, there are critical elements potentially susceptible to recovery, such as copper, cobalt, rare earth elements (REE), and gallium.

This work aims to apply a new green solvent of the ionic liquid type for leaching copper minerals in mining tailings. This includes synthesizing the solvent and studying the mineralogical impact on copper and iron recoveries. Geochemical and mineralogical studies are conducted on five different samples: one concentrate, three tailings from the El Buitre deposit (Tierra Amarilla), and one tailing from the Chancón tailings dam (Rancagua).

The synthesis of the solvent involved adding sulfuric acid to ethylenediamine under controlled conditions. The resulting solvent was added along with hydrogen peroxide as an oxidizing agent, achieving 95% copper recovery for the concentrate in 12 hours at a temperature of 55°C. For the tailings samples, very similar kinetics were obtained despite their different compositions, with copper dissolution rates being considerably fast in the first 2 hours, followed by a maximum copper recovery of 53,4% for the Chancón sample and an average of 45,9% for the El Buitre samples after 24 hours. This was achieved with a pulp density of 10 g/L, 55°C, and an agitation speed of 550 rpm.

According to mineralogical analysis, it is concluded that the main gangue minerals that may affect leaching efficiency are calcite due to its high reactivity in acidic environments, competing with copper minerals, and on the other hand, iron minerals such as magnetite, hematite, or pyrite, considering the chalcopyrite-pyrite galvanic effect and the importance of iron in redox potential. The unreacted core model was applied to the kinetics results in the concentrate, showing a better fit to diffuse control.

To develop sustainable technology, it is not enough to carry out an environmentally friendly process; it must also be profitable as a business. Therefore, a series of considerations are presented to evaluate the potential of using this leaching mechanism in a real operation. Among the most important considerations is the development of a geostatistical study of ore grades to optimize hydrometallurgical parameters and thus conduct a Net Present Value (NPV) and Internal Rate of Return (IRR) study to decide on profitability.

*Dedicado a ti, quien despertó en mí el gusto por la minería.*

## Agradecimientos

A ti madre por todo el esfuerzo y dedicación, gracias a ti nunca me faltó nada aun siendo madre y padre al mismo tiempo. Gracias por siempre apoyar mis decisiones y por ser tan buena mujer, gracias a ti estoy acá. Recuerda que siempre serás mi ejemplo en la vida.

A mi abuelo y padre a la vez, el cual nunca dudó en criarme como un hijo y enseñarme a ser un hombre correcto y amante de su familia. Quien despertó en mi la curiosidad por llevar a cabo este tema de memoria. Estés donde estés espero que te pueda hacer sentir orgulloso.

A mi abuela por siempre ser incondicional, por regalarme y aportar con todo su cariño, espero disfrutarte por muchos años más.

A mi hermana por el gran cariño, y demostrarme la importancia de luchar.

A Fernanda, por ser mi apoyo en todo, gracias a ti he logrado lo que veía imposible, eres un ejemplo increíble de superación, espero que te sientas tan orgullosa como yo lo estoy de ti.

A Lucila, Antonia, Francisca, Juan Francisco y José por acompañarme y ayudarme en mi desarrollo.

A mi profesora guía Andreina García por abrirme las puertas y no dudar en apoyar mi idea, dándome todas las herramientas para lograr esto.

Al profesor Humberto por las oportunidades, guiarme y aconsejarme con su gran conocimiento.

A la profesora Pía Hernández por toda la confianza, apoyo y disposición.

Al profesor Emilio Castillo, por darme oportunidades y brindarme apoyo cuando más lo necesité.

Al equipo AMTC de procesos y de materiales, en especial a Vania Rojas por su entrega, disposición y aprendizaje entregado.

Jamás lo habría logrado solo, me faltan palabras para expresar tanta gratitud.



# Tabla de contenido

1. INTRODUCCION.....	1
1.1 Motivación.....	1
1.2 Hipótesis de trabajo .....	2
1.3 Objetivos.....	3
1.3.1 Objetivo general .....	3
1.3.2 Objetivos específicos.....	3
1.4 Metodología.....	3
2. Marco teórico.....	4
2.1 Procesamiento y metalurgia del cobre.....	4
2.1.1 Minerales sulfurados de cobre.....	4
2.1.2 Concentración vía flotación.....	5
2.1.3 Pirometalurgia del cobre.....	6
2.1.4 Relaves y sus depósitos .....	8
2.1.5 Lixiviación.....	11
2.1.5.1 Mecanismo y cinética .....	11
2.2 Líquidos iónicos .....	16
2.2.1 Definición .....	16
2.2.2 Antecedentes en lixiviación de minerales.....	16
2.2.2.1 Trabajos previos de lixiviación utilizando líquidos iónicos .....	17
Trabajo de Khojasteh.....	19

2.2.2	Uso industrial de los líquidos iónicos.....	20
2.3	Técnicas de caracterización química y mineralógicas.....	20
2.3.1	Difracción de Rayos X (XRD) .....	20
2.3.2	ICP-MS .....	21
3.	Metodología.....	23
3.1.	Extracción de muestras de relave .....	23
3.1.1	Selección de depósitos de relave .....	23
3.1.2	Obtención de la muestra .....	24
3.1.3.	Montaje experimental .....	25
3.1.4.	Procedimiento experimental .....	26
3.1.5	Estimación extracción de cobre y hierro .....	31
3.1.6	Modelo de Lixiviación .....	31
4.	Resultados y discusión .....	32
4.1	Caracterización de las muestras.....	32
4.1.1	Caracterización Geoquímica.....	32
4.1.2	Caracterización mineralógica .....	34
4.1.2	Distribución granulométrica .....	35
4.1.3	Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	36
4.2	Síntesis del líquido iónico .....	36
4.3.	Caracterización del solvente.....	38
4.3.1	FT- IR.....	38
4.3.2	Difracción de Rayos X (DRX) .....	39

4.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	40
4.3.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (C NMR y H NMR).....	40
4.4 Pruebas exploratorias de lixiviación del concentrado calcopirítico .....	42
4.5 Perfiles de temperatura .....	43
4.6 Cinéticas de lixiviación .....	45
4.6.1 Influencia de la mineralogía en la recuperación de cobre y hierro.....	47
4.7 Modelo de núcleo sin reaccionar .....	51
4.8 Comparación de los resultados obtenidos .....	52
4.9 Reprocesamiento de relaves como negocio minero .....	53
4.9.1 Propuesta de procesamiento para los relaves estudiados.....	54
5. Conclusiones generales .....	56
6. Recomendaciones .....	57
7. Bibliografía.....	58
ANEXOS .....	61
Anexo A: Propuesta árbol de decisión para el reprocesamiento de relaves .....	61
Anexo B: NSR para muestras de relave .....	63



## Índice de figuras

Figura 1: Diagrama proceso celda de flotación (Muñoz et al., 2014).....	5
Figura 2: Esquema tranque de relaves tradicional.....	9
Figura 3: Esquema Conversión Progresiva (Coesa, 2013). ....	12
Figura 4: Esquema NSR (Coesa, 2013). ....	12
Figura 5: Alternativas de lixiviación (Domic, 2001). ....	15
Figura 6: Pozo de muestreo Chancón.....	24
Figura 7: Ubicación de los pozos en el relave El Buitre (Kotthoff, 2020). ....	25
Figura 8: Diagrama montaje experimental. ....	26
Figura 9: Mastersizer 3000. ....	29
Figura 10: Montaje síntesis .....	29
Figura 11: SEM, a la izquierda relave de Chancón, a la derecha concentrado. ....	36
Figura 12: Líquido iónico sintetizado previo al lavado. ....	37
Figura 13: Solvente resultante.....	37
Figura 14: FT-IR del solvente sintetizado en este trabajo, junto con la estructura molecular. .....	38
Figura 15: XRD del solvente sintetizado.....	39
Figura 16: SEM del solvente sintetizado.....	40
Figura 17: H NMR.....	41
Figura 18: C NMR.....	41
Figura 19: Perfil de recuperaciones de cobre y hierro según la cantidad usada de líquido iónico, donde se realiza la prueba para dos síntesis del líquido iónico. ....	43

Figura 20: Recuperación de cobre en función de la temperatura.....	44
Figura 21: Efecto de la temperatura en el H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . (Antonijević, 2006). .....	44
Figura 22: Recuperación de hierro en función de la temperatura. ....	45
Figura 23: Curvas de recuperación de Cobre para distintos tiempos para muestra de concentrado calcopirítico (Cpy), relave de Chancón (R) y relave de El Buitre (RAD, RPB y RB) .....	46
Figura 24: Curvas de recuperación de Hierro para distintos tiempos para muestra de concentrado calcopirítico (Cpy), relave de Chancón (R) y relave de El Buitre (RAD, RPB y RB) .....	47
Figura 25: Diagrama de Pourbaix Cu-Fe (Barton, 2022) .....	50
Figura 26: Control por reacción química para el modelo NSR.....	52
Figura 27: Control por difusión para el modelo NSR. ....	52
Figura 28: Diagrama propuesta lixiviación.....	55
Figura 29: Árbol de decisión reprocesamiento de relaves (ECOMETALS, 2020). .....	62
Figura 30: Ajuste Modelo NSR Difusional RAD .....	63
Figura 31: Ajuste Modelo NSR Químico RAD.....	63
Figura 32: Ajuste Modelo NSR Difusional RPB .....	64
Figura 33: Ajuste Modelo NSR Químico RPB.....	64
Figura 34: Ajuste Modelo NSR Difusional R.....	65
Figura 35Ajuste Modelo NSR Químico R .....	65
Figura 36: Ajuste Modelo NSR Difusional RB.....	66
Figura 37: Ajuste Modelo NSR Químico RB.....	66

## Índice de tablas

Tabla 1: Minerales sulfurados de cobre .....	4
Tabla 2: Principales elementos en los relaves chilenos (SERNAGEOMIN, 2022). .....	10
Tabla 3: Resumen ecuaciones NSR control por difusión (Izquierdo, 2004).....	13
Tabla 4: Resumen ecuaciones NSR control químico (Izquierdo, 2004). .....	13
Tabla 5: Resumen de los principales estudios de lixiviación de calcopirita con LI's. ....	18
Tabla 6: Principales "nuevos" agentes con sus costos y problemas (Barton, 2022). .....	19
Tabla 7: Características depósitos (SERNAGEOMIN, 2022). .....	23
Tabla 8: Geoquímica muestras de relave, valores en porcentaje, se muestran en una escala de grises según el valor. ....	33
Tabla 9: Geoquímica concentrado, valores en porcentaje, se muestran en una escala de grises según el valor.....	33
Tabla 10: Mineralogía Relaves, valores en porcentaje, se muestran en una escala de grises según el valor.....	35
Tabla 11: Granulometría muestras, valores en porcentaje. ....	36
Tabla 12: Grupos funcionales y ligando del solvente.....	39
Tabla 13: Resumen mineralogía inicial de las muestras y recuperaciones de cobre y hierro .....	48
Tabla 14: Caracterización de la cinética según el modelo de núcleo sin reaccionar.....	51

# Nomenclaturas

## Ecuaciones de NSR.

$X_B$ : Fracción molar de B.

R: Radio externo

r: Radio interno

$\tau$ : Tiempo necesario para la reacción completa

$\rho_B$ : Densidad molar de B en el sólido

$C_{Ag}$ : Concentración de A en la etapa gaseosa

$k_{Ag}$ : Coeficiente cinético de A en la etapa gaseosa

# 1. INTRODUCCION

## 1.1 Motivación

La minería de cobre en Chile produjo 5,62 millones de toneladas de cobre en el 2021, y se estima un aumento del 17% de producción a 2033, es decir 6,58 millones de toneladas (SERNAGEOMIN, 2022), esto como respuesta al crecimiento en la demanda a partir de la transición energética principalmente, de hecho, SERNAGEOMIN en el 2022 estimó que la demanda proveniente del proceso de migración hacia fuentes de energías limpias pasará de representar un 5% en la producción a un 15% al 2040. Estas proyecciones se enmarcan en una tendencia en la matriz productiva hacia el procesamiento de minerales sulfurados vía concentración ante la disminución de la disponibilidad de minerales oxidados (Córdova, 2019). Es más, la capacidad de la producción hidrometalúrgica en la próxima década pasaría de una participación de 25,1% de la producción total en 2021 (1,41 millones de toneladas), a un 6,3% de participación hacia 2033, lo que equivale a poco más de 416 mil toneladas, es decir una caída de 70,6%. Esto viene de la mano del cierre de casi 14 operaciones hidrometalúrgicas, quedando 20 operativas, 9 pertenecientes a la gran minería estatal y privada, más las 6 operaciones de ENAMI y 5 operaciones de mediana minería. El foco actual en temas de inversiones es expandir o extender la vida operacional de faenas de minerales sulfurados o incluso crear nuevas operaciones mineras en la línea de concentrados, lo que impactaría positivamente la producción de concentrados del país, la cual crecería un 46,4% entre los años 2021 y 2033, pasando de 4,21 millones de toneladas a 6,17 millones de toneladas, todo esto sin aumentos sustanciales en el consumo interno de concentrados en procesos FURE (SERNAGEOMIN, 2022).

El contexto nacional y su proyección, así como sugiere la tendencia a la exportación de concentrados y un aumento en la producción, también muestra el aumento en la generación de relaves mineros. Actualmente, se producen relaves a una tasa de 530 millones de metros cúbicos al año (SERNAGEOMIN, 2019), a modo de ejemplificar, cada 36 horas la cantidad de relaves que se depositan equivalen a un cerro Santa Lucía, y se espera que en 20 años igual volumen se logre en 21 horas, es decir, un aumento en un 41,7% (Valdés, 2018), justificado también por la disminución de las leyes, por lo que es necesario desechar más por cada porcentaje de cobre a recuperar.

Estos volúmenes son dispuestos de distintas formas, pero todas convergen en un cambio en la topografía, una modificación al paisaje de la zona elegida para su depósito y considera un riesgo ambiental. Además, aquellos más antiguos no necesariamente se ceñían a regulaciones tan estrictas como las que existen hoy (Ministerio de Minería, 2011), por lo que su ubicación no siempre se realizaba en las zonas más seguras, sino que en las de menor costo para las operaciones mineras.

Es así como actualmente se pueden encontrar relaves abandonados o inactivos cercanos a incluso en áreas pobladas. Estos desechos pueden tener diversos efectos sobre los suelos, como su degradación, acidificación, salinización, entre otros (Oyarzun et al., 2011). A pesar de lo anterior, para las comunidades aledañas son usualmente entendidos como fuentes de contaminación (Fundación Chile, 2017) representando para ellos una amenaza que debe ser tratada.

A octubre del 2022 se tenían 764 depósitos de relaves de los cuales un 14% se encuentran activos, un 62% inactivos, un 23% abandonados y un 1% en construcción y revisión (SERNAGEOMIN, 2022). Estos desechos forman parte del paisaje y algunos efectivamente se pueden considerar como Pasivos Ambientales Mineros (PAM), es decir, faenas mineras abandonadas o paralizadas, incluyendo sus residuos, que constituyen un riesgo significativo para la vida o salud de las personas o para el medio ambiente (SERNAGEOMIN, 2018).

Ver los relaves mineros solo como pasivos ambientales es una mirada anticuada y no se condice con los esfuerzos y muestras de interés que han mostrado distintos actores en la minería, es más, se fundamenta en los indicadores de la Política Nacional Minera 2050 (PNM 2050) la importancia de identificar elementos de economía circular en minería secundaria. El interés en la recuperación de elementos de valor desde residuos mineros ha ido en crecimiento en los últimos años, ya que además de generar valor comercial también permite reducir el volumen a ser depositado y liberar espacios físicos que pueden estar o no en cercanías de las comunidades.

El proceso metalúrgico a utilizar para reprocesar los relaves no es trivial, depende de la mineralogía, las tecnologías disponibles y las características físicas del relave (Ecometals, 2022). La ventaja de utilizar métodos de lixiviación es el menor consumo de energía y agua, menor costo de inversión en infraestructura y equipos y utilización de instalaciones remanentes que han cerrado por el agotamiento de minerales oxidados.

## **1.2 Hipótesis de trabajo**

Los minerales sulfurados de cobre remanentes en los relaves mineros (principalmente calcopirita) pueden ser lixiviados utilizando un solvente amigable con el medioambiente, como lo es el [EDA]  $[\text{HSO}_4]$ , configurando un proceso de reprocesamiento de relave vía hidrometalúrgica sustentable, es decir, considerando además conceptos de beneficio social y económico.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo general**

Estudiar la eficiencia de un nuevo solvente verde del tipo líquido iónico para lixiviar minerales de cobre en relaves mineros.

### **1.3.2 Objetivos específicos**

1. Caracterizar concentrado calcopirítico y relaves objetivo química y mineralógicamente.
2. Sintetizar y caracterizar el líquido iónico preparado
3. Determinar la cinética de lixiviación de cobre y hierrotanto para el concentrado calcopirítico como para las muestras de relave objetivo.
4. Optimizar los parámetros de reacción en muestra de calcopirita, para vislumbrar los más críticos en la lixiviación.

## **1.4 Metodología**

La metodología general para realizar el estudio propuesto sigue en el orden que se enumera a continuación:

1. Realizar una búsqueda bibliográfica de los posibles solventes a utilizar, considerando factores económicos, medioambientales, de disponibilidad y eficiencia. Una vez seleccionado, proceder a la síntesis del solvente.
2. Considerar un depósito de relaves con una ley promedio, de fácil acceso, correspondiente a un proceso de concentración de pequeña escala. Para luego extraer muestras, las cuales son caracterizadas física, química y mineralógicamente.
3. Realizar pruebas de laboratorio de lixiviación con muestra mineral de calcopirita para optimizar parámetros de reacción, para analizar aplicabilidad al procesamiento del relave. Siguiendo con las pruebas del desecho minero, analizando químicamente el PLS resultante.
4. Dada la mineralogía del relave, realizar hipótesis sobre la interacción de minerales de ganga con la lixiviación y su efecto en la recuperación metalúrgica.

## 2. Marco teórico

La presente sección se dividirá por una parte en el procesamiento y metalurgia del cobre, y por otra en los líquidos iónicos aplicados a la lixiviación de minerales sulfurados.

### 2.1 Procesamiento y metalurgia del cobre

#### 2.1.1 Minerales sulfurados de cobre

El cobre se encuentra en la corteza terrestre, formando compuestos con otros elementos como el azufre y el oxígeno. Como resultado, existe una amplia gama de sulfuros de cobre, como se muestra en la Tabla 1. Estos sulfuros pueden dividirse en dos grupos: sulfuros primarios y sulfuros secundarios. Los sulfuros primarios se encuentran más lejos de la superficie terrestre, mientras que los sulfuros secundarios se localizan en la corteza terrestre por encima de los sulfuros primarios y por debajo de los óxidos (Soto, 2018).

Tabla 1: Minerales sulfurados de cobre

Mineral	Composición
Calcopirita	$\text{CuFeS}_2$
Calcosita	$\text{Cu}_2\text{S}$
Covelina	$\text{CuS}$
Bornita	$\text{Cu}_5\text{FeS}_4$
Digenita	$\text{Cu}_9\text{AsS}_5$
Tenantita	$(\text{CuFe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$
Enargita	$\text{Cu}_3\text{AsS}_4$
Idaita	$\text{Cu}_5\text{FeS}_6$

La principal fuente de cobre procede de los yacimientos tipo pórfidos, donde se encuentra una combinación de los minerales especificados. Una mena típica de sulfuro de cobre contiene varios niveles de tipos de sulfuro de hierro, como piritita ( $\text{FeS}_2$ ) y pirrotita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ). El oro y la plata suelen estar presentes y pueden estar asociados a los sulfuros o encontrarse de forma independiente. Las partículas de ganga pueden consistir en una serie de minerales de silicato, desde cuarzo hasta talco y arcillas. También puede haber minerales de ganga en forma de carbonatos (FMC, 2023).



## 2.1.2 Concentración vía flotación

La flotación es un proceso fisicoquímico utilizado para concentrar partículas minerales separando especies mediante la adherencia selectiva de burbujas de aire a partículas minerales valiosas hidrófobas que repelen el agua de su superficie. Esto forma agregados de partículas-burbujas con una densidad aparente inferior a la de la pulpa, lo que hace que floten sobre ella en forma de espuma, creando un concentrado rico en el elemento valioso. Al mismo tiempo, las partículas no valiosas o ganga se eliminan a través de las colas de flotación tal como se muestra en la Figura 1 (Gutiérrez, 2017).

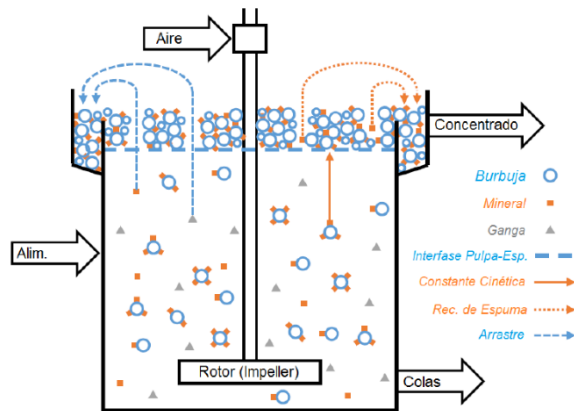


Figura 1: Diagrama proceso celda de flotación (Muñoz et al., 2014)

Para entender la composición del relave y los posibles elementos que podría tener hay que entender los reactivos que se utilizan en flotación, los cuales se detallan a continuación.

### - Colectores

Los colectores son sustancias orgánicas conformadas por un anión o catión que posee una estructura integrada por una parte polar y otra apolar. La parte polar del ion se adsorbe en la superficie del mineral mientras que el extremo apolar, constituido por una cadena de hidrocarburos, queda orientada hacia la fase acuosa, dando así el carácter hidrofóbico a las partículas minerales. De esta forma las partículas minerales son capaces de repeler el agua y adherirse selectivamente a las burbujas de gas (Castro, 2003).

Existen diversos tipos de colectores, clasificándose en ionizables y no ionizables como el aceite y querosene. Dentro de los colectores ionizables se encuentran los catiónicos y aniónicos, dentro de éstos últimos existen los colectores del grupo sulfhidrilo y oxhidrilo. En el grupo sulfhidrilo o tiol se encuentran los xantatos, xantoformiatos, ditiofosfatos y

tionacarbamatos, mientras que en el grupo oxhidrilo se encuentran los oleatos, sulfatos y sulfonatos (Velásquez, 2018).

- Espumantes

Los espumantes son reactivos que, al igual que los colectores, están constituidos por una cabeza polar orientada hacia la fase líquida y una cola de hidrocarburos orientada hacia la fase gas. Estos reactivos permiten modificar las propiedades superficiales de las burbujas generadas al interior de las máquinas de flotación, disminuyendo así el tamaño de ellas y de esta forma lograr el incremento del área de contacto de la burbuja con la partícula mineral. Además, mediante la utilización de espumantes, se logra la estabilización de la espuma y la reducción del tiempo de inducción o tiempo mínimo necesario para romper el film líquido existente entre la partícula-burbuja hasta que se produzca adhesión entre ambas fases (Gaxelia, 2008). En cuanto a su clasificación, los espumantes se agrupan en alcoholes -alifáticos, cíclicos y aromáticos- y glicoles. Los alcoholes permiten un buen control del tamaño de la burbuja mientras que los glicoles generan una espuma más estable que los primeros (Yianatos, 2005).

- Modificadores

Los modificadores tienen como función el cambio de las condiciones físico-químicas del sistema para mejorar la eficiencia del proceso de flotación. Es así como dentro de los reactivos modificadores se encuentran los dispersantes tanto orgánicos e inorgánicos, los depresantes inorgánicos y orgánicos, reactivos reguladores del pH, como lo son la cal y el ácido sulfúrico, y los activadores, dentro de los cuales se encuentran los reactivos sulfidizantes, surfactantes catiónicos, cationes polivalentes, entre otros (Yianatos, 2005).

### **2.1.3 Pirometalurgia del cobre**

El 80% del cobre primario mundial se extrae de minerales sulfurados. En Chile el 70% del cobre mina producido es procesado por beneficio de minerales (chancado, molienda y flotación) y el 25% del cobre mina producido, es tratado por vía pirometalúrgica (COCHILCO, 2016).

El proceso de flotación tiene como producto final un concentrado con aproximadamente un 30% de cobre. Posterior a este se realiza la pirometalurgia que corresponde a un

conjunto de procesos a alta temperaturas, prescindiendo de una fase acuosa. Estos procesos son: secado, tostación, fusión, conversión y refinación.

En particular, el proceso principal, fusión, es una operación de concentración a alta temperatura, que consiste en fundir entre 1.150 y 1.250 °C los concentrados o los concentrados parcialmente tostados para producir dos fases líquidas separables dada la inmiscibilidad que ellas logran en el proceso. La fase rica en cobre, en forma de sulfuro además de hierro sulfurado, se llama "mata" o "eje", y la fase rica en óxidos de hierro se llama escoria. Su objetivo principal es asegurar que el cobre de la carga alimentada esté como sulfuro en la mata (Ibañez, 2010). En Chile la principal tecnología utilizada en fundición son los hornos de fusión en baño, los cuales son más eficientes ya que utilizan la energía que proviene de las reacciones de oxidación que ocurren dentro del reactor (Bustamante, 2003).

Si bien la vía pirometalúrgica corresponde a la manera preferida para procesar minerales sulfurados de cobre, no está exenta de ciertas problemáticas generales. Dentro de las dificultades que presenta COCHILCO en 2017 menciona las siguientes:

a) Generación de SO<sub>2</sub>: Si bien se puede producir ácido a partir de éste, cuando sus concentraciones son altas, su transporte es caro y tiene altas restricciones de carácter ambiental. Cuando los gases se encuentran muy diluidos se debe implementar un método de tratamiento, ya que su emisión al medioambiente está restringida, y esto siempre tiene altos costos asociados.

b) Generación de Arsénico: Algunos minerales de cobre contienen arsénico, que es altamente tóxico y se libera al aire en el proceso de pirometalurgia. Sus emisiones también están restringidas, y una vez que se capta se debe almacenar de manera estable, para lo cual debe ser sometido a un tratamiento posterior.

c) Generación de otros gases: Al igual que el SO<sub>2</sub> y el arsénico, en el proceso pirometalúrgico se generan otros gases tóxicos para el ambiente, los cuales deben ser captados y tratados posteriormente.

d) Manejo de productos: Se requiere transferir productos como eje y escoria entre los diversos hornos, lo que puede resultar complejo ya que es difícil controlar las emisiones de gases como SO<sub>2</sub> durante el trayecto.

e) Consumo de energía: Dadas las altas temperaturas de los procesos, alrededor de los 1.250°C, la demanda de energía es bastante alta (el proceso de fundición utiliza 2.523 MJ por tonelada de mineral procesado, versus el proceso de lixiviación que utiliza 39 MJ por tonelada de mineral procesado) (Cochilco, 2017). Esto se contrarresta con la posibilidad de utilizar los propios sulfuros como combustible, pero para no perder esta

energía se requieren sistemas de recuperación de calor, lo que se logra desde los gases, pero no así para el eje y escoria. Por otra parte, un gran porcentaje del calor se pierde, por ejemplo, en los hornos por radiación, para lo que no hay una medida de control.

f) Control de emisión de polvo del proceso: La emisión de polvo complica el manejo de los gases en los hornos, lo que implica equipos recuperadores de mayor costo y volumen.

## **2.1.4 Relaves y sus depósitos**

### **2.1.4.1 Definición de relaves**

Los relaves son un tipo de residuo minero que se constituye por una combinación de materiales sólidos de grano fino (típicamente tamaño limo, en el rango de 0.001 a 0.6 mm) que quedan luego de que los metales y minerales recuperables se han extraído de la mena durante la recuperación (Tailing Management, 2016). Como se utiliza agua en este proceso, el relave adquiere una consistencia lodosa, formando una “pulpa o lodo de relave”. Esta pulpa fluctúa en la práctica con una razón aproximada de agua/sólido que va del orden de 1:1 a 2:1. Las características y el comportamiento de esta pulpa dependerán de la razón agua/sólido, de las características de las partículas sólidas y de los aditivos químicos que sean empleados durante el proceso de flotación (Ramírez, 2007).

### **2.1.4.2 Depósitos de relaves y tipos**

Los relaves pueden ser almacenados en una variedad de formas, dependiendo de sus propiedades físicas y naturaleza química, la topografía del sitio, condiciones climáticas, regulaciones y restricciones ambientales, y el contexto socioeconómico en el cual se encuentren las operaciones mineras y la planta de procesamiento (Tailings management, 2016). Atendiendo lo anterior, los distintos tipos que se consideran en la actualidad en Chile indicados en el “Reglamento para la Aprobación de Proyectos de Diseño, Construcción, Operación y Cierre de Depósitos de Relaves”, son:

-Tranque de relave: depósito en el cual el muro es construido por la fracción más gruesa del relave (arenas), compactado, proveniente de un hidrociclón. La parte fina (lana), se deposita en la cubeta del depósito (ver Figura 2).

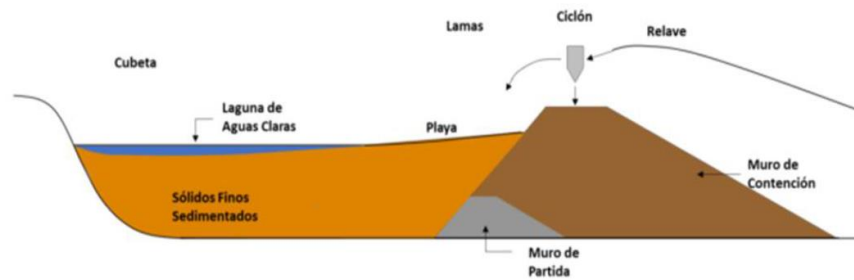


Figura 2: Esquema tranque de relaves tradicional

-Embalse de relave: depósito en donde el muro de contención está construido de material de empréstito y se encuentra impermeabilizado en el coronamiento y en su talud interno. La impermeabilización puede estar realizada con un material natural de baja permeabilidad o sintético como geomembrana de alta densidad. También se llaman embalses de relaves aquellos depósitos ubicados en alguna depresión del terreno en que no se requiere construcción de un muro de contención (Ministerio de Minería, 2007).

-Relave Espesado: depósitos en el que la superficie es previamente sometida a un proceso de sedimentación, mediante espesadores, que favorece la sedimentación de los sólidos con el objetivo de retirar parte importante del agua contenida, la que puede ser re- utilizada para reducir el consumo hídrico de fuentes de agua limpia. El depósito de relave espesado se construye de forma tal que impida que el relave fluya a otras áreas distintas a las del sitio autorizado, y contar con un sistema de piscinas de recuperación de agua remanente que pudiese fluir fuera del depósito.

-Relave Filtrado: depósito en que previamente el material se somete a un proceso de filtración en paños mediante filtros de prensa o bandas, donde se asegura una humedad menor a 20%.

-Relave en pasta: Corresponden a una mezcla homogénea de relaves sólidos y agua (entre 25 y 35% de agua), que contiene partículas finas menores a 20 micrones en una concentración en peso superior al 15%, muy similar a una pulpa de alta densidad. El depósito se efectúa sin necesidad de compactación, poseyendo una consistencia coloidal.

-Otros tipos: depósitos en minas subterráneas, en rajos abandonados, construidos por un pretil simple, del mismo material del relave, entre otros.

Además, SERNAGEOMIN clasifica los relaves en las siguientes categorías según su estado:

-Abandonado: Depósitos que no tienen dueño conocido ni resolución de origen. También se consideran abandonados si en terreno se verifica tal condición, o si se tiene información oficial o fidedigna que indique que no se efectuó ninguna medida de cierre.

-Activo: Depósito con dueño conocido y operando.

-No activo: Depósito con dueño conocido, pero fuera de operación.

### 2.1.4.3 Geoquímica de los relaves

De acuerdo con la última actualización publicada por el Sernageomin sobre el estudio de Depósitos de Relaves que recaba información de muestras tomadas desde el año 2015 hasta su última actualización en el país, se registran y analizan los resultados mediante los documentos denominados “Datos de Geoquímica de Depósitos de Relaves en Chile” y “Registro Geoquímico de Depósitos de Relaves en Chile”. De esta información es posible identificar 2.186 muestras, de las cuales 642 corresponden a depósitos tipo tranque de relaves de un total de 740 depósitos catastrados para ese periodo, siendo en su mayoría provenientes de la minería del cobre y subproductos principalmente.

En la Tabla 2, se pueden identificar los principales elementos según su abundancia en la corteza.

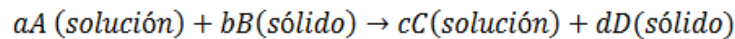
Tabla 2: Principales elementos en los relaves chilenos (SERNAGEOMIN, 2022).

Abundancia	Elementos
Elementos mayores formadores de roca	Silicio, aluminio, titanio, hierro, calcio, magnesio, manganeso, sodio, potasio, fósforo, azufre.
Elementos comunes en trazas por debajo del 1%	Cobre, vanadio, cromo, cobalto, níquel, zinc, rubidio, estroncio, circonio, niobio, bario, plomo, cesio, hafnio, tantalio, arsénico, escandio, itrio, molibdeno, antimonio, estaño, torio, plata, cadmio, bismuto, wolframio, uranio, oro y mercurio.
Tierras raras elementales	Lantano, cerio, praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio.

## 2.1.5 Lixiviación

### 2.1.5.1 Mecanismo y cinética

El proceso de lixiviación se entiende como una reacción heterogénea de sólido-líquido, en donde un mineral está en contacto con un reactivo para así obtener un producto deseado, como se muestra en la Ecuación 1.



Ecuación 1: Reacción disolución

Para estas reacciones existen diversos modelos que logran representar la disolución de una especie de interés, como por ejemplo el modelo del núcleo sin reaccionar o el modelo de conversión progresiva (Soto, 2018).

Los análisis de cinética representan un punto importante dentro de investigaciones, dado que esta entrega información que resulta vital desde un punto de vista práctico y conceptual, ya que establece las condiciones de operación y permite determinar los mecanismos y etapas controlantes involucradas. Además, posibilita la proyección de la velocidad de extracción de cobre en diversas condiciones de concentración de agentes lixiviantes y oxidantes, temperatura, etc. Un adecuado modelo cinético debe representar de la mejor manera posible el comportamiento del proceso real y debe poseer una expresión matemática simple y fácil de manejar (Soto, 2018).

#### 2.1.5.2 Modelos Cinéticos de Lixiviación

En la actualidad existen 2 modelos que permiten representar la lixiviación de un mineral, estos son: modelo de conversión progresiva y modelo de núcleo sin reaccionar. Ambos modelos buscan representar de la mejor manera posible el comportamiento del proceso real mediante una expresión matemática en lo posible simple y fácil de manejar. En lo siguiente se presentan los aspectos fundamentales y básicos de cada uno de ellos.

- **Modelo de Conversión Progresiva:** En este modelo se considera que el reactivo penetra y reacciona a través de toda la partícula sólida en todo instante, lo que origina diferentes velocidades de reacción en los distintos lugares de ésta (Izquierdo, 2004). De esta forma, las especies mineralógicas presentes en el sólido reaccionan continua y progresivamente en toda la partícula como muestra la Figura 3.

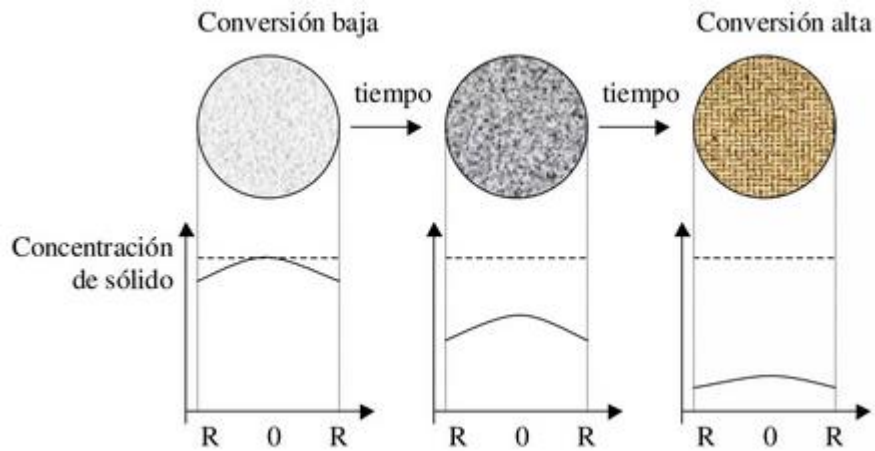


Figura 3: Esquema Conversión Progresiva (Coesa, 2013).

- **Modelo Núcleo Sin Reaccionar (NSR):** En este modelo de autoría asociada a Yagi y Kunii (1955), se considera que la reacción ocurre primero en la superficie externa de la partícula, formándose una zona superficial de reacción, que se mueve hacia el interior del sólido. Una vez que la reacción avanza, existirá en cualquier instante una zona reaccionada porosa de material completamente convertido (que comúnmente se denomina capa de ceniza o capa porosa) y una zona interna de material no reaccionado, que se reduce de tamaño a medida que avanza la reacción (Levenspiel, 2004), esto se puede apreciar en la Figura 4.

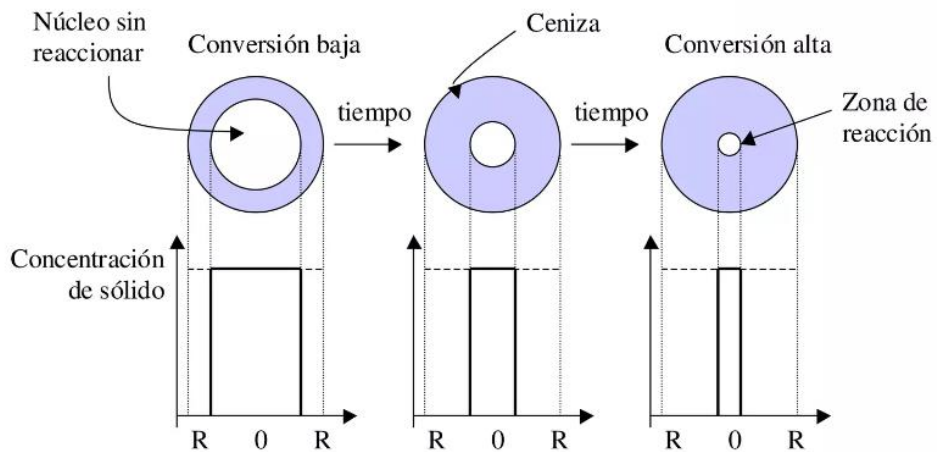


Figura 4: Esquema NSR (Coesa, 2013).

El modelo fue aplicado con éxito por Wadsworth (1972) a reacciones de lixiviación. Dentro del modelo del núcleo sin reaccionar, existen 3 tipos principales de control, el primero es por difusión en capa de fluido, el segundo por difusión en capa porosa y el restante por reacción química. Existe también un control de tipo mixto (Izquierdo, 2004). En la Tabla 3



y 4 se presentan las ecuaciones de cada modelo, junto con el significado de parámetros supuestos.

Tabla 3: Resumen ecuaciones NSR control por difusión (Izquierdo, 2004).

	Geometría	Control de la película gaseosa	Control de la difusión en la capa de cenizas
<b>Partículas de tamaño constante</b>	Cilíndrica $X_B = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_a R}{2bk_{Ag}c_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = X_A + (1 - X_B)\ln(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{4bDc_{Ag}}$
	Esférica $X_B = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_{Ag}c_{Ag}}$	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^2 + 2(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bDc_{Ag}}$
<b>Partículas de tamaño decreciente</b>	Esférica Partícula pequeña Velocidad baja (Régimen de Stokes)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{2/3}$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{2bDc_{Ag}}$	No hay capa de cenizas
	Esférica Partículas grandes Velocidad alta	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ $\tau = (cte) \frac{R^{3/2}}{c_{Ag}}$	No hay capa de cenizas

Tabla 4: Resumen ecuaciones NSR control químico (Izquierdo, 2004).

	Geometría	Control de la reacción química
<b>Partículas de tamaño constante</b>	Cilíndrica $X_B = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s c_{Ag}}$
	Esférica $X_B = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3$	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s c_{Ag}}$
<b>Partículas de tamaño decreciente</b>	Esférica Partícula pequeña Velocidad baja (Régimen de Stokes)	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_a R}{bk_s c_{Ag}}$
	Esférica Partículas grandes Velocidad alta	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_a R}{bk_s c_{Ag}}$

Tal como se mencionó anteriormente, en caso de que ninguna de las dos etapas controle por sí sola las cinéticas de lixiviación, se pueden sumar las resistencias debido a que actúan en serie y son lineales con respecto a la concentración, de manera que:

$$\tau = \tau_D + \tau_R$$

#### Ecuación 2: Control mixto

Debido a que los minerales de cobre presentan una mineralización relativamente homogénea a través de la ganga es posible aplicar el modelo NSR, considerando las etapas de difusión de reactivos (transporte) a través de la capa reaccionada o ganga, y de reacción (ataque químico) en la superficie del mineral. Como la mena y la ganga contienen distintas especies mineralógicas, lo que conlleva a distintas cinéticas, la etapa limitante durante la lixiviación puede ser la reacción o la difusión al interior de la partícula, o en ciertos casos ambas (Levenspiel, 2004).

#### 2.1.5.2 Lixiviación de minerales sulfurados

La lixiviación de sulfuros como la calcopirita tienen una cinética muy lenta, del orden de años en comparación con los minerales oxidados que tardan horas. (Quipe, 2014). La inhibición de su disolución de los sulfuros es debida a la formación de una capa insoluble en la superficie del mineral denominada capa pasivante (Burkin, 1969). La naturaleza de esta capa pasivante y las condiciones en las cuales se forma es aún objeto de debate y ha dado lugar a diferentes hipótesis. Algunos investigadores lo atribuyen a la formación de una capa de azufre (Muñoz, Miller, & Wadsworth, 1979; Dutrizac, 1990). Sin embargo, otros autores han propuesto la formación de un polisulfuro (Linge, 1976; Klauber, Bronswijk, & Watling, 2001), polisulfuros de cobre (Parker, RL, & Power, 1981; Hackl, 1995) o bien precipitados de hierro (Stott & Watling, 2000; Wang, Gan, & Hongbo, 2016). Dilucidar la naturaleza y en qué condiciones se forma la capa pasivante resulta clave para el desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de sulfuros primarios de cobre.

#### 2.1.5.3 Métodos de lixiviación

Existen diferentes métodos para lixiviar, que corresponden a la forma en que se contactan las soluciones lixiviantes con las menas (Figura 5). Siendo el método más común la lixiviación en pilas.

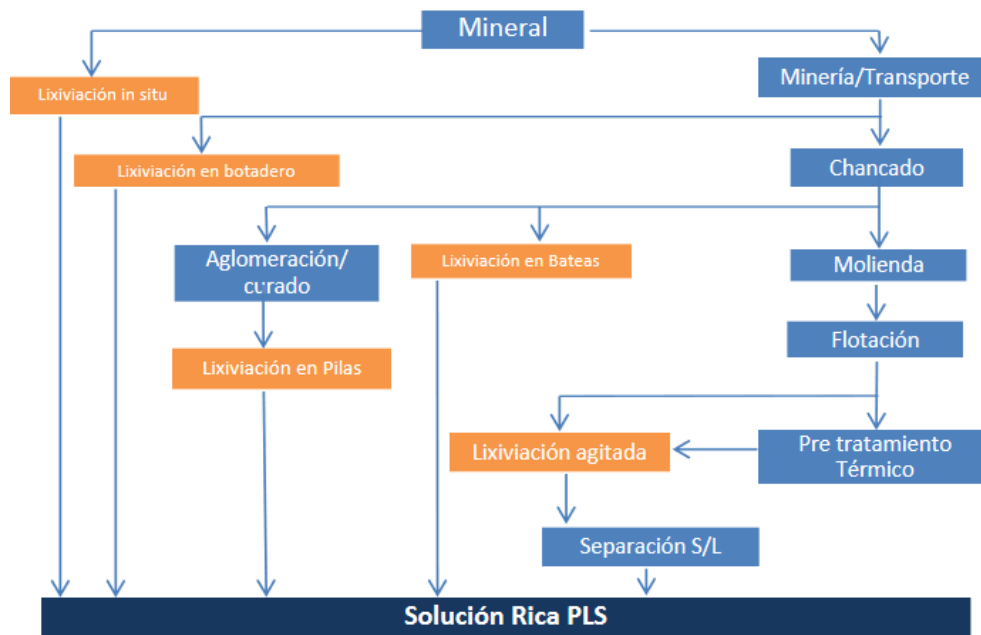


Figura 5: Alternativas de lixiviación (Domic, 2001).

#### 2.1.5.4 Lixiviación en pilas (química y bacteriana)

El mineral tiene una mayor ley que el utilizado en botadero (mayor a 0,4% soluble en ácido), por lo tanto, se justifica económicamente recurrir un tratamiento más complejo a través de una planta de chancado. El mineral puede ser óxido, mixto o sulfuro y puede recibir pretratamientos de lixiviación como curado con cloruro, curado férrico, curado ácido y /o aglomeración. Se amontona en pilas de 2 a 12 m y se riega con la solución lixivante. Una vez que se agota la pila, se puede construir un nuevo piso sobre la misma (pila estática) o se puede remover el piso lixiviado y construir una nueva pila en su lugar (pila dinámica). La solución rica de lixiviación conocida como PLS del inglés Pregnant Leach Solution- tiene una concentración de 3 a 10 g/L de Cu. La recuperación varía desde 75% a 90% dependiendo del mineral (COCHILCO, 2022).

El cobre se recupera en un periodo de 2 a 3 meses en el caso de óxidos y sobre 12 meses en el caso de sulfuros (Ibáñez, 2014). Para el caso de lixiviación bacteriana de minerales sulfurados, las bacterias se pueden reproducir de forma natural en las pilas, dependiendo de las condiciones en las que se encuentren, así como también es posible controlar su reproducción en reactores y ser transportadas a la pila como solución lixivante (Rodríguez, 2014). Es importante considerar que ciertas especies son tóxicas para las bacterias como cloruros y nitratos, pero con tiempo estas se pueden acondicionar para tolerar especies tóxicas en concentraciones de hasta 2 a 3 g/L (Ibáñez, 2014).

## **2.2 Líquidos iónicos**

### **2.2.1 Definición**

Los términos líquido iónico (LI) a temperatura ambiente, líquido iónico no acuoso, sal fundida, sal orgánica líquida y sal fundida, describen sales orgánicas que están líquidas a temperatura ambiente, en contraste con sales fundidas a alta temperatura. Los líquidos iónicos se han descrito como sales orgánicas con puntos de fusión bajo los 373 K (Roth, 2009). Estos compuestos tienen una serie única de propiedades fisicoquímicas que los hacen convenientes en varias aplicaciones donde los solventes convencionales no son suficientemente eficaces o no aplicables (Keskin, Kayrak-Talay, Akman, & Hortaçsu, 2007).

Los líquidos iónicos presentan una serie de ventajas, las que los hacen medioambientalmente compatibles (Keskin., 2007):

- Tienen la habilidad de disolver diferentes compuestos orgánicos, inorgánicos y órgano metálicos.
- Son altamente polares.
- Los LIs no se evaporan ya que tienen presiones de vapor muy bajas.
- Son térmicamente estables, aproximadamente sobre 300°.
- Tienen una alta conductividad térmica y una gran ventana electroquímica.
- Son inmiscibles con muchos solventes orgánicos.
- El carácter hidrófobo e inmiscible en agua de ciertos LIs permiten su uso en extracción por solvente de compuestos desde soluciones acuosas.
- Las propiedades solventes de los LIs pueden ponerse a punto para una aplicación específica variando la combinación anión-catión.

### **2.2.2 Antecedentes en lixiviación de minerales**

Los líquidos iónicos (LIs), frecuentemente llamados "disolventes diseñados", son electrolitos líquidos puros con propiedades únicas y potencial para la extracción y separación de iones metálicos (Feldmann y Ruck, 2017).

Las revisiones sobre la estructura y propiedades de los líquidos iónicos a temperatura ambiente fueron proporcionadas por Seddon (1997) y Johnson (2007), quienes señalaron que los líquidos iónicos modernos son distintos de las sales fundidas y están comúnmente compuestos por un catión orgánico grande y un anión orgánico o inorgánico más pequeño. Los que se han probado en hidrometalurgia tienen un catión de imidazolio y un anión basado en sulfato o haluro. Además de sus estructuras distintas, estos disolventes se caracterizan por tener puntos de congelación por debajo de 100 °C, bajas presiones de vapor, conductividades específicas moderadas similares a las de los electrolitos acuosos típicos y constantes de estabilidad altas para la complejación del cobre.

Estas propiedades, junto con la estabilidad química general de los líquidos iónicos, los convierten en un tema de interés en el procesamiento de minerales y en aplicaciones metalúrgicas, especialmente para la recuperación de metales de alto valor (Barton, 2022).

### **2.2.2.1 Trabajos previos de lixiviación utilizando líquidos iónicos**

La lixiviación de la calcopirita utilizando líquidos iónicos ha sido objeto de algunos estudios enumerados en la Tabla 5. Whitehead et al. (2007) informaron que se podía extraer más del 60% de Cu, el 85% de Au y más del 60% de Ag del concentrado de calcopirita a 70 °C en 24 horas utilizando 1-butil-3-metilimidazolio hidrógeno sulfato ( $[C_4C_{1m}][HSO_4]$ ) en presencia de sulfato férrico. Dong et al. (2009) disolvieron el 88% de Cu y más del 60% de Fe en 24 horas utilizando  $[C_4C_{1m}][HSO_4]$  a 70 °C y una presión de oxígeno de 17 kPa. Descubrieron que los líquidos iónicos podrían utilizarse en la lixiviación por oxidación como catalizadores para acelerar la transferencia de oxígeno (Dong et al., 2009). El uso de  $[H_{Mim}][HSO_4]$  en combinación con  $H_2O_2$  se utilizó para la recuperación de cobre (98.3% a 45 °C en 120 minutos) (Carlesi et al., 2016). Aguirre et al. (2016) utilizaron un líquido iónico basado en imidazolio con ion cloruro para extraer el 100% de cobre del concentrado de calcopirita a 90 °C.

Cabe destacar que se puede recuperar el 80% de Cu mediante sistemas de lixiviación ácida no basados en líquidos iónicos que contienen alcohol o acetona (Solis-Marcial y Lapidus, 2013), hasta un 55% mediante peróxido (Antonijević et al., 2004), un 90% con sulfato ferroso (Dutrizac, 1981), mientras que solo el 10% con una solución de ácido sulfúrico (1 M) en las mismas condiciones (Solis-Marcial y Lapidus, 2014). Kuzmina et al 2017. estudiaron la disolución de la calcopirita utilizando soluciones acuosas de líquidos iónicos basados en cationes de imidazolio y etilamonio y aniones de hidrógeno sulfato, nitrato, acetato y dicianamida, y encontraron que el 1-butylimidazolio hidrógeno sulfato era el mejor líquido iónico para la lixiviación. Sin embargo, sin un agente oxidante, la eficiencia de la lixiviación era baja.

Hu et al. 2017 agregaron peróxido de hidrógeno como agente oxidante al sistema de lixiviación utilizando  $[H_{Mim}][HSO_4]$ ,  $[E_{Mim}][HSO_4]$ ,  $[O_{Mim}][HSO_4]$  y  $[B_{Mim}][HSO_4]$  (Hu et al., 2017). Pudieron recuperar el 98.3% de Cu utilizando un 10% (v/v) de IL  $[H_{Mim}][HSO_4]$  en una solución acuosa, un tamaño de partícula mayor a 45  $\mu m$ , un 25% de peróxido de hidrógeno, a 45 °C en 120 minutos. Rodríguez et al. (2020) demostraron que el uso de  $[bmim][HSO_4]$  e iones bromuro mejoraba el rendimiento de la lixiviación de la calcopirita. La condición óptima fue a una temperatura de 90 °C, una concentración del líquido iónico del 20% (v/v) y 100 g/L de bromuro.

Tabla 5: Resumen de los principales estudios de lixiviación de calcopirita con LI's.

Condiciones	Líquido iónico	Aditivo	Eficiencia (%)	Referencia
70° C 24 h	$[C_4C_{1m}][HSO_4]$ $[HSO_4]$	Sulfato férrico	60	(Whitehead et al., 2007)
70° C 24 h	$[C_4C_{1m}][HSO_4]$ $[HSO_4]$	$O_2$	88	(Dong et al., 2009)
45°C 2 h	$[H_{Mim}][HSO_4]$	$H_2O_2$	98.3	(Carlesi et al., 2016)
10% (v/v) $D_{80} > 45$ micrones 45°C 2 h	$[H_{Mim}][HSO_4]$ $[E_{Mim}][HSO_4]$ $[O_{Mim}][HSO_4]$ $[B_{Mim}][HSO_4]$	$H_2O_2$	98.3	(Hu et al., 2017)
32-45 micrones Densidad de pulpa de 50 g/L pH= 0.4-0.98	$[B_{Mim}][HSO_4]$ $[H_{Mim}][HSO_4]$ $[B_{Mim}][HSO_4]$	-	<8	(Kuzmina et al., 2017)
90° C 20% (v/v)	$[B_{Mim}][HSO_4]$	Bromuro	-	(Rodríguez et al., 2020)

Aunque el uso de líquidos iónicos se ha presentado como candidatos prometedores para la lixiviación de la calcopirita, los líquidos iónicos comúnmente utilizados son a base de imidazolio, que no son completamente seguros ni rentables en términos de costos (Khojasteh et al., 2022). Es más, Barton en 2022 presentó la Tabla 6, en donde se pueden

apreciar los altos costos de algunos LI's y sus problemas medioambientales o de eficiencia.

Tabla 6: Principales "nuevos" agentes con sus costos y problemas (Barton, 2022).

Reactivo	Tamaño del lote (kg)	Pureza (%)	Precio (USD)	Precio por kg (USD)	Impactos / Comentarios
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	29,5	95	320,9	10,9	Corrosivo
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> *nH <sub>2</sub> O	12,0	97	591,0	49,3	Regenerable por oxidación
FeCl <sub>3</sub>	2,5	97	108,0	43,2	Corrosivo y regenerable por oxidación
[B <sub>mim</sub> ] [HSO <sub>4</sub> ]	1,0	95	1020,0	1020,0	Biotóxico
Glicina	50,0	>95	1979,5	39,6	Alto consumo de reactivo
MSA	25,0	99	916,7	36,7	Se degrada en el tiempo
NaClO	21,7	Grado reactivo	718,0	33,1	Se degrada en el tiempo, alto consumo de reactivo e implica gases peligrosos
NH <sub>3</sub>	1000,0	Grado agrícola	822,0	0,8	Se evapora en sistemas no confinados.

## Trabajo de Khojasteh

Ante la gran preocupación por los altos costos, los problemas medioambientales y de eficiencia que presentaban los líquidos iónicos previamente estudiados, es que Khojasteh en el 2022 presenta un nuevo candidato. Lo describe como nuevo y verde LI alifático para la lixiviación de concentrado de calcopirita a través de un enfoque económico y respetuoso con el medio ambiente a temperatura ambiente y presión atmosférica. En particular el solvente mencionado corresponde al 2-etanodiaonio sulfato de hidrógeno [EDA] [HSO<sub>4</sub>].

En el estudio se lixivia una muestra de concentrado calcopirítico variando distintos parámetros como la concentración del líquido iónico, la densidad de pulpa, la temperatura, concentración de oxidante y tiempo. Con condiciones de un 25% (v/v) de peróxido a una temperatura de 55°C se obtuvo una eficiencia de extracción sobre el 91%.

El mecanismo propuesto en el estudio consiste en que la carga negativa de los iones de del LI pueden ubicarse en los orbitales de cobre vacíos y formar una estructura compleja, recuperando el cobre de la calcopirita. Mientras que el oxidante disuelve la calcopirita al convertir el azufre elemental (capa pasivante) en sulfato, de modo que la lixiviación puede aumentar la recuperación (Khojasteh, 2022).

## **2.2.2 Uso industrial de los líquidos iónicos**

Las perspectivas industriales para los nuevos sistemas lixiviantes son mixtas. Si bien los líquidos iónicos son lixiviantes emergentes que han mostrado una buena eficiencia para la disolución de la calcopirita, es casi seguro que su costo resulta prohibitivo para la lixiviación en pilas. Sin embargo, si los avances en la tecnología de fabricación los hacen más económicos, su alta capacidad de reciclabilidad y extracción selectiva de cobre podrían hacer que los líquidos iónicos sean atractivos como lixiviantes. La glicina, el MSA (ácido metanosulfónico), los hipocloritos y el amoníaco son más competitivos en términos de costos en comparación con los sistemas férricos, pero cada uno tiene algunos obstáculos pendientes por superar para ser económicos.

La glicina logra altas extracciones de cobre solo con tamaños de molienda muy finos y un contenido de  $O_2$  disuelto que requeriría una amplia aireación de las pilas, y produce resultados variables en la lixiviación de otros minerales de cobre que probablemente estén presentes en la operación. Los hipocloritos y el MSA son efectivos en la extracción de cobre, pero presentan altas pérdidas y consumo de reactivos, y los hipocloritos también tienen riesgos adicionales para la salud y el medio ambiente. El amoníaco es económico y no disuelve el hierro, pero produce una recuperación general subóptima de la calcopirita y se evapora a tasas no rentables (Barton, 2022).

## **2.3 Técnicas de caracterización química y mineralógicas**

### **2.3.1 Difracción de Rayos X (XRD)**

Los rayos x son ideales para sondear la estructura atómica de los sólidos debido a que sus longitudes de onda son comparables a los radios de los átomos (0,1-2 Å) y son suficientemente energéticas para penetrar en la mayoría de los materiales sólidos (Manning y Ichimura, 2006). Cuando los fotones de rayos X chocan con los electrones, algunos fotones del haz incidente se desviarán de la dirección en la que viajan originalmente.

Si la longitud de onda de estos rayos dispersos no cambia de dirección ocurre dispersión elástica (o de Thompson). Esto se mide en los experimentos de difracción, ya que los rayos X dispersos llevan información sobre la distribución de los electrones en los materiales. Si los átomos están dispuestos de manera periódica, como en los cristales, las ondas difractadas consistirán en máximos (picos) de interferencia aguda con la misma simetría que en la distribución de los átomos. La medición del patrón de difracción permite deducir la distribución de los átomos en un material. Este patrón es único y característico para de cada fase mineral (Manning y Ichimura, 2006). El resultado es un difractograma



que entrega la siguiente información: fases presentes (posición del peak), su concentración (amplitud), contenido amorfo (fondo) y tamaño/deformación del cristal (ancho) (Chacha, 2014).

Para identificar los minerales se emplea una base de datos como la del ICDD (International Centre for Diffraction Data), la cual cuenta con miles de patrones de difracción de materiales. Los paquetes de software permiten identificar los picos del difractograma y buscarlos en la base de datos para encontrar candidatos (Fultz, 2013).

Entre sus ventajas se tiene que es una técnica no destructiva y rápida que permite la identificación de una amplia gama de fases minerales, incluyendo polimorfos y arcillas a un costo relativamente bajo. Como desventaja se puede mencionar que el análisis no detecta especies amorfas o con menos de 1% en peso de la muestra (Triviño, 2019).

### **2.3.2 ICP-MS**

La espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) es altamente sensible y capaz de determinar de forma cuantitativa casi todos los elementos presentes en la tabla periódica que tengan un potencial de ionización menor que el potencial de ionización del argón a concentraciones muy bajas (nanogramo/litro o parte por trillón, ppt). Se basa en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente) y un método para separar y detectar los iones (espectrómetro de masas). La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8.000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados. Estos pasan al interior del filtro cuadrupolar a través de una interfase de vacío creciente, allí son separados según su relación carga/masa. Las masas sintonizadas llegan al detector donde se evalúa su abundancia (Thomas, 2004). Dentro de las ventajas se tiene que posee bajos límites de detección para la mayoría de los elementos (hasta ppt), lo que lo hace ideal para el análisis de elementos traza. Es rápida y abarca casi la totalidad de elementos de la tabla periódica. Como desventaja se puede mencionar que es una técnica destructiva y posee baja tolerancia a sólidos totales disueltos o STD (Triviño, 2019).

### 2.3.3 Fluorescencia de rayos X (FRX)

La espectroscopía de fluorescencia de Rayos X es una técnica que permite la identificación de elementos en una muestra a partir de la lectura de la emisión de rayos X secundarios o fluorescentes que son emitidos desde la muestra luego de que ésta haya sido expuesta a la irradiación de rayos X primarios. Cuando los rayos X primarios provenientes de un tubo de rayos X o de una fuente radiactiva golpean una muestra, los rayos X pueden absorberse por el átomo o puede esparcirse a través del material. Si durante este proceso, los rayos X primarios tienen suficiente energía, los electrones son expulsados de los niveles internos, creando vacancias, estas vacancias se llenan con electrones de los niveles exteriores y en el proceso emite rayos X característicos cuya energía es la diferencia entre los niveles de energía transferidos. Dado que cada elemento tiene niveles de energía característicos, cada elemento produce rayos X característicos, permitiendo así medir la composición elemental de una muestra sin destruirla (De La Cruz, 2018).

### 3. Metodología

#### 3.1. Extracción de muestras de relave

##### 3.1.1 Selección de depósitos de relave

Los criterios principales para escoger los depósitos fueron en primer lugar, tener un material representativo de la distribución espacial según la aplicabilidad del solvente, es decir, provenientes de operaciones exclusivas de flotación de minerales sulfurados de cobre, donde se esperaría encontrar principalmente calcopirita y bornita (primarios). Luego, que los depósitos provengan de operaciones de distinta magnitud, en este caso de pequeña y mediana minería. Por otra parte, la factibilidad de acceder al relave. Finalmente, para explicar la aplicabilidad de la lixiviación no solo a un material puntual de todo el depósito, para el relave de mediana minería se decide utilizar material de distintos pozos y profundidades.

Para identificar los candidatos según los criterios anteriores, se utilizó la información pública de SERNAGEOMIN, en particular la base de datos de “Geoquímica de los depósitos de relaves en Chile 2023”. En la Tabla 7 se muestran los depósitos seleccionados junto con sus principales características.

Tabla 7: Características depósitos (SERNAGEOMIN, 2022).

Empresa	Depósito	Comuna	Estado	Masa (t)
Sociedad Punta del Cobre S.A.	El buitre	Tierra amarilla	Inactivo	6.600.000
CIA, Minera Chileno Rumana	Chancón 1	Rancagua	Inactivo	345.000

El relave El buitre provenía de la operación de la Planta Pucobre, la cual procesaba minerales de la Sociedad Minera Punta del Cobre. La planta de flotación de cobre ahora llamada Planta San José tiene capacidad de tratamiento de 300.000 toneladas mensuales, obteniendo un concentrado con un 29% de cobre (Plan de cierre PUCOBRE, 2014), no se informan recuperaciones. El tranque está cerrado desde 2014 debido a que alcanzó su vida útil.

El mineral procesado en la planta proviene de 3 minas subterráneas, correspondientes a la explotación de yacimientos tipo (IOCG) donde se encuentran sulfuros de cobre principalmente y óxidos en menor proporción.

Mientras que el relave Chancón 1 pertenece a la operación Los Robles, la cual procesaba el mineral proveniente del distrito minero. La planta de flotación de cobre y oro operó por 40 años, donde no se encuentran datos sobre recuperaciones y leyes. Es importante recalcar que la operación actualmente está detenida por no cumplir con permisos asociados al nuevo embalse de relaves, por lo cual solo opera el chancado.

Dado que el mineral procesado proviene del distrito minero, es decir, de distintas minas pequeñas, es difícil unificar las características geológicas y de mineralización. Pero en general corresponden a vetas, donde la tendencia es encontrar mejores leyes de oro en superficie y mayores leyes de cobre a medida que se profundizan (SERNAGEOMIN, 1982).

### **3.1.2 Obtención de la muestra**

#### **3.1.2.1 Depósito Chancón**

La toma de muestras consistió en la perforación de dos pozos en la cubeta del depósito con un barreno manual, desde la superficie hasta 2,45 metros, tal como se ve en la Figura 6. Se procura limpiar el borde del pozo constantemente para evitar material no deseado. Se obtienen y etiquetan muestras desde el metro de profundidad cada 50 cm. La muestra por utilizar es la de mayor profundidad para tratar de sobrepasar la barrera de óxidos.



Figura 6: Pozo de muestreo Chancón

### 3.1.2.2 Depósito El Buitre

Las muestras fueron proporcionadas en el marco del proyecto CORFO 16PTECME-6652. El muestreo se realizó a través de 15 pozos en la cubeta, donde se extrajeron muestras de distintas profundidades. En la figura 7 se muestra la disposición de los pozos en el relave.



Figura 7: Ubicación de los pozos en el relave El Buitre (Kotthoff, 2020).

Dada la limitación experimental, de tiempos y objetivos del trabajo, solo se trabajaron con 3 muestras de distintos pozos y profundidades.

### 3.1.3. Montaje experimental

El montaje experimental consiste en dos reactores encaquetados de 200 ml, los cuales son conectados en serie a un baño térmico tal como se observa en la figura 7. Donde la agitación es magnética, cabe mencionar que no sería necesario un hermetismo total en el sistema, ya que el solvente es no volátil y no hay adición de agua.

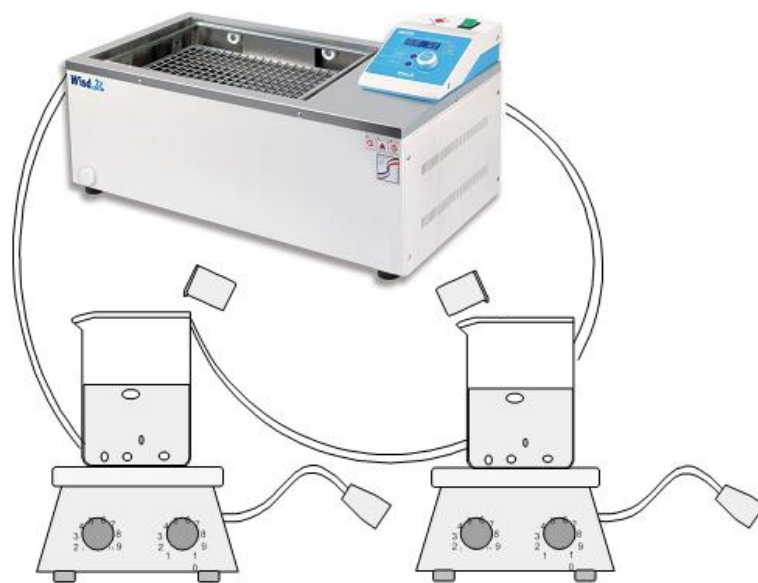


Figura 8: Diagrama montaje experimental.

### 3.1.4. Procedimiento experimental

Los pasos a seguir se describen en las siguientes subsecciones.

#### 3.1.4.1 Caracterización de las muestras

Previo al análisis por diversos tipos de caracterización, las muestras tanto recolectadas en terreno (Chancón) como las proporcionadas (El Buitre) deben ser preparadas, a continuación, se presentan las etapas llevadas a cabo.

Las muestras originales de aproximadamente 2 kg cada una, se les realiza una división por incrementos para aumentar la representatividad y por ende reducir el error fundamental, donde se extrae una submuestra de 250 gramos.

Las submuestras son secadas en horno a 40°C por 24 horas.

El material una vez secado se compacta, por lo que es necesario pasarlo por un mortero.

El material es tamizado bajo las mallas 45, 60, 70, 120 y 200 (354, 250, 210, 125 y 74  $\mu\text{m}$  respectivamente), y son separados según granulometría. Es importante recalcar que no se considera esta distribución en el estudio de la granulometría, dado que la disgregación realizada en el mortero no es del todo efectiva ni menos representativa.

Se separan submuestras (20 gramos bajo malla 200 según requerimiento del laboratorio) para cada análisis a realizar, y se almacenan en tubos tipo falcon.

#### 3.1.4.1.1 Fluorescencia de rayos X (XRF)

Se analizan 5 especies minerales bajo malla 200 (3 del relave El Buitre, 1 de Chancón y 1 de concentrado calcopirítico) en el Laboratorio de Pirometalurgia y Caracterización Avanzada Minero-Metalúrgica del Departamento de Ingeniería de Minas de la Universidad de Chile. Cada muestra fue analizada por triplicado en 2 Beans de energía, Bean#1 0-40Kv; Bean#2 0-10kv.

#### 3.1.4.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

Para la muestra de Chancón se realiza el análisis cualitativo y cuantitativo mediante el método de Rietveld en el Laboratorio de Pirometalurgia y Caracterización Avanzada Minero-Metalúrgica del Departamento de Ingeniería de Minas de la Universidad de Chile.

Mientras que para las muestras de El Buitre o, los análisis se realizaron en el laboratorio de Cristalografía y Difracción de Rayos X del Departamento de Física de la Universidad de Chile que cuenta con dos difractómetros: un Siemens D5000 y un Bruker D8 Advance. El procedimiento de montaje de muestra es similar: se deposita el material pulverizado (1 g aproximadamente) en el portamuestra de forma uniforme y homogénea y se fija en la máquina para luego comenzar el análisis. El procesamiento e interpretación de los difractogramas se realizó con el software EVA (Kotthoff, 2020).

#### 3.1.4.1.3 QEMSCAN

Para las muestras de El Buitre, los análisis se realizaron en Laboratorios SGS Chile y el tipo de medición utilizado fue el análisis de minerales a granel (BMA). El análisis se realiza a una sección pulida de la muestra montada en briquetas (Kotthoff, 2020).

#### 3.1.4.1.4 Absorción Atómica (AAS)

Para determinar el cobre total (CuT) y el cobre soluble (CuS) en la muestra de Chancón, se siguieron las siguientes metodologías de digestión.

CuT (Proyecto SMI):

Se mezclan 10 gramos de muestra con 50 mL de agua regia (3:1 de HCl y HNO<sub>3</sub>).  
Se agita la mezcla durante 2 horas a 60°C.

Se filtra la muestra y se afora a 100 mL.

Se guardan los sólidos filtrados y la solución, esta última para análisis de Cu por AAS.

CuS (Olivares, 2021):

Se mezclan 10 gramos de muestra con 50 mL de ácido sulfúrico al 10% (w/w).

Se agita la mezcla durante una hora a 60°C.

Se filtra la muestra y se afora a 100 mL.

La solución filtrada se lleva a AAS para evaluar la presencia de óxidos.

Se lavan los sólidos filtrados y se pesan.

Se hace una nueva digestión con los sólidos obtenidos anteriormente. Se mezclan con 50 mL de NaCN al 2%, es importante trabajar a pH 12 para mantener el cianuro estable (tomando todas las medidas de precaución y seguridad).

Se agita la mezcla durante una hora a temperatura ambiente.

Se filtra y afora a 100 mL.

La solución filtrada se lleva a AAS para evaluar presencia de sulfuros secundarios.

#### 3.1.4.1.4 SEM

Los estudios se realizaron en las instalaciones del Programa de Fomento a la I+D+i (PIDi) de la Universidad Tecnológica Metropolitana (UTEM) en un SEM con detector EDS, modelo TESCAN Vega 3 LMU. Las muestras fueron previamente recubiertas.

#### 3.1.4.1.5 Distribución granulométrica

Dada la dificultad de determinar la distribución granulométrica mediante tamizaje debido al proceso de secado de las muestras de relave, es que se realiza por análisis de difracción láser, realizada en el equipo Malvern Mastersizer 3000 E (Figura 9) para el principal mineral presente según los resultados de XRD y QEMSCAN.





Figura 9: Mastersizer 3000.

#### 3.1.4.2 Preparación de reactivos

Los reactivos o agentes lixiviantes a usar en los experimentos son el peróxido de hidrógeno al 25% y el líquido iónico. Por parte del peróxido, la preparación básicamente consiste en diluir con agua destilada del 30% que es como viene comercialmente al 25%.

Por otra parte, la preparación del líquido iónico es más compleja y sigue los siguientes pasos:

Preparación de reactivos: El ácido sulfúrico (98 %) se diluye a un 65%.

Se sigue el montaje experimental que se muestra en la Figura 10, donde se utiliza un vaso precipitado de 200 ml sobre una placa agitadora. La adición del ácido es por medio de una bureta de 50 ml.

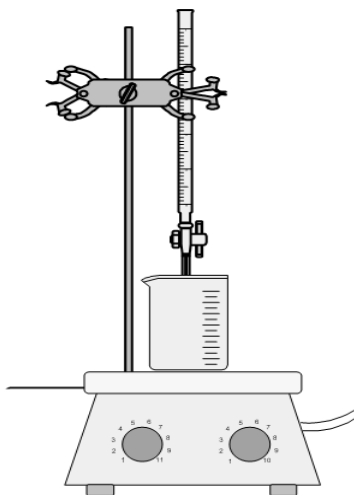


Figura 10: Montaje síntesis

El orden de adición es importante, siempre se agrega el ácido sulfúrico sobre la etilendiamina en la proporción molar de la reacción.

La velocidad de adición del ácido es muy lenta, de aproximadamente 0,8 ml por minuto.

La agitación es fundamental, ya que el ácido sulfúrico quema la etilendiamina si se concentra en un solo punto.

Se deja agitando por 24 horas.

Se hace pasar por el rotavapor para eliminar las trazas de agua, tanto de la disolución del ácido sulfúrico como la generada por la reacción misma.

El producto es lavado con etanol para extraer todo el reactivo que pudo quedar en exceso.

### 3.1.4.3 Experimentos y diseño experimental para pruebas de lixiviación.

Según el montaje experimental presentado previamente, el experimento consiste en agregar los reactivos (10 ml de peróxido de hidrógeno y 7 gramos de líquido iónico) y esperar a que el sistema alcance la temperatura deseada. Luego, agregar el material sólido según una densidad de pulpa de 10 gramos por litro y comenzar la agitación, es importante recalcar que el solvente verde se diluye rápidamente en el peróxido de hidrógeno, se mide el volumen final utilizando micropipéta, y con ese dato se calcula la cantidad de sólido según la densidad de pulpa mencionada.

Los parámetros que se mantienen constantes para cada ensayo es la concentración de peróxido de hidrógeno (25% v/v) y líquido iónico (100% v/v), densidad de pulpa (10 g/L) y velocidad de agitación de 550 rpm.

Los diseños experimentales se basan en la obtención de 3 tipos de resultados (en duplicado), los cuales se describen a continuación.

Dado el desconocimiento de la cantidad de líquido iónico a agregar, se busca obtener una curva de recuperación de cobre y hierro según los gramos agregados de concentrado calcopirítico (3, 5, 7, 10 y 12 g). Y se busca el óptimo de recuperación de cobre en las curvas para ser utilizado en los siguientes experimentos.

Perfil de temperatura para cobre y hierro a 12 horas de lixiviación.

Cinética para las 5 muestras a utilizar en el estudio (concentrado calcopirítico, relave Chancón y 3 muestras del relave el Buitre), los puntos corresponden a 1, 2,5, 4, 5,5, 12, 17 y 24 horas con las condiciones óptimas obtenidas en los ensayos anteriores de temperatura y cantidad de líquido iónico.

### 3.1.5 Estimación extracción de cobre y hierro

La concentración de iones cobre y hierro se obtiene mediante análisis de absorción atómica (AAS). Con esto, se calcula la recuperación u eficiencia según la ecuación 3.

$$R (\%) = \frac{C_f * V_f}{M_i * L_i}$$

Ecuación 3: Estimación recuperación

Donde  $M_i$  es la masa inicial de material a lixiviar,  $L_i$  es la ley del elemento de interés en la muestra según XRF o QEMSCAN,  $C_f$  es la concentración final según AAS ajustado a dilución y  $V_f$  es el volumen final de la lixiviación o PLS (Pregnant Leach Solution).

### 3.1.6 Modelo de Lixiviación

El objetivo principal de la construcción de este modelo exploratorio de lixiviación es el poder relacionar la mineralogía inicial del mineral, con la cinética de lixiviación.

Aplicando el modelo de núcleo sin reaccionar mostrado en la sección anterior, se podrán determinar componentes de lixiviación, es decir, según la mineralogía inicial del mineral, se podrá predecir que fracción o porcentaje de este se lixiviará de manera más rápida, más lenta o simplemente no se lixiviará.

También permitirá evaluar si es realmente importante la mineralogía o si es más importante alguna fase del proceso de lixiviación.

## **4. Resultados y discusión**

### **4.1 Caracterización de las muestras**

A continuación, se abordan las distintas caracterizaciones llevadas a cabo para las 5 muestras sólidas usadas en este estudio.

#### **4.1.1 Caracterización Geoquímica**

De acuerdo con lo mostrado en la Tabla 8, las muestras correspondientes al depósito El Buitre presentan leyes relativamente bajas de cobre, mientras que el contenido de Hierro es el predominante. Por otra parte, la muestra de Chancón presenta una ley de cobre considerablemente más alta, el contaminante principal en este caso sería el silicio.

Si se comparan las leyes con la base de datos “Geoquímica de Depósitos de Relave en Chile” del SERNAGEOMIN, las leyes de cobre del Buitre se encuentran en el percentil 30 de todos los depósitos, mientras que la de Chancón está en el percentil 70, 0.05% sobre el promedio Nacional.

A pesar de que las 3 primeras muestras pertenecen a un mismo depósito, existen desviaciones en las leyes, principalmente para el hierro, magnesio y calcio (1,3, 0,7 y 0,4 respectivamente).

Las concentraciones de los principales elementos contaminantes de hierro en ambos depósitos son considerablemente diferentes, y es explicado por la mineralogía original de los depósitos minerales y el rendimiento de las operaciones de flotación.

Tabla 8: Geoquímica muestras de relave, valores en porcentaje, se muestran en una escala de grises según el valor.

Muestra	RB	RPB	RAD	R
Profundidad (m)	3-4	12-13	20-21	3-4
Tranque	EL BUITRE	EL BUITRE	EL BUITRE	CHANCÓN 1
Fe	17,15	17,21	19,36	9,45
Si	10,17	9,79	9,74	13,67
Ca	3,18	4,07	3,84	2,93
Al	2,77	2,89	2,70	1,96
K	1,57	1,62	1,88	1,21
Mg	1,12	1,41	0,00	0,00
S	0,78	0,64	1,06	1,20
P	0,31	0,32	0,36	0,23
Ti	0,22	0,21	0,21	0,16
Mn	0,14	0,16	0,18	0,46
Cu	0,04	0,06	0,04	0,25

Por otra parte, en la Tabla 9 se muestra la composición geoquímica del concentrado calcopirítico usado en el estudio. Según el porcentaje de cobre se puede afirmar que corresponde a un producto intermedio del proceso de flotación, como la etapa de flotación gruesa (rougher) (Barrera, 2007).

Tabla 9: Geoquímica concentrado, valores en porcentaje, se muestran en una escala de grises según el valor.

Muestra	Concentrado
Elemento	Calcopirítico
Fe	18,6
Cu	15,9
S	9,27
Ca	4,27
Si	3,91
Mg	1,56
Zn	1,11
Al	0,62
P	0,19
Mo	0,18
K	0,13

#### **4.1.2 Caracterización mineralógica**

De acuerdo a la Tabla 10, para el caso de la mineralogía, se repite que El Buitre tiene variabilidad a pesar de ser el mismo depósito, incluso para las primeras dos muestras que son de distintos pozos y una profundidad baja a intermedia, la principal ganga es el cuarzo, mientras que para la muestra más profunda es la magnetita junto a hematita. Para Chancón de igual forma la principal ganga es el cuarzo.

Sobre los principales minerales de cobre, para El Buitre corresponde a la calcopirita, mientras que para Chancón 1 es crisocola. La aplicabilidad del estudio de Khojasteh, y los ensayos preliminares de este estudio con calcopirita no serían directamente aplicables con la lixiviación de crisocola (óxido de cobre), pero se decide utilizar de todas formas primero porque no existen estudios de este nuevo líquido iónico con minerales silicatos hidratados (esperando quizás una alta recuperación con cinética rápida), y luego porque se quiere estudiar la competencia y consumo de ácido de los minerales de cobre en trazas versus las gangas presentes.

Es importante notar la presencia de calcita en las 4 muestras, lo que hace surgir la hipótesis de poder formar yeso en la lixiviación. Finalmente, para Chancón 1 se nota la alta concentración de Rutilo, lo que no coincide con la mineralogía del yacimiento ni con el análisis elemental mostrado en la sección anterior.

Tabla 10: Mineralogía Relaves, valores en porcentaje, se muestran en una escala de grises según el valor.

Muestra	RB	RPB	RAD	R
Profundidad (m)	3-4	12-13	20-21	3-4
Mineral/Tranque	EL BUITRE	EL BUITRE	EL BUITRE	CHANCÓN 1
Cuarzo	26,00	23,30	19,42	45,12
Feldespato potásico	25,30	15,55	12,44	8,00
Clorita	14,95	22,02	17,16	4,44
Albita	9,47	8,06	3,67	1,46
Magnetita-Hematita	7,45	12,67	25,87	3,50
Calcita	4,00	4,94	6,02	2,89
Biotita	3,58	1,31	1,82	3,89
Moscovita	2,17	2,21	1,46	0,04
Pirita	1,84	3,91	7,21	7,60
Yeso-Anhidrita	1,22	0,56	0,93	0,73
Turmalina	1,05	2,06	0,92	0,49
Rutilo	0,72	0,48	0,41	18,93
Plagioclasa	0,51	0,41	0,32	0,12
Calcopirita	0,06	0,07	0,06	0,01
Crisocola	0,00	0,00	0,00	0,81

#### 4.1.2 Distribución granulométrica

Los resultados del estudio de distribución granulométrica para las 5 muestras se muestran en la Tabla 11, donde se analizó el principal mineral presente. El tamaño de partícula para las muestras de relave se condice con lo esperado luego de un proceso de molienda típico de cobre, es decir, al bajo los 100  $\mu\text{m}$  (CODELCO, 2019). Se observa que el material proveniente de Chancón, que a su vez proviene de la planta de procesamiento Los Robles, la cual es más antigua y con tecnología más limitada, tiene un tamaño de partícula mayor, lo cual puede explicar que tiene una mayor ley de cobre en el relave, producto de la poca liberación del mineral de cobre al tener un tamaño más grueso que para la operación del Buitre. Por otra parte, es claro que los tamaños de partícula de las diversas muestras del Buitre serían muy similares dado que provienen de una misma planta concentradora.

Tabla 11: Granulometría muestras, valores en porcentaje.

Muestra	RB	RPB	RAD	R	Concentrado
Profundidad (m)	3-4	12-13	20-21	3-4	-
Tranque	EL BUITRE	EL BUITRE	EL BUITRE	CHANCÓN 1	-
D 10 ( $\mu\text{m}$ )	1,18	1,26	1,68	1,44	3,86
D 50 ( $\mu\text{m}$ )	8,53	7,85	8,50	15,20	15,70
D 90 ( $\mu\text{m}$ )	33,10	26,10	33,80	65,40	37,30

#### 4.1.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 11 se pueden observar a la izquierda la imagen de una muestra de relave de Chancón, mientras que a la derecha para el concentrado calcopirítico. Primero, se puede comprobar los tamaños de partícula consistentes con la granulometría anteriormente mostrada, luego para el relave, se aprecian partículas mucho más pequeñas, con morfología laminar, lo cual puede responder a arcillas o aluminosilicatos como la Clorita (Obando, 2016). Las arcillas pueden afectar negativamente a procesos de concentración.

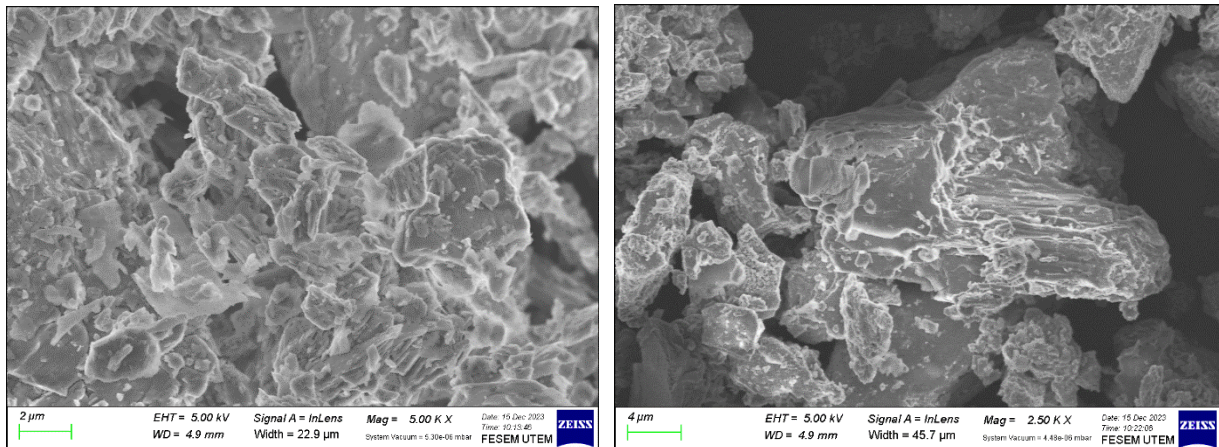


Figura 11: SEM, a la izquierda relave de Chancón, a la derecha concentrado.

#### 4.2 Síntesis del líquido iónico

En base al trabajo de Khojasteh, se exploró un método de síntesis para llegar al resultado deseado del solvente. Es importante mencionar que el autor define el solvente como un líquido poco viscoso de color amarillo pálido (Khojasteh, 2022).

El trabajo de exploración consistió en un proceso de ensayo y error, variando concentración de ácido sulfúrico, velocidad de adición, velocidad de agitación, control de temperatura del sistema y relación etilendiamina – ácido sulfúrico. Por otra parte, en el



proceso de adición del ácido a la amina, la mezcla comienza a espesarse, haciendo muy difícil la agitación. Luego de 9 síntesis, se llega al esperado líquido iónico con las características descritas por el autor, esto se puede apreciar en la Figura 12.



Figura 12: Líquido iónico sintetizado previo al lavado.

Pero al pasarlo por el rotavapor para recuperar el agua agregada y la producida por la síntesis, el líquido comienza a cristalizar, obteniendo una sólido que se observa en la Figura 13.

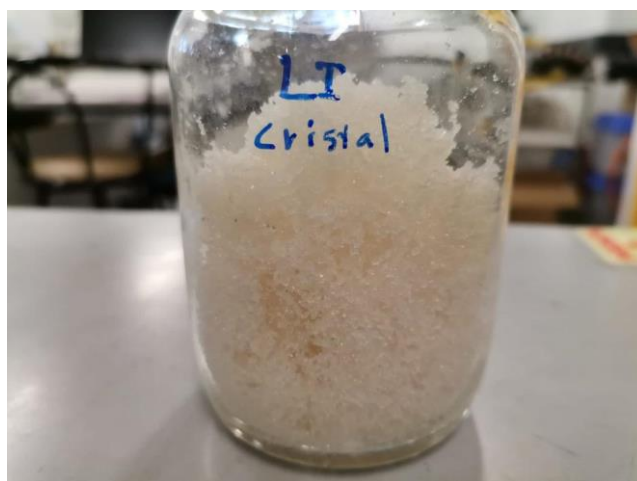


Figura 13: Solvente resultante.

Por lo cual se realizan test de conductividad y caracterización con diversas técnicas para asegurar la obtención del solvente que tuvo efectividad en el trabajo de previo en calcopirita.

### 4.3. Caracterización del solvente

Tal como se mencionó anteriormente, es necesario llevar una serie de análisis para asegurar que el solvente a usar sea el esperado, A continuación, se describen los distintos ensayos y la comparación con lo esperado.

#### 4.3.1 FT- IR

En la Figura 14 se aprecia la estructura del líquido iónico, los grupos funcionales y ligando son asociados a un peak en la señal del análisis, se puede apreciar que efectivamente, según las distintas referencias, el espectro encontrado correspondería al líquido iónico buscado (con respecto a la estructura), aun cuando el estado sea sólido a temperatura ambiente y no líquido como lo dice la literatura. En la Tabla 12 se pueden verificar las asignaciones.

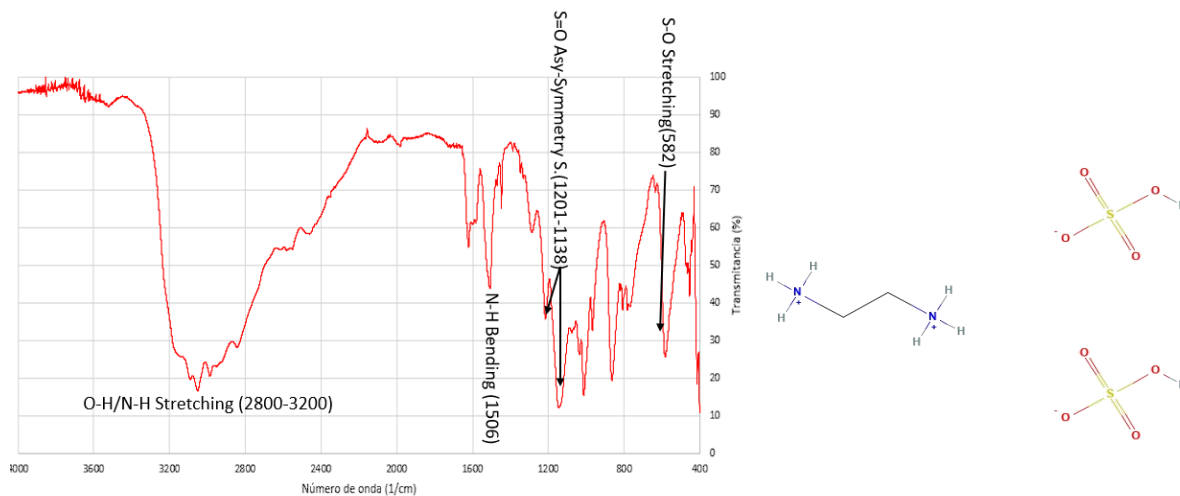


Figura 14: FT-IR del solvente sintetizado en este trabajo, junto con la estructura molecular.

Tabla 12: Grupos funcionales y ligando del solvente.

Grupo funcional y ligando	Número de onda (1/cm)	Referencia
O-H Stretching	2800-3600	Xin Liu, 2015
N-H Stretching	2900-3500	Xin Liu, 2015
N-H Bending	1500-1600	MSU, 2012
S=O Asymmetry Stretching	1150-1300	Akai, 2010
S=O Symmetry Stretching	1100-1200	Akai, 2010
S-O Stretching	550-600	Honarmand, 2018

#### 4.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

En este caso, el espectro del cristal resultante fue contrastado con una amplia base de datos actualizada, donde no se encontró ningún candidato que respondiera a los peaks principales. En la Figura 15 se muestra el espectro contrastado con las principales especies más cercanas según el software de análisis. Donde el peak naranja corresponde al del solvente analizado, el azul a 1,3-Diethyl-2-thiobarbituric acid ( $C_8H_{12}N_2O_2S$ ) y el verde a Ethylenediamine sulfate  $C_2H_{10}N_2O_4S$ .

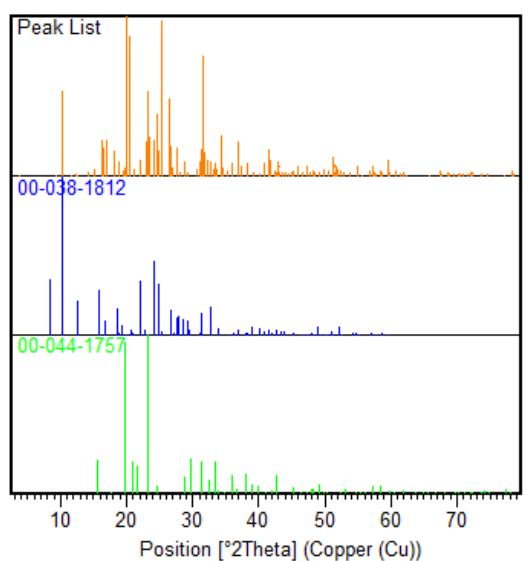


Figura 15: XRD del solvente sintetizado.

### 4.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la imagen de la Figura 16 se pueden apreciar los cristales obtenidos en la síntesis, con un tamaño medio de unos 100  $\mu\text{m}$ , si bien la distribución de tamaño y de forma es irregular, se pueden asociar a una morfología ortorrómbica, esto apoyado con el análisis DRX que la afirma como la morfología más probable. Cabe mencionar que los cristales poseen una recubierta que dificulta definir bien sus caras, esto correspondería a etanol proveniente del lavado.

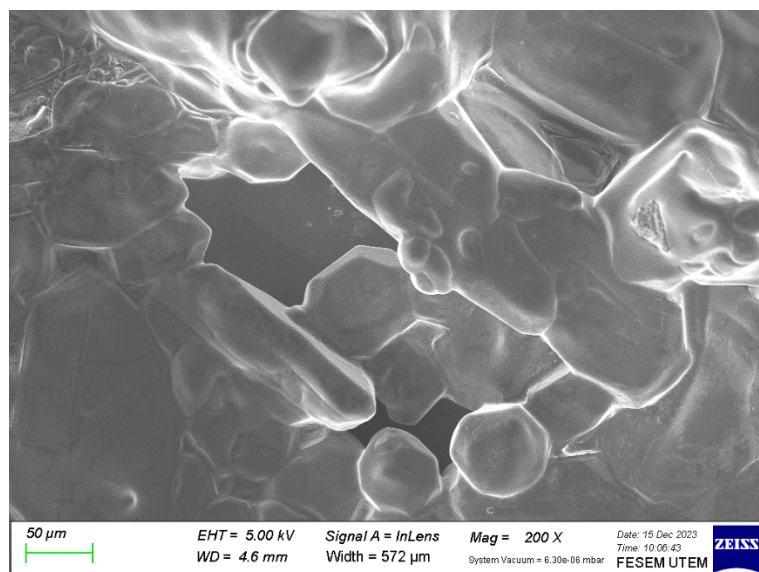


Figura 16: SEM del solvente sintetizado.

### 4.3.4 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (C NMR y H NMR)

Se investigó la estructura química del líquido iónico [EDA][HSO<sub>4</sub>] mediante técnicas de RMN 1H y RMN 13C, a modo de comparación se muestran los peaks observados por Khojasteh en su trabajo del 2022. Como se muestra en la (Figura 17), los protones de los grupos metileno se observaron a  $\delta = 3,22$  ppm (3,37). El peak observado a 4,82 ppm se asignó al agua deuterada como disolvente D<sub>2</sub>O. El peak relacionado con el grupo amonio apareció débilmente en  $\delta = 7,83$  ppm (8,01). Además, en el espectro de RMN 13C (Figura 18) del [EDA][HSO<sub>4</sub>], el peak relacionado con el carbono de los grupos metileno se mostró en  $\delta = 36,5$  ppm (34,4).

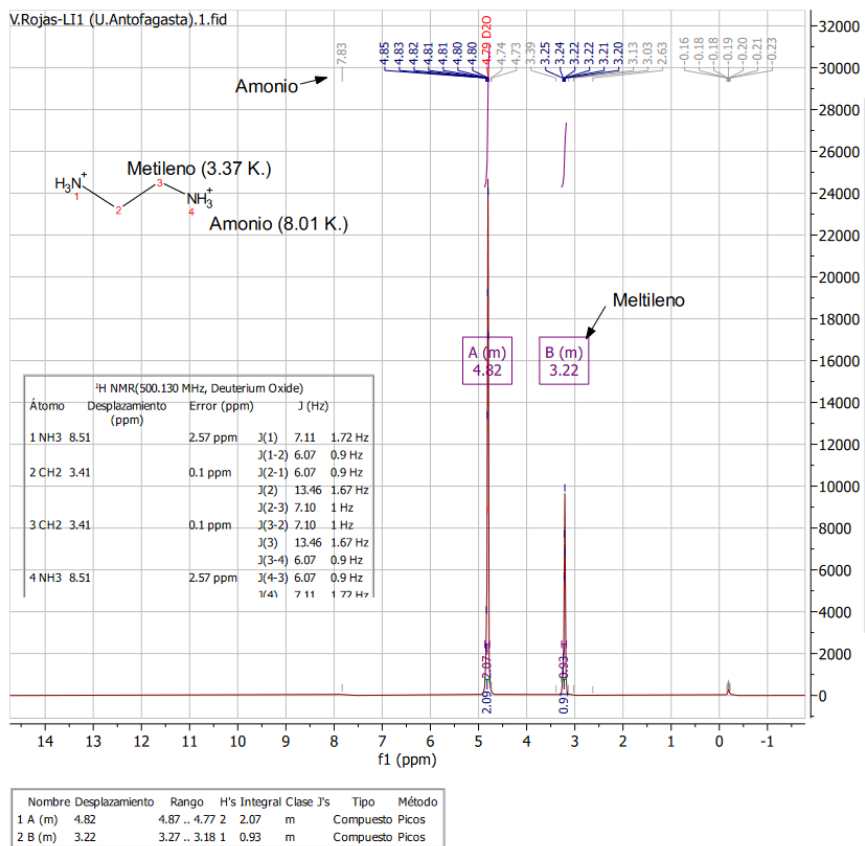


Figura 17: H NMR

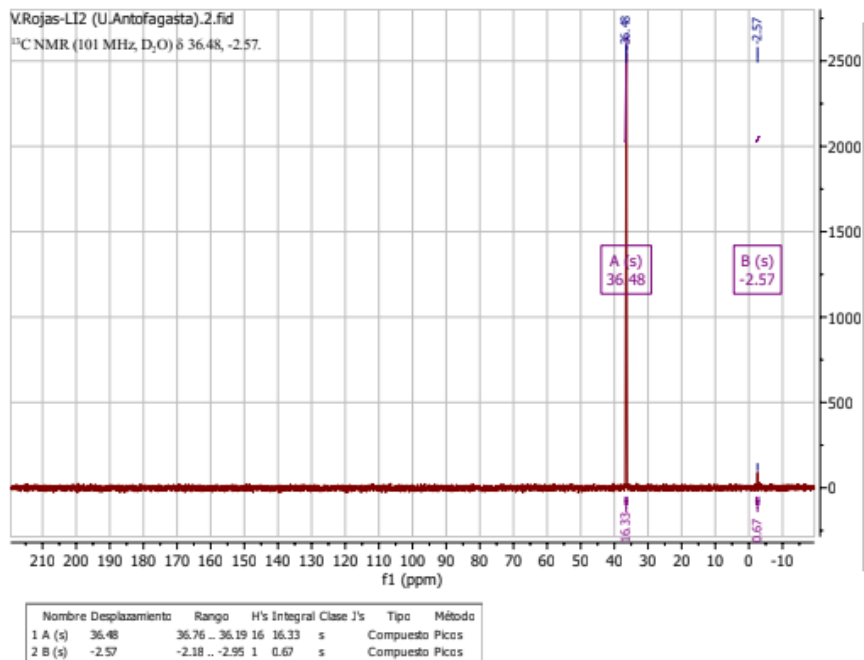


Figura 18: C NMR

#### 4.4 Pruebas exploratorias de lixiviación del concentrado calcopirítico

Las pruebas exploratorias con el concentrado calcopirítico fueron realizadas con el objetivo de definir la cantidad de solvente a utilizar en los ensayos, además de verificar la eficiencia y comparar con los resultados obtenidos por el autor en el que se basa el principio de lixiviación de calcopirita.

Los resultados indican que, desde los 3 gramos de líquido iónico, a medida que aumenta la dosis de este, la recuperación de cobre y hierro va al alza, hasta llegar a un máximo correspondiente a cuando se agregan aproximadamente 7 gramos de solvente para el cobre y a 6 gramos para el hierro. Luego, la eficiencia de recuperación para ambos casos va decreciendo, para el hierro con una pendiente mayor. En la Figura 19 se muestran 4 series de datos, para cobre y hierro con dos síntesis de líquido iónico distintas (con las mismas condiciones), con esto se puede verificar que los puntos son muy cercanos y que la síntesis puede ser replicable sin afectar la eficacia de la lixiviación.

Las pruebas se realizan a las mismas condiciones ideales realizadas por Khojasteh, por lo que son comparables. El máximo de recuperación empírico de cobre es 92,9%, y el máximo esperado a los 7 gramos de solvente sería de 95,1%. En el trabajo mencionado, se obtuvo un máximo de 91%, por lo que a priori, con los resultados previos se puede verificar la eficiencia de la lixiviación.

Para continuar con los siguientes ensayos, se definió la cantidad de solvente según el punto de máxima recuperación de cobre, justificado por los objetivos de este trabajo, pero esta decisión no es trivial. Según el gráfico de la Figura 19, a mayor proporción de solvente, si bien baja la recuperación de cobre un 12% con respecto al máximo, la recuperación de hierro se desploma un 51% con respecto al máximo. La cantidad de hierro en el PLS puede traer problemas de eficiencia y costos en una etapa posterior como la extracción por solventes (SX), Casas et. Al, 2007 apunta a que en SX el ion férrico, Fe(III), compite con el Cu(II), en la etapa de extracción, en donde a ciertos niveles de pH existe una co-extracción de hierro y cobre por parte de la oxima en la solución orgánica, entonces al existir condiciones de pH y concentración de extractante en que se beneficie esta co-extracción, el extractante perderá la oportunidad de atrapar cobre. Es por esto que se debe estudiar la cantidad adecuada de extractante para una cierta concentración de cobre en la solución rica o PLS de forma tal que el ion férrico no pase a las etapas siguientes (mayor gasto operacional (OPEX)).

Desde un punto de vista económico, es que aparentemente una mayor cantidad de solvente es el óptimo al recuperar menos cobre y disminuir los costos aguas abajo, pero aumentar la cantidad usada conlleva a un aumento del OPEX en la propia etapa de lixiviación. Si el proceso completo se ve como un solo negocio y no por etapas, se debería de cuantificar qué combinación de recuperaciones, proporción de solvente, extractante

en extracción por solventes (SX) y eficiencia en electro obtención debido a la eficiencia de corriente (EW) sería la óptima para maximizar las utilidades.

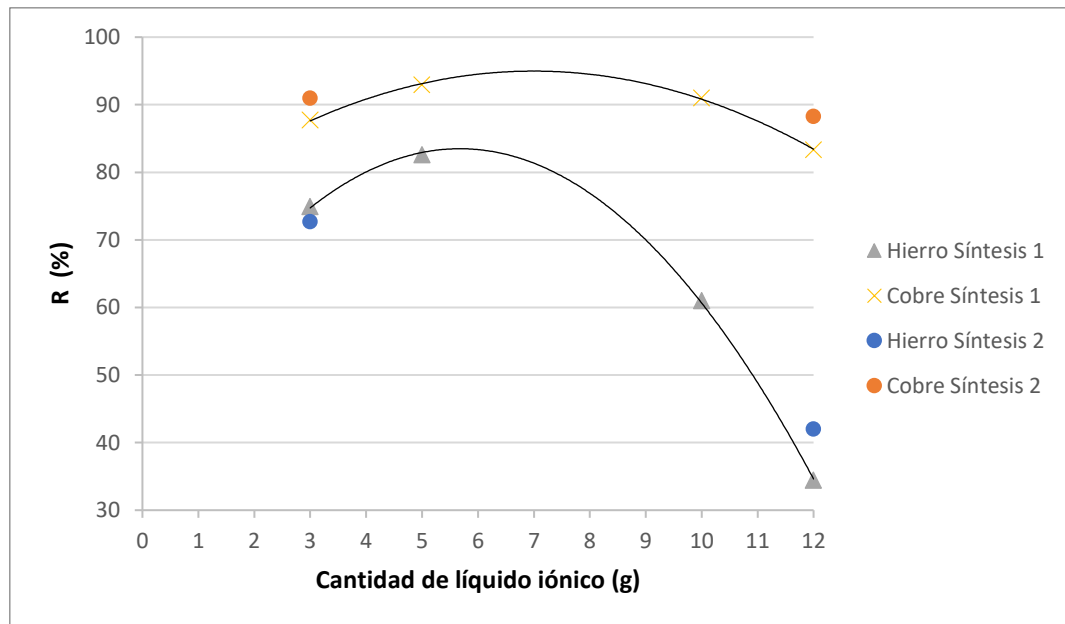


Figura 19: Perfil de recuperaciones de cobre y hierro según la cantidad usada de líquido iónico, donde se realiza la prueba para dos síntesis del líquido iónico.

#### 4.5 Perfiles de temperatura

Para el análisis de los resultados de las recuperaciones variando la temperatura, se va a describir por especie a recuperar.

- Recuperación de cobre: De la Figura 20 se puede desprender que hasta los 55°C la recuperación aumenta, llegando a un máximo de 95,1%, luego decrece al aumentar más la temperatura. Obteniendo un punto óptimo de operación a aplicar con las muestras de relave. Se esperaría que a mayor temperatura se acelere la cinética y aumente la recuperación por la colisión de las partículas, pero en este caso la disminución podría ser explicado por la descomposición del peróxido de hidrógeno a una elevada temperatura, significando una pérdida del agente lixivante en la solución. La inestabilidad térmica del  $H_2O_2$  sobre los 60°C ha sido reportado en la literatura. En la Figura 21 se puede apreciar el descubrimiento de Antonijević (2006), donde explica que la razón de esta desaceleración de la tasa de lixiviación es un agotamiento muy rápido del  $H_2O_2$ , causado por su descomposición muy acelerada a  $T > 313$  K.

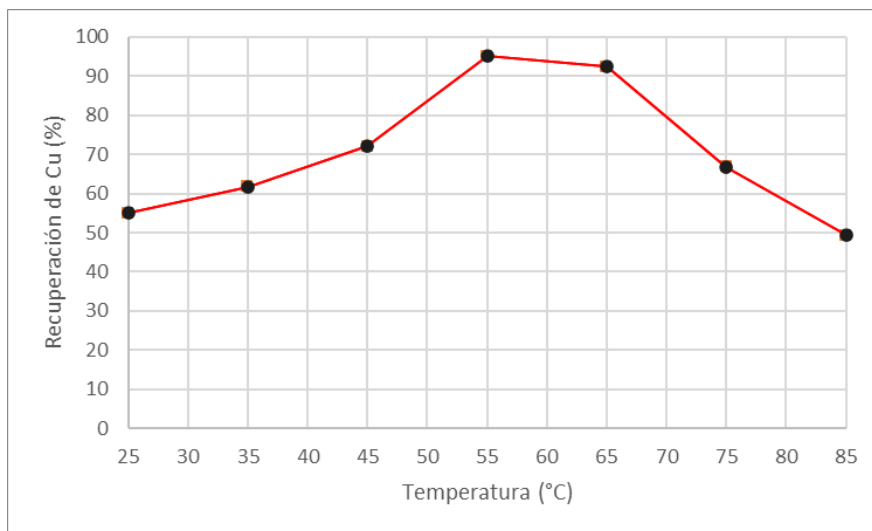


Figura 20: Recuperación de cobre en función de la temperatura.

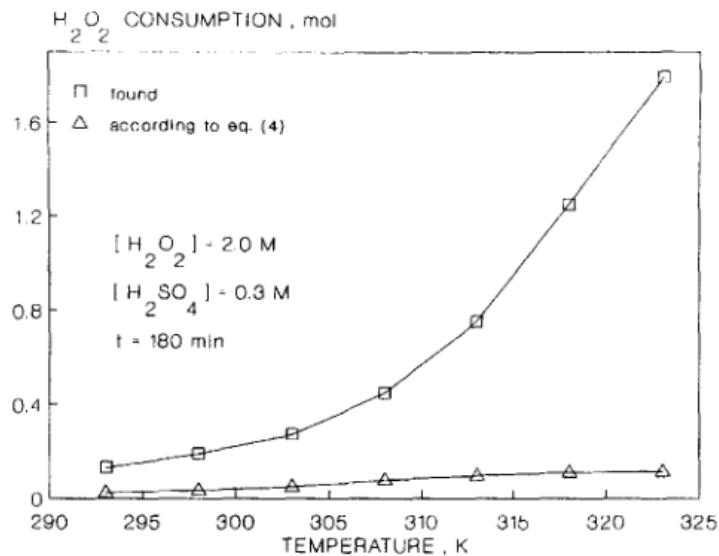


Figura 21: Efecto de la temperatura en el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (Antonijević, 2006).

- Recuperación de hierro: La recuperación de hierro va en aumento sostenido al subir la temperatura, a diferencia del caso del cobre, la inestabilidad del peróxido no afecta la eficiencia sobre los 60°C, esto puede ser explicado por la parcial disolución de la calcopirita, por lo cual otros minerales de hierro como la pirita competirían por el solvente y serían disueltos, aumentando la cantidad de hierro en el PLS (Petrić, 2018).



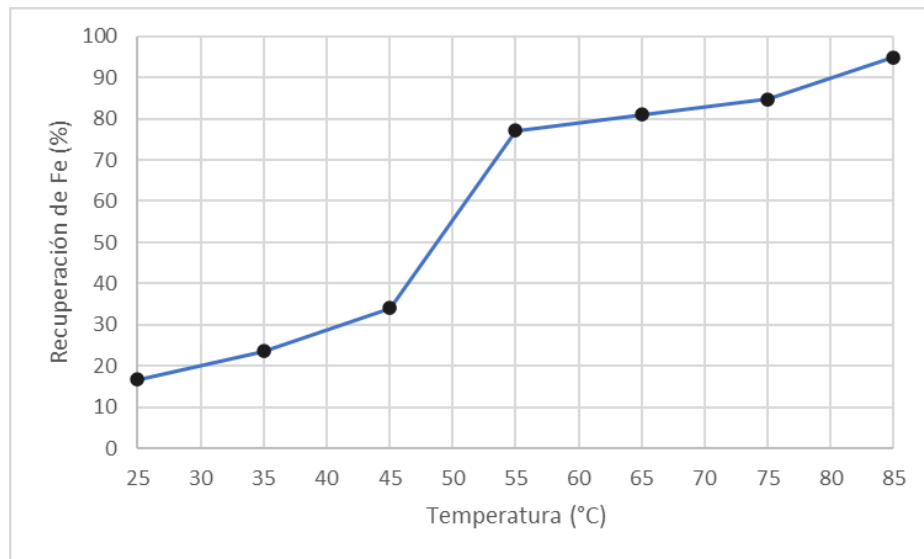


Figura 22: Recuperación de hierro en función de la temperatura.

#### 4.6 Cinéticas de lixiviación

En la Figura 23 se pueden observar las cinéticas para la recuperación de cobre a 24 horas de las 5 muestras lixiviadas en el estudio (un concentrado, 3 muestras de relave de El Buitre y 1 muestra de relave de Chancón).

En primer lugar, para la muestra de concentrado de calcopirita, la cinética es considerablemente rápida, se llega a una recuperación a la hora de 54%, luego, del 92% a las 12 horas, la cual aumenta a 96% a las 24 horas.

Luego, sobre las muestras de relaves, de igual forma muestran una cinética rápida a la hora de lixiviación, sobre el 25% de recuperación, luego a las 24 horas llegando para El Buitre a un promedio entre las 3 muestras de 47,5% y 53,9% para Chancón. Los principales hallazgos se resumen en los siguientes puntos:

- Las curvas son muy similares entre ellas, y los valores de recuperación se desvían en 7,5% entre las 4 muestras, y 5,8% entre depósitos. Según el análisis mineralógico presentado en la sección 4.1, el principal mineral de cobre para El Buitre es la calcopirita, la cual teóricamente en condiciones de lixiviación ácida sin oxidante tiene una cinética muy lenta, mientras que para Chancón es la crisocola, la cual a las mismas condiciones tiene una cinética rápida, de horas para la disolución completa (Domic, 2001). Por lo que la hipótesis de tener una cinética más rápida y con mayor eficiencia en la recuperación no se cumple en este caso, y existen dos opciones o una mezcla de ellas, primero, el mecanismo de lixiviación

controla las cinéticas y las recuperaciones, o segundo, una o más gangas presentes en los relaves limitan la eficiencia, tomando en cuenta que las proporciones mineralógicas de las gangas son distintas para los 4 casos.

- La disolución de los minerales de cobre en las primeras horas sigue una velocidad muy similar al caso del concentrado, lo que daría luces de la efectividad del mecanismo de lixiviación.

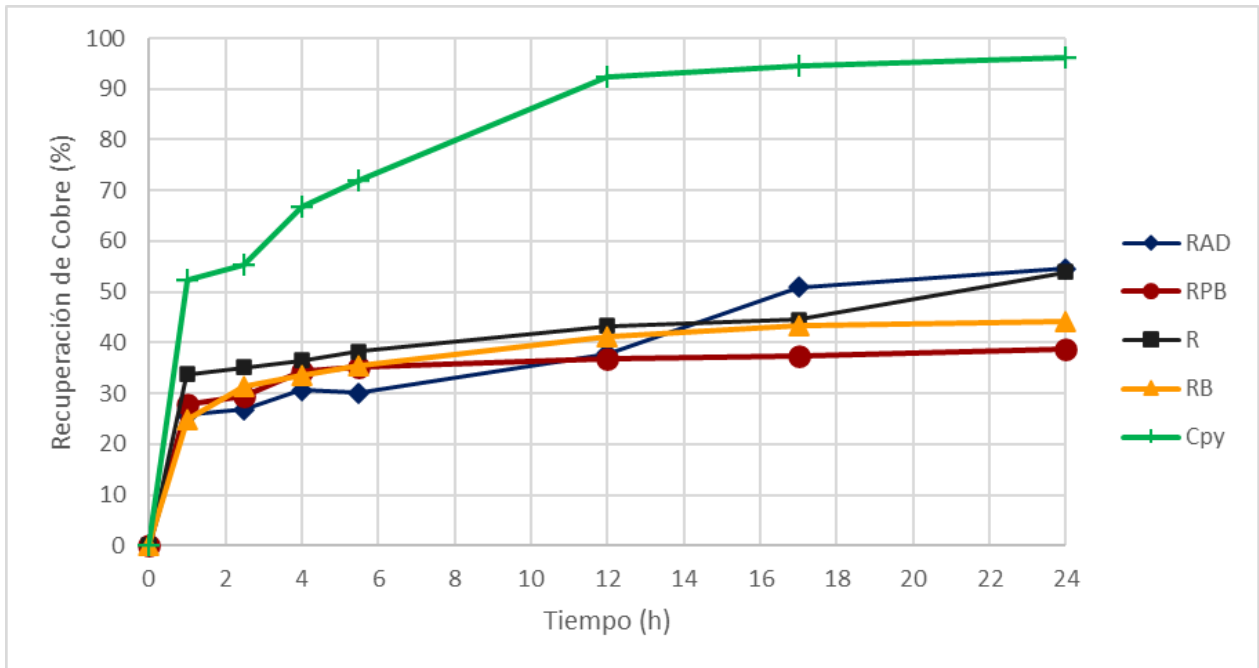


Figura 23: Curvas de recuperación de Cobre para distintos tiempos para muestra de concentrado calcopirítico (Cpy), relave de Chancón (R) y relave de El Buitre (RAD, RPB y RB)

En la Figura 24 se pueden observar los resultados de las cinéticas para el hierro, al igual que para los relaves en el caso del cobre, las curvas son muy similares, compartiendo la característica de tener una velocidad rápida en las primeras horas de lixiviación.

El principal hallazgo es que el concentrado calcopirítico se comporta similar, incluso obteniendo una recuperación final a las 24 horas (77,4%) cercana al promedio entre las 4 muestras de relave (81,4%). Considerando que, en el análisis elemental la cantidad de hierro presente en el concentrado es de 18,6%, mientras que para los relaves un promedio de 15,8%, y que la proporción de calcopirita entre el concentrado con respecto a los relaves es 500 veces mayor, se puede desprender que el mecanismo de disolución no es altamente selectivo para minerales de cobre, pH muy bajos como en este caso (0,5

promedio) y la presencia de un agente oxidante son condiciones propicias para la disolución de minerales de hierro.

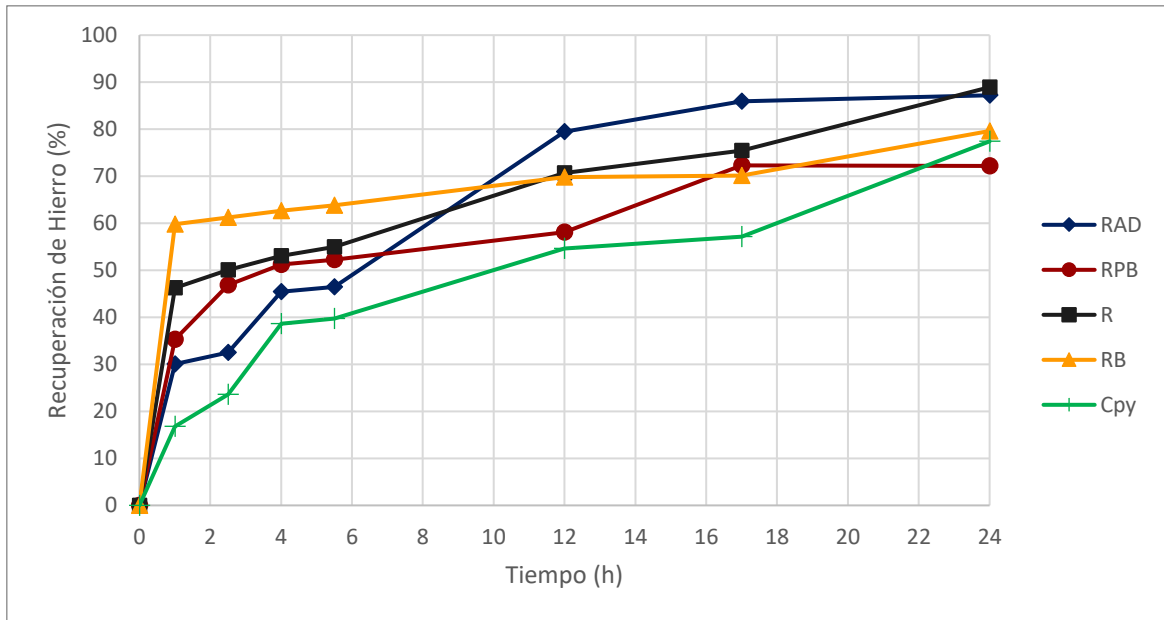


Figura 24: Curvas de recuperación de Hierro para distintos tiempos para muestra de concentrado calcopirítico (Cpy), relave de Chancón (R) y relave de El Buitre (RAD, RPB y RB)

#### 4.6.1 Influencia de la mineralogía en la recuperación de cobre y hierro

Según los resultados de la sección anterior, las cinéticas son muy similares para las cuatro muestras de relave. Por lo que cuantificar la influencia de cada especie mineral presente no es posible. En esta sección según los resultados del análisis mineralógico y recuperaciones a 24 horas, resumidos en la Tabla 13, se analizará por ganga la posible interacción y competencia con los minerales de cobre para ser lixiviados.

La velocidad y efectividad de lixiviación está demostrado de que no dependen solo de las condiciones del sistema completo visto desde fuera, como si fuera una “caja negra”, ni de las condiciones de Eh y pH de la solución lixivante. Por otra parte, tampoco la mineralogía de las especies de cobre es la única determinante. La situación es siempre más compleja, de hecho, existe una variedad de otras reacciones posibles que pueden ocurrir, y de hecho ocurren en cada momento, entre las soluciones y la ganga que hospeda y recubre en muchos casos el mineral de cobre, antes que este puede ser alcanzado por las condiciones lixiviantes impuestas desde el exterior como el Eh y pH y

que son modificadas, continua y progresivamente en su camino hacia el “objetivo” (Domic, 2001).

Tabla 13: Resumen mineralogía inicial de las muestras y recuperaciones de cobre y hierro

Muestra	RB	RPB	RAD	R
Profundidad (m)	3-4	12-13	20-21	3-4
Tranque	EL BUITRE	EL BUITRE	EL BUITRE	CHANCÓN 1
Rec. de Cobre 24 h (%)	44,25	38,73	54,61	53,9
Rec. de Hierro 24 h (%)	79,61	72,17	87,21	88,92
Cuarzo (%)	26,00	23,30	19,42	45,12
Feldespato potásico	25,30	15,55	12,44	8,00
Clorita (%)	14,95	22,02	17,16	4,44
Albita	9,47	8,06	3,67	1,46
Magnetita-Hematita (%)	7,45	12,67	25,87	3,50
Calcita (%)	4,00	4,94	6,02	2,89
Pirita (%)	1,84	3,91	7,21	7,60

La influencia de la ganga sobre el proceso de lixiviación se puede manifestar principalmente a partir del grado de consumo de ácido, cinética de disolución y grado de penetración de las partículas. Por lo que a continuación se explican esos puntos según las especies minerales tipo ganga según disponibilidad de fuentes de información.

#### 4.6.1.1 Influencia del cuarzo en la lixiviación

El cuarzo puede ser disuelto y competir en la lixiviación solo en ambientes específicos, en general en un ambiente con ácido nítrico o con adición de fluoruro de sodio. Por lo que se esperaría que no fuera un interferente químicamente (Palacios, 2022).

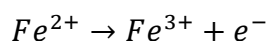
#### 4.6.1.2 Influencia de la calcita

La calcita se califica como una ganga altamente reactiva al ser una especie carbonatada, esta reacciona con el ácido con rapidez, liberando un catión, agua y gas en forma de  $CO_2$ .

De hecho, un 1% de calcita consumirá 8,6 kg de ácido por tonelada de mineral. Dependiendo de las leyes de cobre disponible, la presencia de uno a diez por ciento de calcita puede hacer económicamente no viable proseguir con la lixiviación ácida, recordar que en promedio se tiene un 4,5% en las muestras de relave utilizadas, sería necesario un ensayo de consumo de ácido. Si bien la bibliografía sobre consumo de ácido está relacionada con el uso de ácido sulfúrico, los líquidos iónicos están diseñados para ser estables y resistentes a la degradación en condiciones específicas, para así ser recuperados y reciclados, por lo que se necesita además un estudio de la estabilidad del solvente para complementar el del consumo de reactivo.

#### 4.6.1.3 Influencia de los minerales de hierro (Magnetita-Hematita y Pirita)

La mineralogía obtenida para las muestras de relave, muestran una gran presencia de minerales de hierro, es importante considerar que la influencia del hierro es muy importante en la lixiviación con soluciones ácidas, porque por un lado es determinante del Eh de la solución, a través de la siguiente relación.



Ecuación 4: Oxidación del ferroso

Ya que si recordamos que:

$$\Delta G = \Delta G^0 + 1.36 \log [Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$$

Ecuación 5: Energía de la reacción

Se obtiene la expresión del potencial en función de la concentración de ambos iones de hierro.

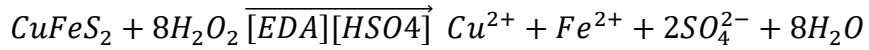
$$Eh = 0.76 + 0.059 \log [Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$$

Ecuación 6: Potencial de los iones

Es decir, con una pequeña variación de la relación entre las concentraciones de férrico y ferroso, se produce una inmediata variación del potencial de la solución que los contiene.

Por otra parte, la presencia de férrico aporta como oxidante en la disolución de los sulfuros. Recordemos que el mecanismo de lixiviación con el líquido iónico y el peróxido viene dado según la ecuación 7, donde se libera ion ferroso en la solución. Esto a su vez, conduce a una menor relación férrico/ferroso, y con ello, a un menor valor de Eh. Si la

disolución de las especies de hierro es suficientemente rápida, el Eh puede disminuir hasta el campo de predominio de la calcosina en el diagrama Eh/pH (Figura 25). Con esto la disolución de los sulfuros de cobre se detiene, e incluso pueden re-precipitarse especies como cobre nativo, delafosita o cuprita (Dominic, 2001).



Ecuación 7: Mecanismo de lixiviación usado

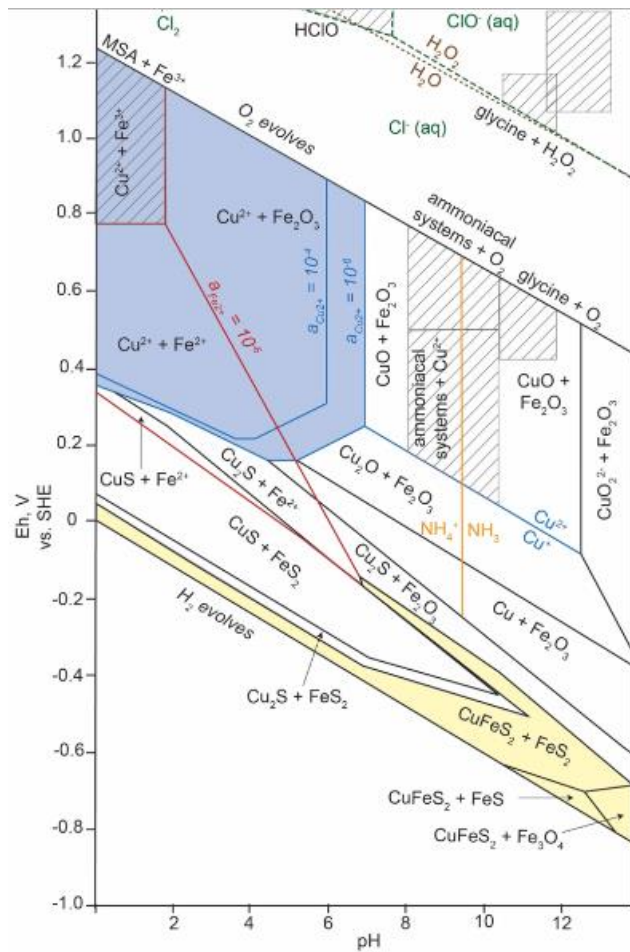


Figura 25: Diagrama de Pourbaix Cu-Fe (Barton, 2022)

Por otra parte, existe un efecto galvánico de la pirita en particular sobre calcopirita. Cuando la pirita está en contacto cercano con la calcopirita en un medio ácido, se forma

una celda galvánica que aumenta la disolución de la calcopirita con ion férrico, mientras la pirita es pasivada (Mamani, 2018). El efecto galvánico de la pirita sobre la lixiviación de la calcopirita se sustenta del orden de  $10^{-4} \frac{A}{cm^2}$ . De este modo, cuando la calcopirita está asociada a pirita, se elimina la etapa limitante de su disolución asociada a la reducción de ion férrico sobre cuyos valores de corriente de intercambio dos órdenes de magnitud menor que sobre pirita.

#### 4.7 Modelo de núcleo sin reaccionar

Al aplicar el modelo del núcleo sin reaccionar, se compara el control químico con el control difusional, para la cinética obtenida para el concentrado calcopirítico. Las funciones graficadas vienen dadas de las siguientes ecuaciones:

Control reacción Química:  $1 - (1 - x_t)^{\frac{1}{3}} vs t$

Control difusional:  $1 - 3(1 - x_t)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - x_t) vs t$

Obteniendo los gráficos de las Figuras 26 y 27. Donde se muestran las funciones en función del tiempo, la línea de tendencia y el coeficiente de determinación ( $R^2$ ). El coeficiente para el control difusional es mayor con valor 0,92, esto en una regresión lineal significa que gran parte de la variabilidad se explica por este modelo.

Con esto se pueden obtener la caracterización de la cinética mostrada en la Tabla 14.

Tabla 14: Caracterización de la cinética según el modelo de núcleo sin reaccionar.

$\frac{1}{\tau_D} \left[ \frac{1}{h} \right]$	0,0106
$\tau_D [h]$	94
$\tau_D [días]$	4

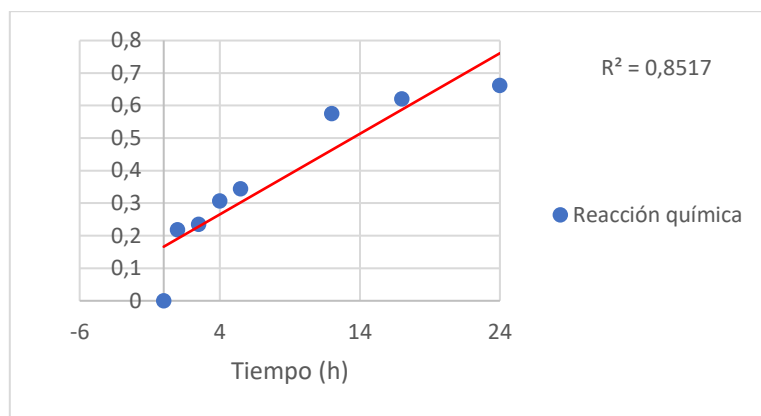


Figura 26: Control por reacción química para el modelo NSR.

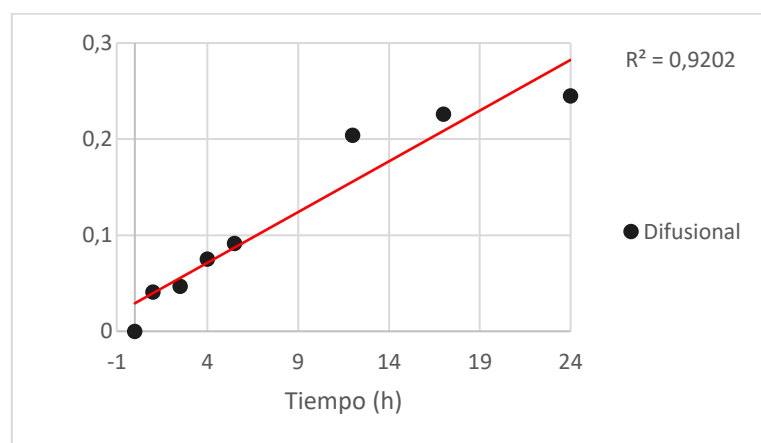


Figura 27: Control por difusión para el modelo NSR.

Se puede observar que las cinéticas se ajustan en mayor medida al control difusional, etapa que sería controlante en el proceso.

#### 4.8 Comparación de los resultados obtenidos

En la Tabla 15 se muestran las principales nuevas tecnologías (después del año 2000) desarrolladas en laboratorio para lixiviar calcopirita, comparadas con lo obtenido en este estudio. Donde en comparación a otros métodos, el tiempo de lixiviación es relativamente bajo, con una temperatura de 55 siendo otros sobre 70°C, con una recuperación considerable y lo más importante, menos corrosivo y no biotóxico según Tabla 4.

Oxidante/Método	pH / Ácido	Tiempo (h)	Temp. (°C)	Otras condiciones	R (%)	Ref.
-----------------	------------	------------	------------	-------------------	-------	------



Sulfato férrico	2	13 días	35–68	–	80	(Cór
Activación mecánica	–	2	–	75 Sulfato de hierro	95	(Alia
Pirita	Ácido: 15 g/L	7	85	Tamaño de partícula <37 µm	98	(Kole
Oxígeno	Ácido: 0.1 M	3	100	304 kpa	52	(Pad
Cloro	<0.8	6	95	P02:1 atm	86	(Lu e
Cloruro férrico concentrado	<0.1	4	109	–	97	(Zolq
Solución de sulfato Fe <sub>3</sub> + /Fe <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0.5–2.0	5 días	35–68	–	93–95	(Cór
Nitrato de plata	0.3	1	25	Ag: 10 ppm	–	(Gha 2015
Lixiviación de amoníaco	8–10	4	60	Oxígeno (1 litro/min)	71	(Nab 2015
[bmim][HSO <sub>4</sub> ]	<0.5	3	90	Cloruro (oxidante)	100	(Agu
[HMIm]HSO <sub>4</sub>	–	2	45	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	98	(Hu
[EDA][HSO <sub>4</sub> ]	0.5	2	57	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	91	Este

#### 4.9 Reprocesamiento de relaves como negocio minero

Un aspecto que se debe tener en cuenta al evaluar el potencial económico de un depósito de relaves es que el/los elemento/s de interés se encuentran en bajas concentraciones, por lo que su procesamiento metalúrgico, técnicamente, es cada vez más difícil, con costos de operación incrementales. Por consiguiente, es importante considerar que el negocio de reprocesar relaves debe fundarse en la recuperación de varios elementos de valor, donde algunos paguen el OPEX y CAPEX, y otros reporten las utilidades. En ese afán también es necesario la disminución de costos, pero de la mano con las limitaciones geoquímicas, geoestadísticas y de tamaño.

Desde el punto de vista metalúrgico, es necesario escoger las mejores opciones de recuperación de valiosos balanceando eficiencia, la disminución de costos y un desarrollo amigable con el medio ambiente, así generar un diagrama de procesamiento considerando multi productos a partir del relave. Para ello es necesario realizar pruebas piloto para evaluar eficiencias, y con ello hacer un cálculo de VAN y TIR para definir la viabilidad del proyecto.

Relaves con Valor en su Manual de Uso Público sobre reprocesamiento de relaves y recuperación de elementos de valor, propone un árbol de decisiones de procesos de recuperación de elementos de valor (Anexo A), a continuación, se describen los principales pasos.

- Análisis físicos y químicos de las muestras de relave, donde según la bibliografía consultada, en post de una buena caracterización económica, sería ideal hacer un estudio geoestadístico del “yacimiento”.
- Definición de las especies de interés
- Definir granulometría y necesidad de reducción de tamaño
- Analizar necesidad de separación
- Definir método de recuperación de los elementos junto con todos los parámetros asociados.
- Estudiar la recuperación de materiales para construcción u otras aplicaciones.
- Definir el diseño del depósito final

#### **4.9.1 Propuesta de procesamiento para los relaves estudiados**

En la Figura 28 se muestra un diagrama de bloques propuesto según los resultados obtenidos en el estudio. En primer lugar, según algunos estudios de la viabilidad económica de reprocesamiento de relaves, se recomienda reprocesar los que posean sobre 0,2% de ley (cerca del 58% de los relaves en Chile).

Según la caracterización mineralógica de las muestras, existe una considerable proporción de magnetita, incluso sobre 20% en una muestra de El Buitre, mineral magnético y comercial, el cual se podría recuperar por un proceso de separación física como la magnética, beneficiando además un aumento en la ley de cobre de entrada a la lixiviación (menor ganga) y la disminución de un posible efecto negativo de este mineral en el proceso.

Se propone una densidad de pulpa de 500 g/L en un estanque agitado, obteniendo un PLS de 1-3 g/L según resultados de recuperación experimentales (ensayos a mayores escalas darían mayor certeza), entrando a extracción por solventes, donde se piensa que el mismo líquido iónico podría ser el extractante (teórico), obteniendo un electrolito de 10-12 g/L que entra a EW, dada la estabilidad del solvente, este refino podría ser recirculado al proceso.

El residuo final o relave final, tiene un principal problema que es la formación de Yeso, lo cual teóricamente se formaría dada la calcita presente en las muestras, y verificado en los ensayos de lixiviación realizados. Si bien inicialmente sería una complicación, existe una serie de tecnologías desarrolladas y testeadas para eliminar sulfatos en los materiales de relaves, en contraste con un problema original en los depósitos como lo es el drenaje ácido de minas (AMD).

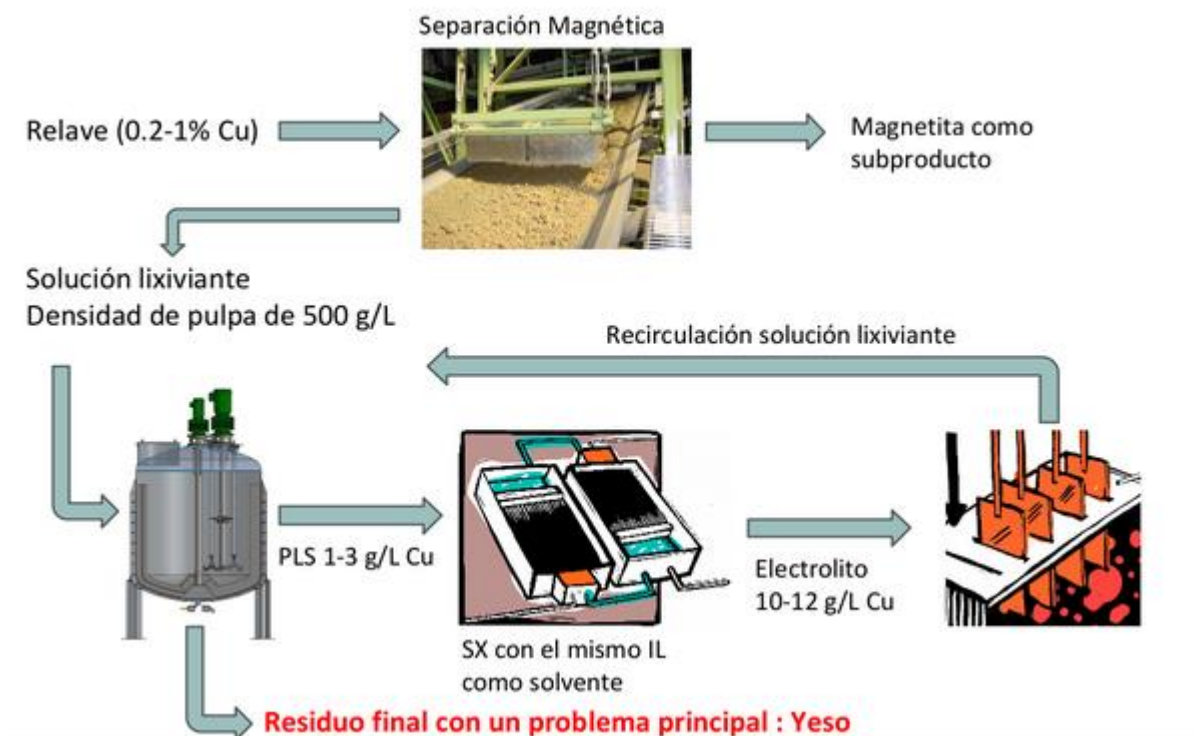


Figura 28: Diagrama propuesta lixiviación

## 5. Conclusiones generales

- Las muestras de relave tienen una distribución elemental y mineralógica muy diversa, incluso difieren entre muestras de un mismo depósito de relaves, lo cual da cuenta de que los relaves no son uniformes en términos de leyes y composición, por lo cual los parámetros de procesamiento no deben ser constantes.
- El “líquido iónico” obtenido tiene características físicas distintas a lo obtenido por Khojasteh, 2022, en particular el estado sólido. Lo cual trae ventajas, si se considera como aditivo en una operación real, el manejo de un sólido es mucho más seguro (evita derrames, por ejemplo) y logísticamente más fácil de trasladar y almacenar. Por otra parte, la composición química coincide con lo que se buscaba obtener y por ende aplicable a la lixiviación de calcopirita.
- Las pruebas exploratorias con calcopirita demostraron ser eficientes en la recuperación de cobre (máximo de 95%) y de hierro dependiendo de la concentración de solvente, por lo que se debe analizar el óptimo operativo. Por otra parte, se definió la temperatura óptima para maximizar la recuperación. Los resultados y condiciones son favorables en comparación con otros métodos de lixiviación de calcopirita, tomando en cuenta el beneficio de usar un líquido iónico menos corrosivo y no biotóxico como lo otros casos.
- Los ensayos de cinética con las 5 muestras dados los parámetros optimizados mostraron una velocidad bastante rápida en las primeras horas, donde la calcopirita muestra alta recuperación. Por el lado de los relaves, a pesar de tener composiciones elementales y mineralógicas distintas (incluso calcopirita y crisocola), poseen curvas muy similares, de hecho, solo se distinguen en mayor medida al término de la prueba (24 horas), de todas formas, se analiza la influencia de las gangas presentes para evaluar el potencial de incidencia, ya sea positiva o negativamente, en la recuperación de cobre y hierro. Aplicando el modelo de núcleo sin reaccionar, se define el control difusional como el mecanismo principal, por lo cual los minerales de ganga, entre ellos principalmente los de hierro y la calcita, los cuales limitan la recuperación debido al efecto difusional.
- Se propone seguir una serie de pasos para evaluar la viabilidad económica de un proyecto de reprocesamiento de relaves, incluyendo una propuesta de procesamiento según los resultados del estudio.

## 6. Recomendaciones

- Para estudios posteriores, se recomienda realizar el proceso hidrometalúrgico completo para verificar la viabilidad técnica de la aplicación de este mecanismo de lixiviación. Es decir, realizar la extracción por solventes con el mismo solvente, estudiar el potencial de extracción de contaminantes y finalmente la eficiencia en el electro winning, y si es suficiente la concentración de cobre alcanzada.
- Además, para terminar la caracterización del solvente, y reafirmar que es un agente amigable con el medio ambiente, realizar pruebas de reutilización en el proceso de lixiviación como en el proceso entero, además de analizar la toxicidad del material.
- Sobre el proceso experimental, se recomienda analizar cómo varía la recuperación de cobre y hierro al cambiar las condiciones de concentración de peróxido de hidrógeno, densidad de pulpa, velocidad de agitación, como también probar la efectividad con otros agentes oxidantes como lo es el oxígeno. Además de manejar un set de muestras de relaves más variada y que hagan los resultados más representativos.
- Por otra parte, para identificar o intentar cuantificar el efecto de las gangas en la recuperación, utilizar materiales sintéticos, los cuales pueden ser dopados con el mineral puntual que se quiera evaluar.
- Para verificar el posible escalamiento del uso de este líquido iónico, se recomienda hacer una evaluación económica, dando una ley de corte o requerimientos básicos de un depósito de relaves para ser viable utilizando este reactivo.
- Y finalmente analizar el uso del solvente en otras aplicaciones, se descubrió una alta conductividad, por lo que podría ser usado como electrolito en diversas áreas.

## 7. Bibliografía

Aguirre, C.L., Toro, N., Carvajal, N., Watling, H., Aguirre, C., 2016. Leaching of chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) with an imidazolium-based ionic liquid in the presence of chloride. *Miner. Eng.* 99, 60–66.

Antonijević, M., Bogdanović, G., 2006. Investigation of the leaching of chalcopyritic ore in acidic solutions. *Hydrometallurgy* 73 (3–4), 245–256.

Antonijević, M., Janković, Z., Dimitrijević, M., 2004. Kinetics of chalcopyrite dissolution by hydrogen peroxide in sulphuric acid. *Hydrometallurgy* 71 (3–4), 329–334.

Barton, I., Hiskey, J., 2022, Chalcopyrite leaching in novel lixiviants. *Hydrometallurgy* 207.

Carlesi, C., Cortes, E., Dibernardi, G., Morales, J., Muñoz, E., 2016. Ionic liquids as additives for acid leaching of copper from sulfidic ores. *Hydrometallurgy* 161, 29–33.

Castro, S. y García, J., 2003. Flotación Fundamentos y Aplicaciones. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción.

Chacha, R., 2014, Method for analyzing soil samples for mineral composition using XRD. World agroforestry center and Soil-Plant spectral diagnostics Lab.

Charles B. B, Kenneth J., 2004, Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. Perkin Elmer Precisely.

COCHILCO, 2017, Sulfuros primarios: desafíos y oportunidades.

COCHILCO, 2022, Proyección de la producción de cobre en Chile 2021 – 2033.

Domic, E., 2011. Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones.

Duque, R., 2014, Lixiviación de minerales sulfurados de cobre de baja ley en columnas unitarias utilizando la tecnología CUPROCHLOR®. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil de Minas. Universidad de Chile.

Feldmann, C., Ruck, M., 2017, Ionic liquids – designer solvents for the synthesis of new compounds and functional materials. *Z. Anorg. Allg. Chem.*

FMC, 2023, Minerales de cobre, recuperado de Danafloat.

García, M.H., 2012, Los elementos críticos del sector energético: una cuestión de geopolítica. Instituto Español de Estudios Estratégicos.

Gutierrez, L. Apuntes Curso Flotación, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción, Chile, 2017.

Ibañez, J. P., 2010, Apunte asignatura "Procesos metalúrgicos I". Valparaíso: Universidad Federico Santa María, Departamento de Metalurgia y Materiales.

Ibañez, J. P., 2014, Hidrometalurgia. Apuntes Hidrometalurgia MET-237. Valparaíso.

Izquierdo, J.F., Cunill, F., Tejero, J., Iborra, M., Fité, C., 2004, Cinética de las reacciones químicas, pág. 76-90.

Johnson, K.E., 2007, What's an ionic liquid? Electrochem. Soc. Interf. Spring 2007, 38–40.

Keskin, S., Kayrak-Talay, D., Akman, U., & Hortaçsu, O., 2007, A review of ionic liquid towards supercritical fluid applications. Journal of Supercritical Fluids, 43, 150-180.

Khojasteh, M., Javanshir, S., Honarmand, M., 2022, Improvement in atmospheric leaching of chalcopyrite concentrate using a new environmentally-friendly ionic liquid. Hydrometallurgy 211.

Khotthoff, K., 2020, Mineralogía de depósitos de relave en Chile y relación con yacimientos de origen: potencial para la recuperación de elementos de valor. Tesis y memoria. Universidad de Chile.

Levenspiel, A., 2004, Capítulo 25: Reacciones fluido-partícula sólida. En O. Levenspiel, Ingeniería de las Reacciones Químicas (págs. 566-588). Limusa Wiley.

Ministerio de Minería, 2011, Ley 20551 Regula el cierre de faenas e instalaciones mineras.

Morell Muñoz, S., Dondero Carillo, A., & Fernández Celis, J., 2014, Propuesta modificación circuito planta flotación colectiva Cu-Mo en planta concentrado el Chavay, MLP. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso.

Oyarzun, R., Higuera, P., & Lillo, J. (2011). Minería ambiental: Una introducción a los impactos y su remediación. Ediciones GEMM-Aula2punto.net.

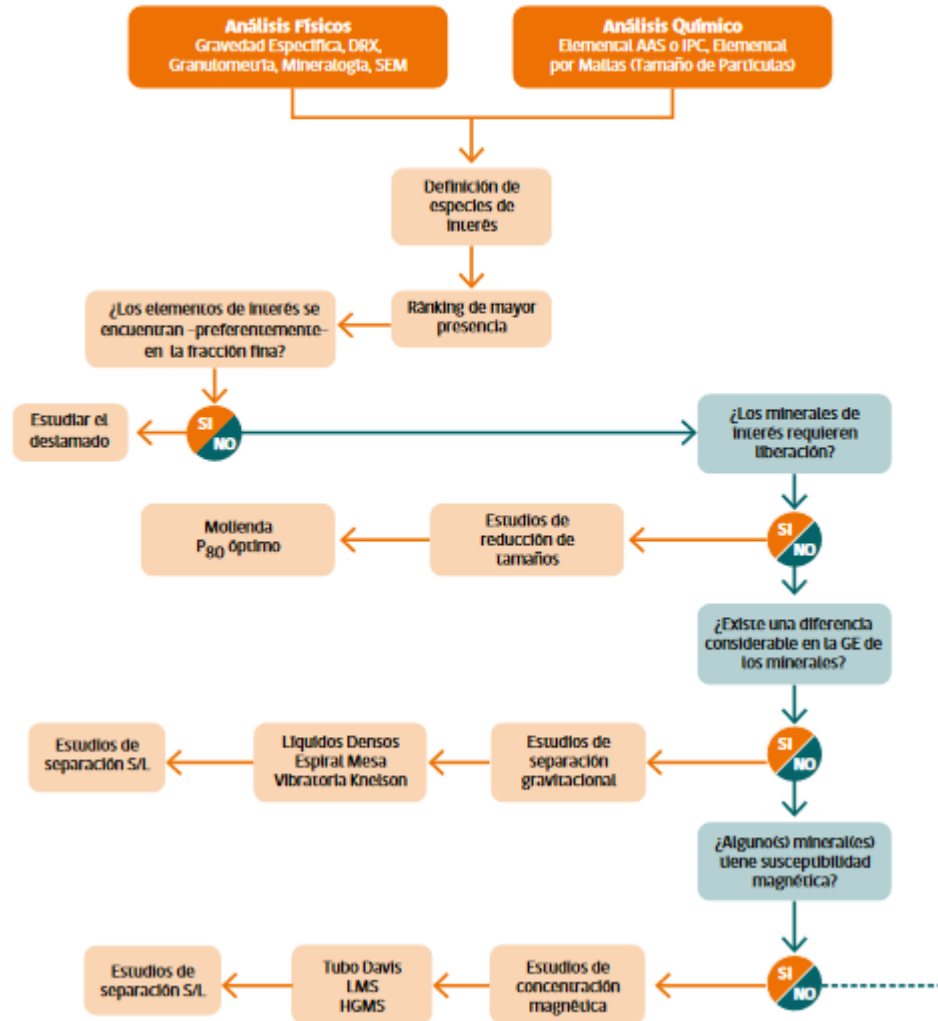
- Petrović, S.J., Bogdanović, G.D., Antonijević, M.M., 2018. Leaching of chalcopyrite with hydrogen peroxide in hydrochloric acid solution. *Trans. Nonferrous Metals Soc. China* 28 (7), 1444–1455.
- Rodríguez, M., et al., 2020. Leaching chalcopyrite with an imidazolium-based ionic liquid and bromide. *Metals* 10 (2), 183.
- Rodríguez, R., 2014, Estudio del comportamiento térmico en pilas de biolixiviación. Memoria para optar al título de ingeniero mecánico. Universidad de Chile.
- Roth, M., 2009, Partitioning behaviour of organic compounds between ionic liquids and supercritical fluids. *Journal of Chromatography A*, 1216, 1861- 1880.
- SERNAGEOMIN, 2022, Monitoreo del estado de los relaves mineros en Chile.
- Seddon, K.R., 1997, Ionic liquids for clean technology. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 68, 351–356.
- Soto, R., 2018, Lixiviación de sulfuros de cobre de baja ley pretratados con NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> junto con NaNO<sub>3</sub> o Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, en medio sulfato-cloruro. Trabajo de titulación. Universidad técnica Federico Santa María.
- Valdés, M., 2018, Tranques de relaves se duplicarían en 20 años y 47% de los depósitos existentes enfrentan conflictos. Recuperado de CODEXVERDE.
- Velásquez, V., 2018, Optimización de la recuperación de cobre en el Circuito de Flotación de Codelco-El Salvador en base a la evaluación de nuevas formulaciones de reactivos de flotación. Tesis de pregrado. Universidad de Concepción.
- Whitehead, J., Lawrance, G., McCluskey, A., 2004. 'Green' leaching: recyclable and selective leaching of gold-bearing ore in an ionic liquid. *Green Chem.*
- Whitehead, J., Zhang, J., Pereira, N., McCluskey, A., Lawrance, G., 2007. Application of 1-alkyl-3-methyl-imidazolium ionic liquids in the oxidative leaching of sulphidic copper, gold and silver ores. *Hydrometallurgy* 88 (1–4), 109–120.
- Yianatos, J., 2005, Flotación de Minerales, Valparaíso, Universidad Técnica Federico Santa María.
- Zhao, H., Xia, S., & Ma, P., 2005, Review Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 1089-1096.



# ANEXOS

## Anexo A: Propuesta árbol de decisión para el reprocesamiento de relaves

Árbol de decisión de procesos de recuperación de elementos de valor



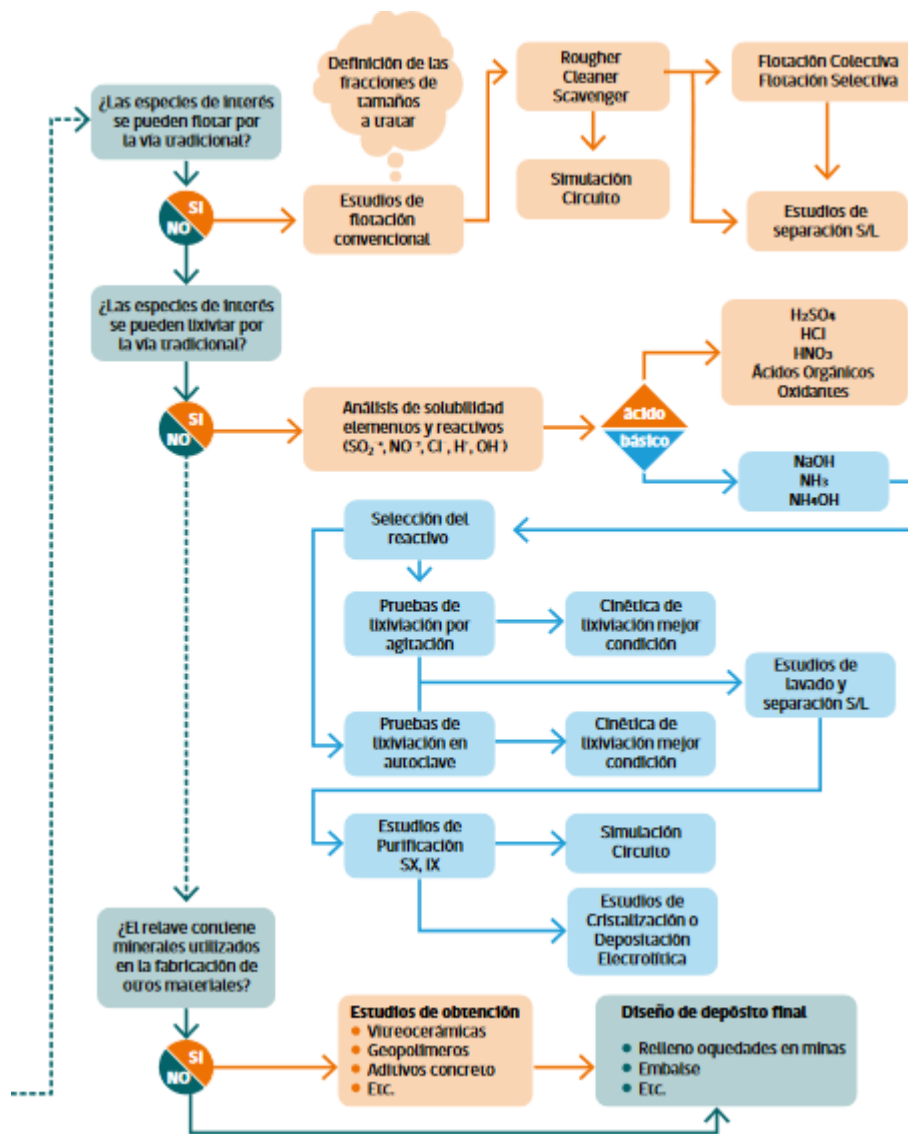


Figura 29: Árbol de decisión reprocesamiento de relaves (ECOMETALS, 2020).

## Anexo B: NSR para muestras de relave

A continuación, se muestran los gráficos de las cinéticas modeladas por el NSR para las 4 muestras de relave.

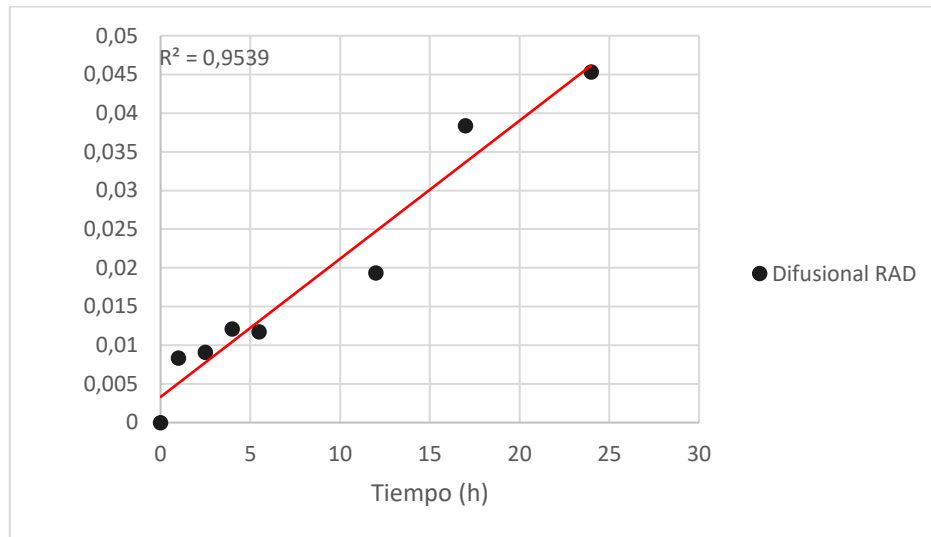


Figura 30: Ajuste Modelo NSR Difusional RAD

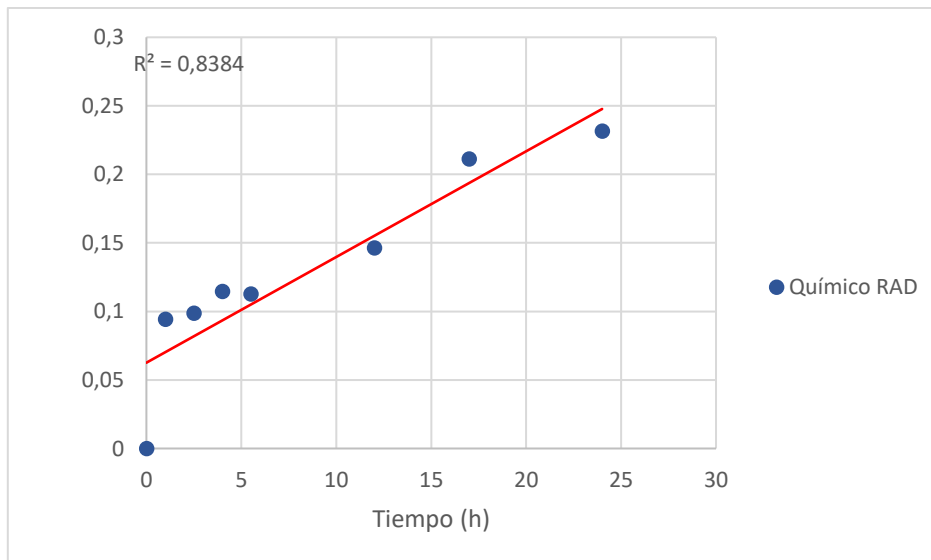


Figura 31: Ajuste Modelo NSR Químico RAD

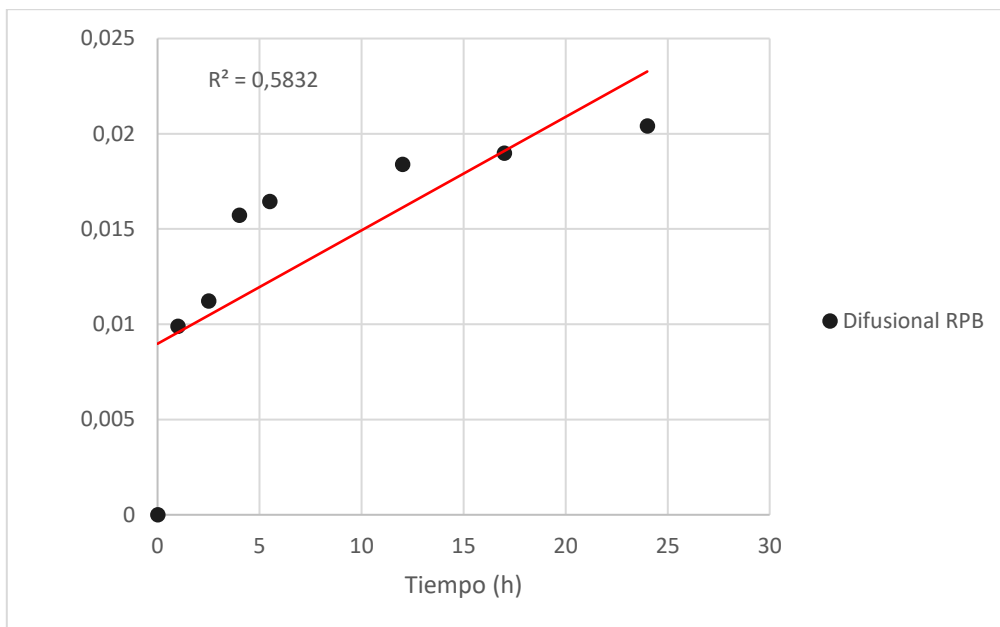


Figura 32: Ajuste Modelo NSR Difusional RPB

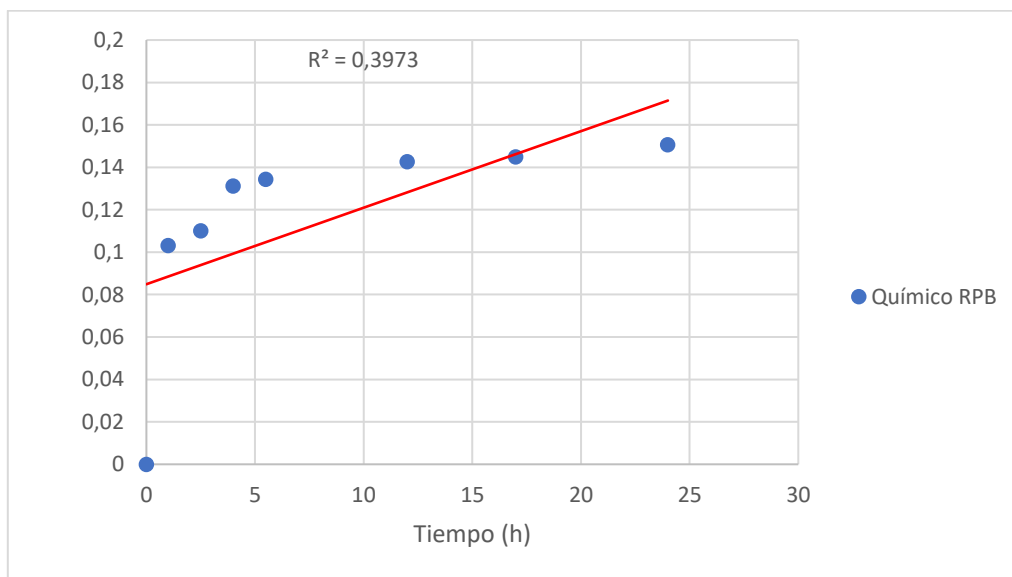


Figura 33: Ajuste Modelo NSR Químico RPB

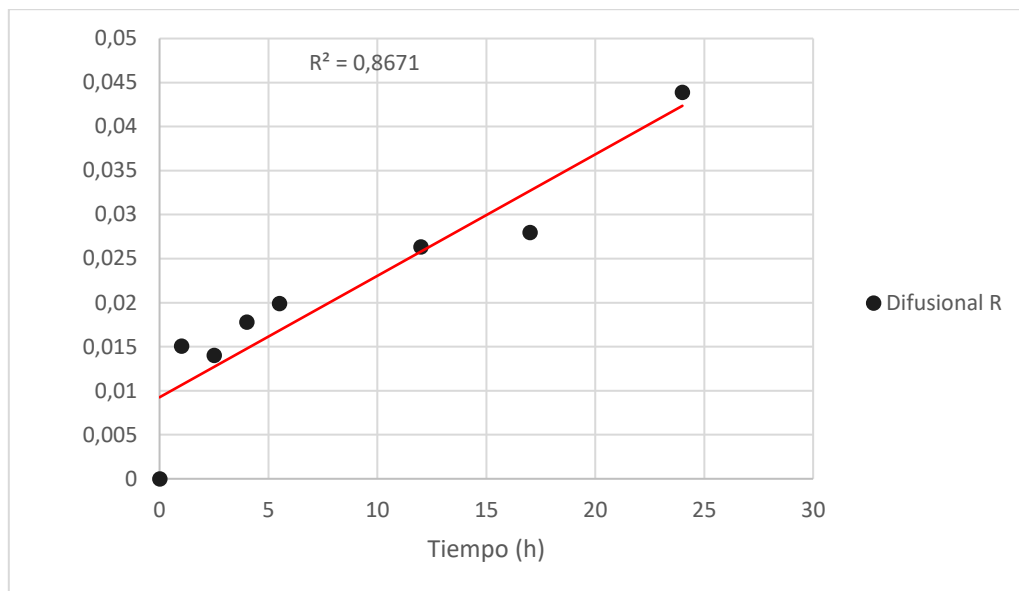


Figura 34: Ajuste Modelo NSR Difusional R

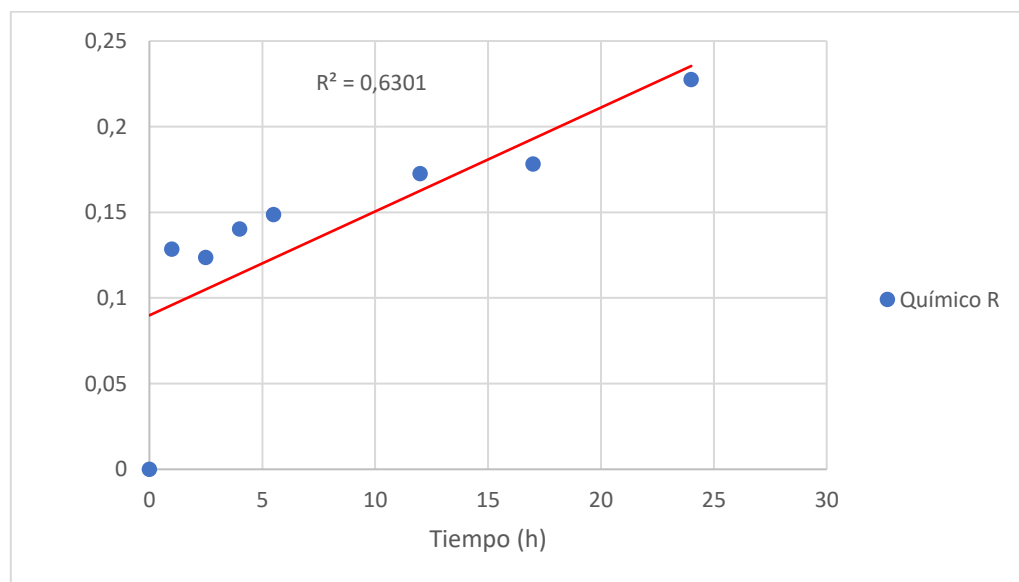


Figura 35 Ajuste Modelo NSR Químico R

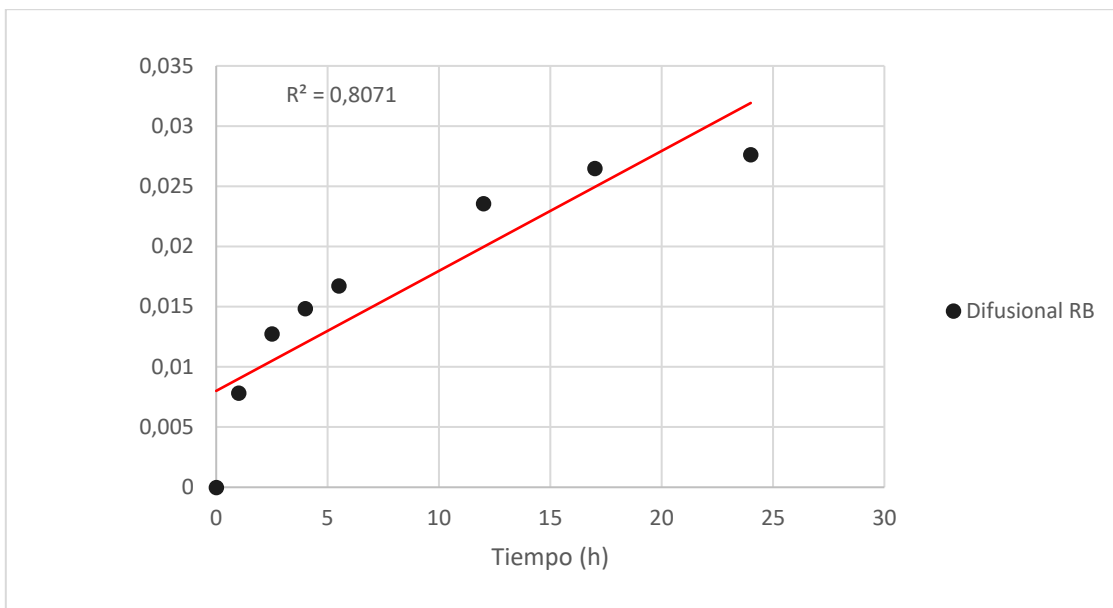


Figura 36: Ajuste Modelo NSR Difusional RB

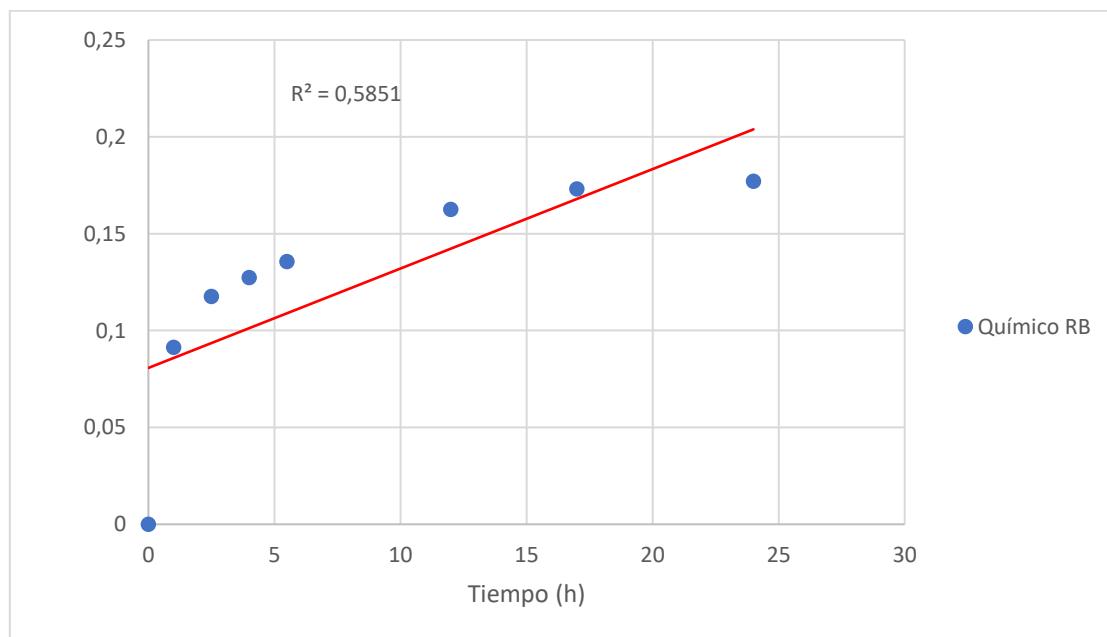


Figura 37: Ajuste Modelo NSR Químico RB