



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

CONSUMO DE ÁCIDO SULFÚRICO Y CINÉTICA DE LIXIVIACIÓN DE UN
MINERAL OXIDADO DE COBRE

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

DIEGO ARIEL GUIACHETTI TORRES

PROFESOR GUÍA:
TOMÁS VARGAS VALERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
CRISTIAN SALGADO HERRERA
FRANCISCO GRACIA CAROCA

SANTIAGO - CHILE

ABRIL 2011

Resumen

La lixiviación ácida es el proceso más utilizado para la recuperación de cobre desde minerales oxidados. La rentabilidad de esta operación va a estar determinada por el consumo de ácido sulfúrico y el grado de extracción de cobre. Se sabe que un aumento en la concentración de ácido en las soluciones lixiviantes impulsa una mayor recuperación de cobre, pero también se produce un elevado consumo de ácido por especies reactivas de la ganga, lo que repercute negativamente en la economía del proceso. De estudios anteriores se sabe que con una adecuada selección del nivel de concentración de ácido es posible optimizar el consumo de ácido en el proceso.

De esta forma, el objetivo principal de este trabajo de título es identificar y estudiar los mecanismos involucrados en las cinéticas del consumo de ácido y de disolución del cobre de un mineral al variar la concentración de ácido sulfúrico en la solución lixiviante. Se estudió el comportamiento de un mineral oxidado con una ley de 1,2% de cobre principalmente presente como cuprita (Cu_2O), con un diámetro de partícula entre 0,93 y 1,4 [cm]. Se realizaron pruebas experimentales de lixiviación ácida en columnas diferenciales inundadas con circulación de la solución inducida mediante un agitador. Se analizó el efecto de la concentración de ácido sobre la velocidad de lixiviación utilizando las siguientes concentraciones: 2, 3, 5, 10, 15 y 20 [g/l]. Luego, para la interpretación de los datos experimentales se ajustó el modelo del núcleo sin reaccionar, con el fin de identificar los mecanismos involucrados en los procesos de lixiviación.

Como resultado principal de este estudio se estableció que la velocidad de consumo de ácido y de disolución de cobre aumentó a medida que la concentración de ácido crecía en el rango 2 - 20 [g/l]. Se comprobó que la cinética de estos dos procesos está controlada por la difusión de protones (H^+) en el interior de las partículas en el todo el rango de acidez estudiado. El valor del tiempo de reacción completa (τ_D), está dado por la expresión: τ_D [h] = 52.549 / ($[H_2SO_4]$ [g/l]), para el caso de la cinética de consumo de ácido y por la expresión: τ_D [h] = 19.503 / ($[H_2SO_4]$ [g/l]), para el caso de la cinética de lixiviación de cobre.

En base a estudios anteriores de lixiviación de minerales oxidados de cobre se esperaba que la velocidad de lixiviación de cobre no aumentara con la concentración de ácido a concentraciones sobre los 5 [g/l]. Por lo tanto, el comportamiento observado con este mineral indica que en la lixiviación de la cuprita interviene también el ión férrico como agente lixiviante, ion producido por la lixiviación de hematita (Fe_2O_3) y limonita ($FeO(OH) \cdot n(H_2O)$) presentes en la ganga de este mineral. Este mecanismo impide que en este caso se pueda controlar el consumo de ácido durante la lixiviación de este mineral sin afectar la disolución de cobre.

Se logró estudiar detalladamente las cinéticas de consumo de ácido y disolución de cobre, y se determinó el mecanismo que controla estos procesos, encontrándose los parámetros claves que caracterizan al mineral. Un estudio cinético como el que se realizó en este trabajo brinda información relevante sobre el comportamiento de un mineral bajo condiciones controladas, que puede ser aplicada en el diseño de las soluciones en los procesos de producción de cobre mediante la vía hidrometalúrgica, aumentando la lixiviación de cobre y disminuyendo el consumo de ácido sulfúrico, es decir, mejorando la economía de todo el proceso.

Agradecimientos

Hay muchas personas a las cuales quiero agradecer, ya que terminar la carrera de Ingeniería, cualquiera que sea la mención, no es una proeza de la cual uno pueda jactarse de haberla logrado solo, hay muchas personas que con su aporte me ayudaron en este difícil camino. Quiero recalcar que este trabajo marca el final de mi vida como estudiante, lo que no quiere decir que voy a dejar de aprender, ya que pretendo seguir creciendo como persona en todo lo que haga de aquí en adelante.

En primer lugar quiero agradecer a mi madre, que como buena Educadora sentó las bases para poder desarrollarme como una persona integral y responsable, inculcándome que ser un buen estudiante, más que obtener logros académicos, significa ser una persona con valores. Su dedicación marcó en mí una huella de éxito que jamás sabré como agradecerle.

Dentro del podio de los agradecimientos, se encuentra mi padre, Ingeniero Civil Metalúrgico, quién siempre me enseñó a pensar como una persona racional, a usar más la cabeza que la fuerza. Con su ingenio se ganó mi admiración, y haber estudiado esta carrera me acercó un poco a ser como él. Su humildad e inteligencia son las metas que tengo en la vida.

También quiero agradecer a mis amigas y amigos con los cuales he compartido el honor de ser alumno de esta facultad desde primer año: José Tomás Arenas, Lilian García, Nicolás Imperatore, Ricardo Gálvez, Pamela Guzmán, Evelyn Albornoz y Tami Suzuki. A mis también amigos y colegas de especialidad: Carlos Aguilera, Osvaldo Rodríguez, Sebastián Juri, Sebastián Porras, Camila Cabezas, Elisa Rubí y Felipe Zúñiga.

Agradecimiento especial para María José Moraga, por su apoyo en los momentos más difíciles de la carrera y haberme entregado su amor incondicional para seguir adelante.

A mi Profesor Guía, Tomás Vargas, por haberme dado la responsabilidad de trabajar en este tema, el cual espero seguir desarrollando en mi futuro profesional. Su ayuda y confianza fue fundamental para lograr terminar esta memoria. También quiero agradecer a los profesores miembros de la comisión, Francisco Gracia y Cristián Salgado, por darme importantes consejos para lograr un trabajo de calidad. Incluir también a los Profesores miembros del Departamento, quienes con su calidad como docentes participaron en mi formación como profesional.

Finalmente a Poldie Oyarzún, por su dedicación y paciencia para apoyarme en todo el trabajo experimental, ya que sin su ayuda hubiese sido más difícil de lo que fue. Y a Raúl Córdova y Ema Fonseca, por su infinita disposición a solucionar cualquier problema.

Índice de Contenidos

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	ANTECEDENTES GENERALES	1
1.1.1	<i>La Minería del Cobre en Chile</i>	1
1.1.2	<i>Geología de los Depósitos de Cobre en Chile</i>	1
1.1.3	<i>Antecedentes Sobre la Lixiviación</i>	3
1.1.4	<i>Desarrollo de la Lixiviación en Chile</i>	3
1.1.5	<i>Proceso Productivo en Pilas TL</i>	5
1.1.5.1	Chancado del Mineral	6
1.1.5.2	Aglomeración y Curado	7
1.1.5.3	Lixiviación en Pilas	7
1.1.5.4	Extracción por Solvente y Re-Extracción	8
1.1.5.5	Electro-obtención (EW)	9
1.2	MOTIVACIÓN	10
1.2.1	<i>Consumo de Ácido Sulfúrico</i>	10
1.2.2	<i>Diseño del Proceso de Lixiviación</i>	11
1.2.3	<i>Pruebas Metalúrgicas para Proyectos de Lixiviación de Cobre</i>	11
1.2.4	<i>Variables del Proceso de Lixiviación</i>	12
1.2.4.1	Granulometría	12
1.2.4.2	Altura de la Pila	12
1.2.4.3	Tasa de Riego	13
1.2.4.4	Concentración de Ácido en la Solución de Riego	13
1.2.4.5	Tiempo de Lixiviación	13
1.3	IMPORTANCIA DE LA MINERALOGÍA EN LA LIXIVIACIÓN	13
1.3.1	<i>Efecto Especies Mineralógicas con Cobre</i>	13
1.3.2	<i>Efecto Especie Mineralógicas de la Ganga</i>	15
1.4	DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO	17
1.4.1	<i>Cinética de Disolución de Óxidos de Cobre</i>	17
1.4.2	<i>Modelos Cinéticos de la Lixiviación</i>	18
1.4.2.1	Modelo de Conversión Progresiva	18
1.4.2.2	Modelo del Núcleo Sin Reaccionar (N.S.R.)	19
1.4.2.3	Comparación entre Modelos y Operación Real	20
1.5	MODELO DEL NÚCLEO SIN REACCIONAR PARA PARTÍCULAS ESFÉRICAS DE TAMAÑO CONSTANTE	20
1.5.1	<i>Control Difusional</i>	22
1.5.2	<i>Control Reacción Química</i>	25
1.5.3	<i>Control Mixto</i>	26
1.5.4	<i>Modelo Núcleo Sin Reaccionar Propuesto por Wadsworth</i>	26
2	OBJETIVOS	29
2.1	OBJETIVOS GENERALES	29
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
3	METODOLOGÍA	30
3.1	MATERIALES	30
3.1.1	<i>Soluciones Lixiviantes</i>	30
3.1.2	<i>Preparación del Mineral Lixiviado</i>	31
3.1.3	<i>Montaje Experimental</i>	31
3.2	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	33

3.2.1	<i>Análisis Químico y Mineralógico del Mineral</i>	33
3.2.2	<i>Ajuste de Acidez de la Solución Lixivante</i>	33
3.2.3	<i>Toma de Datos Experimentales</i>	33
3.2.4	<i>Máximo Consumo de Ácido del Mineral</i>	34
3.2.5	<i>Análisis Químico de las Soluciones</i>	34
3.3	AJUSTE DE PARÁMETROS	34
4	RESULTADOS	35
4.1	ANÁLISIS MINERALÓGICO, QUÍMICO Y MÁXIMO CONSUMO DE ÁCIDO SULFÚRICO	35
4.2	MUESTREO DEL MINERAL	37
4.3	RESULTADOS EXPERIMENTALES	39
4.3.1	<i>Cinética Consumo de Ácido Sulfúrico</i>	39
4.3.2	<i>Cinética Disolución de Cobre</i>	40
4.3.3	<i>Relación Disolución de Cobre – Consumo de Ácido</i>	42
4.3.4	<i>Cinética Disolución de Fierro</i>	43
4.4	AJUSTE DE PARÁMETROS	45
4.4.1	<i>Ajuste Cinética Consumo de Ácido</i>	45
4.4.2	<i>Ajuste Cinética Disolución de Cobre</i>	50
4.4.3	<i>Ajuste de un Modelo Alternativo de la Cinética Disolución de Cobre</i>	55
4.4.4	<i>Evidencia Experimental del Modelo</i>	56
4.4.5	<i>Ajuste Cinética Disolución de Fierro</i>	59
4.4.6	<i>Actividad de Protones en Soluciones Diluidas de Ácido Sulfúrico</i>	64
5	DISCUSIÓN	65
5.1	RESULTADOS EXPERIMENTALES	66
5.2	AJUSTE DE PARÁMETROS	68
5.3	GENERAL	69
6	CONCLUSIONES	71
7	REFERENCIAS	72
	ANEXO A – METODOLOGÍAS EXPERIMENTALES	74
	ANEXO B – METODOLOGÍAS DE CÁLCULO	78
	ANEXO C – RESIDUOS DEL MODELO	81
	ANEXO D – DATOS EXPERIMENTALES	84

Índice de Figura

FIGURA 1.1 - ESQUEMA TÍPICO DE UN YACIMIENTO PORFÍDICO DE COBRE [4]	2
FIGURA 1.2 - ESQUEMA TÍPICO DE UNA PILA DE LIXIVIACIÓN TL.....	5
FIGURA 1.3 - DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESOS DE LIXIVIACIÓN TL	6
FIGURA 1.4 – INFLUENCIA DE LA GANGA EN LA LIXIVIACIÓN DE COBRE.....	16
FIGURA 1.5 - ESQUEMA DEL MODELO DE CONVERSIÓN PROGRESIVA [10].....	19
FIGURA 1.6 - ESQUEMA DEL MODELO DEL NÚCLEO SIN REACCIONAR [10].....	19
FIGURA 1.7 – ESQUEMA DE LAS CINCO ETAPAS DEL MECANISMO DE LIXIVIACIÓN	21
FIGURA 1.8 - MODELO DEL NÚCLEO SIN REACCIONAR PARA EL CONTROL DIFUSIONAL	22
FIGURA 1.9 –MODELO DEL NÚCLEO SIN REACCIONAR PARA EL CONTROL POR REACCIÓN QUÍMICA	25
FIGURA 1.10 - ESQUEMA DE LA TEORÍA DEL NÚCLEO SIN REACCIONAR DESARROLLADA POR WADSWORTH.....	27
FIGURA 3.1 - ESQUEMA DE EXPERIMENTO DE LIXIVIACIÓN REALIZADO EN LABORATORIO	30

Índice de Gráficos

GRÁFICO 4.1 - CINÉTICA DE CONSUMO DE ÁCIDA DEL MINERAL.....	39
GRÁFICO 4.2 - VELOCIDAD CONSUMO DE ÁCIDO EN EL TIEMPO	40
GRÁFICO 4.3 - CINÉTICA DE RECUPERACIÓN DE COBRE.....	41
GRÁFICO 4.4 - VELOCIDAD DISOLUCIÓN DE COBRE EN EL TIEMPO	42
GRÁFICO 4.5 - RAZÓN ENTRE EL CONSUMO DE ÁCIDO Y EL COBRE DISUELTO	42
GRÁFICO 4.6 - RAZÓN DE CONSUMO DE ÁCIDO Y COBRE DISUELTO ACUMULADO RESPECTO A LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO	43
GRÁFICO 4.7 - CINÉTICA DISOLUCIÓN DE FIERRO	44
GRÁFICO 4.8 - EH DE LAS SOLUCIONES LIXIVIANTES EN EL TIEMPO	44
GRÁFICO 4.9 - AJUSTE DE LA CINÉTICA DEL CONSUMO DE ÁCIDO PARA 2 [g/l].....	45
GRÁFICO 4.10 - AJUSTE DE LA CINÉTICA DEL CONSUMO DE ÁCIDO PARA 3 [g/l].....	46
GRÁFICO 4.11 - AJUSTE DE LA CINÉTICA DEL CONSUMO DE ÁCIDO PARA 5 [g/l].....	46
GRÁFICO 4.12 - AJUSTE DE LA CINÉTICA DEL CONSUMO DE ÁCIDO PARA 10 [g/l].....	47
GRÁFICO 4.13 - AJUSTE DE LA CINÉTICA DEL CONSUMO DE ÁCIDO PARA 15 [g/l].....	47
GRÁFICO 4.14 - AJUSTE DE LA CINÉTICA DEL CONSUMO DE ÁCIDO PARA 20 [g/l].....	48
GRÁFICO 4.15 - RELACIÓN ENTRE INVERSO DE TIEMPO DE REACCIÓN COMPLETA Y CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO	49
GRÁFICO 4.16 - AJUSTE DE LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE COBRE PARA 2 [g/l]	50
GRÁFICO 4.17 - AJUSTE DE LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE COBRE PARA 3 [g/l]	51
GRÁFICO 4.18 - AJUSTE DE LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE COBRE PARA 5 [g/l]	51
GRÁFICO 4.19 - AJUSTE DE LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE COBRE PARA 10 [g/l]	52
GRÁFICO 4.20 - AJUSTE DE LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE COBRE PARA 15 [g/l]	52
GRÁFICO 4.21 - AJUSTE DE LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE COBRE PARA 20 [g/l]	53
GRÁFICO 4.22 - RELACIÓN ENTRE INVERSO DE TIEMPO DE REACCIÓN COMPLETA Y CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO	54
GRÁFICO 4.23 - RAZÓN MOLAR ENTRE CONSUMO DE ÁCIDO Y DISOLUCIÓN DE COBRE	55
GRÁFICO 4.24- AJUSTE DEL MODELO DE WADSWORTH A LOS DATOS EXPERIMENTALES	56
GRÁFICO 4.25 - AJUSTE DE LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE FIERRO PARA 2 [g/l].....	59
GRÁFICO 4.26 - AJUSTE DE LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE FIERRO PARA 3 [g/l].....	60
GRÁFICO 4.27 - AJUSTE DE LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE FIERRO PARA 5 [g/l].....	60
GRÁFICO 4.28 - AJUSTE DE LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE FIERRO PARA 10 [g/l].....	61
GRÁFICO 4.29- AJUSTE DE LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE FIERRO PARA 15 [g/l].....	61
GRÁFICO 4.30 - AJUSTE DE LA CINÉTICA DE DISOLUCIÓN DE FIERRO PARA 20 [g/l].....	62
GRÁFICO 4.31 - RELACIÓN ENTRE INVERSO DE TIEMPO DE REACCIÓN COMPLETA Y CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO	63
GRÁFICO 4.32 - ACTIVIDAD VS CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO	64

Índice de Imágenes

IMAGEN 1.1 - PILAS DE LIXIVIACIÓN INDUSTRIAL.....	8
IMAGEN 1.2 - CÁTODOS DE COBRE RECIÉN COSECHADOS DESDE LAS CELDAS	9
IMAGEN 1.3 - SECCIÓN TRANSVERSAL DE MINERALES LIXIVIADOS CON ÁCIDO SULFÚRICO EN DISTINTOS TIEMPOS (A: 2 SEMANAS, B: 4 SEMANAS, C: 6 SEMANAS) [11].....	20
IMAGEN 3.1 - MONTAJE EXPERIMENTAL VISTO DESDE ARRIBA	32
IMAGEN 3.2 - VISTA GENERAL DEL MONTAJE EXPERIMENTAL.....	32
IMAGEN 4.1 - PARTÍCULA DE CUPRITA (IZQUIERDA) Y MALAQUITA (DERECHA). AUMENTO 500X 500X CON MICROSCOPIO CARL ZEISS MODELO AXIO A1M. FOTO CON CÁMARA CANON POWERSHOT G6 DE 7.1 MP. AUTORA: MARÍA FLOR AGUILERA, INGENIERO MINERALOGISTA, CIMM TYS.....	37
IMAGEN 4.2 - CORTE TRANSVERSAL DE PARTÍCULAS LIXIVIADAS AL FINAL DE LA PRUEBA DE 2 G/L. AUMENTO 15X CON CÁMARA SONY CYBER-SHOT DSCH50 9.1 MP. AUTOR: DIEGO GUIACHETTI TORRES, MEMORISTA	57
IMAGEN 4.3 - PARTÍCULA INTERNA: CALCOPIRITA, CUPRITA Y GANGA. AUMENTO 500X CON MICROSCOPIO CARL ZEISS, MODELO AXIO A1M. FOTO CON CÁMARA CANON POWER-SHOT G6 7.1 MP. AUTORA: MARÍA FLOR AGUILERA, INGENIERO MINERALOGISTA, CIMM TYS.....	58
IMAGEN 4.4 - PARTÍCULA EXTERNA: CALCOPIRITA, RESTOS DE CUPRITA Y GANGA. AUMENTO 500X CON MICROSCOPIO CARL ZEISS, MODELO AXIO A1M. FOTO CON CÁMARA CANON POWER-SHOT G6 7.1 MP. AUTORA: MARÍA FLOR AGUILERA, INGENIERO MINERALOGISTA, CIMM TYS.....	58

Índice de Tablas

TABLA 1.1 - PRODUCCIÓN CHILENA DE COBRE COMERCIALIZADA POR EMPRESAS (MILES DE TONELADAS DE COBRE FINO) [2]	1
TABLA 1.2 - PRODUCCIÓN DE COBRE EN CHILE POR PRODUCTOS (MILES DE TONELADAS DE COBRE FINO) [2]	4
TABLA 1.3 - BALANCE DE ÁCIDO SULFÚRICO EN CHILE (MILES DE TONELADAS) [2]	10
TABLA 1.4 - PRINCIPALES ESPECIES MINERALES DE COBRE DE IMPORTANCIA ECONÓMICA, AGRUPADAS SEGÚN SU UBICACIÓN APROXIMADA EN EL YACIMIENTO, CON SU COMPOSICIÓN QUÍMICA MÁS FRECUENTE [4]	14
TABLA 1.5 - VELOCIDAD DE DISOLUCIÓN DE LAS PRINCIPALES ESPECIES DE COBRE AL LIXIVIARSE EN UNA SOLUCIÓN DILUIDA DE ÁCIDO SULFÚRICO [4]	15
TABLA 4.1 - ANÁLISIS MINERALÓGICO	35
TABLA 4.2 - ANÁLISIS QUÍMICO	36
TABLA 4.3 - PARÁMETROS UTILIZADOS PARA UTILIZACIÓN DE LA ECUACIÓN DE PIERRE GY	38
TABLA 4.4 - COMPARACIÓN DE MODELOS PARA EL ÁCIDO	48
TABLA 4.5 - PARÁMETROS DE AJUSTE PARA EL ÁCIDO	49
TABLA 4.6 - COMPARACIÓN DE MODELOS PARA EL COBRE	53
TABLA 4.7 - PARÁMETROS DE AJUSTE PARA EL COBRE	54
TABLA 4.8 - COMPARACIÓN DE MODELOS PARA EL FIERRO	62
TABLA 4.9 - PARÁMETROS DE AJUSTE PARA EL FIERRO	63

Nomenclatura

t : Tiempo [θ]
 X : Conversión [%]
 N : Número de Moles [mol]
 r : Radio de la partícula [L]
 C : Concentración en solución [$mol L^{-3}$]
 ρ : Densidad Molar [$mol L^{-3}$]
 V : Volumen partícula [L^{-3}]
 σ : Coeficiente estequiométrico [adimensional]
 D_{eff} : Difusión Efectiva [$L^2 \theta^{-1}$]
 Q : Flujo de Moles [$mol \theta^{-1} L^{-2}$]
 k : Constante cinética de reacción superficial [$L \theta^{-1}$]
 τ : Tiempo de reacción completa [θ]

Subíndices

A : Especie Mineralógica Reaccionante
 B : Reactivo Lixivante
 0 : Condición Inicial o de Referencia
 c : Interfase zona reaccionada con zona no reaccionada
 s : Superficie exterior de la partícula
 D : Difusión
 R : Reacción Química
 mod : Modelo
 exp : Experimental

Unidades

L : Longitud
 θ : Tiempo
 mol : Moles
%: Porcentaje

1 Introducción

1.1 Antecedentes Generales

1.1.1 La Minería del Cobre en Chile

Chile es el mayor productor de cobre en el mundo y este metal es su principal producto de exportación. La región de Los Andes chilena es considerada el principal depósito cuprífero, con cerca del 40% de las reservas identificadas en el mundo [1]. De hecho las exportaciones de este metal representan el 45% [1] del total de la industria exportadora chilena, que equivale al 60% del Producto Interno Bruto (PIB) del país [1]. Por tanto el desarrollo e innovación de la minería del cobre es prioridad para el crecimiento nacional. En los últimos 8 años, Chile aumentó su producción de cobre de mina, lo que puede observarse en la Tabla 1.1.

Este avance del país como productor mundial de este metal fue influenciado por una profunda transformación de su minería, donde una de las manifestaciones más importantes fue la realización de grandes inversiones en exploración y desarrollo. Otro aspecto sustantivo del cambio en la minería cuprífera del país fueron algunas innovaciones tecnológicas y, entre ellas, particularmente las que se generaron en el campo de la hidrometalurgia extractiva del cobre.

Tabla 1.1 - Producción Chilena de Cobre comercializada por empresas (Miles de toneladas de cobre fino) [2]

-	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Codelco	1.519,7	1.562,5	1.733,2	1.728,0	1.675,9	1.583,3	1.466,4	1.702,0
Privados	3.060,9	3.341,7	3.679,7	3.592,5	3.684,9	3.973,7	3.861,2	3.687,6
Total	4.580,6	4.904,2	5.412,5	5.320,5	5.360,8	5.557,0	5.327,6	5.389,6

1.1.2 Geología de los Depósitos de Cobre en Chile

Los depósitos de minerales de cobre pueden ser sedimentarios, estratiformes o porfídicos [3]. En Chile, estos últimos son los más abundantes y por ende, son los de mayor importancia económica [4]. En un depósito porfídico, los minerales de cobre se encuentran diseminados en finos granos en las rocas.

El típico yacimiento porfídico de cobre en su estado original de formación contiene mineralización primaria de calcopirita ($CuFeS_2$) y de pirita (FeS_2). Por millones de años, estos yacimientos primarios, pasan por una intensa transformación producida por fenómenos de óxido-reducción. Entre estos fenómenos pueden nombrarse aquellos de oxidación hidrotermal, meteorización¹ y oxidación directa con oxígeno y agua [4].

De esta forma, las especies inicialmente primarias, se van convirtiendo en secundarias, del tipo calcosina (Cu_2S) y covelina (CuS), generando una zona de Enriquecimiento Secundario, la cual es de gran

¹ Corresponde a la descomposición de rocas producto de la acción de agentes atmosféricos con la participación de microorganismos.

importancia económica [4]. Una posterior oxidación de esta zona, que eventualmente puede ser catalizada por bacterias, puede conducir a la formación de los llamados Minerales Oxidados, tales como atacamita, crisocola, tenorita, cuprita, etc.; la especie que se forme va a depender de la mineralogía que predomine en el entorno donde ocurra la precipitación de las soluciones.

Para que todos estos procesos puedan llevarse a cabo, la totalidad del depósito debe sufrir una fractura, además de algún tipo de erosión, de manera que se tenga una permeabilidad global favorable para el desplazamiento de las distintas soluciones mineralizadas.

Así, un yacimiento que sufre estos procesos para su formación consiste de un mineral primario recubierto por una zona de Enriquecimiento Secundario y eventualmente de sus respectivos Minerales Oxidados. En la Figura 1.1 puede observarse el esquema típico de un yacimiento porfídico de cobre.

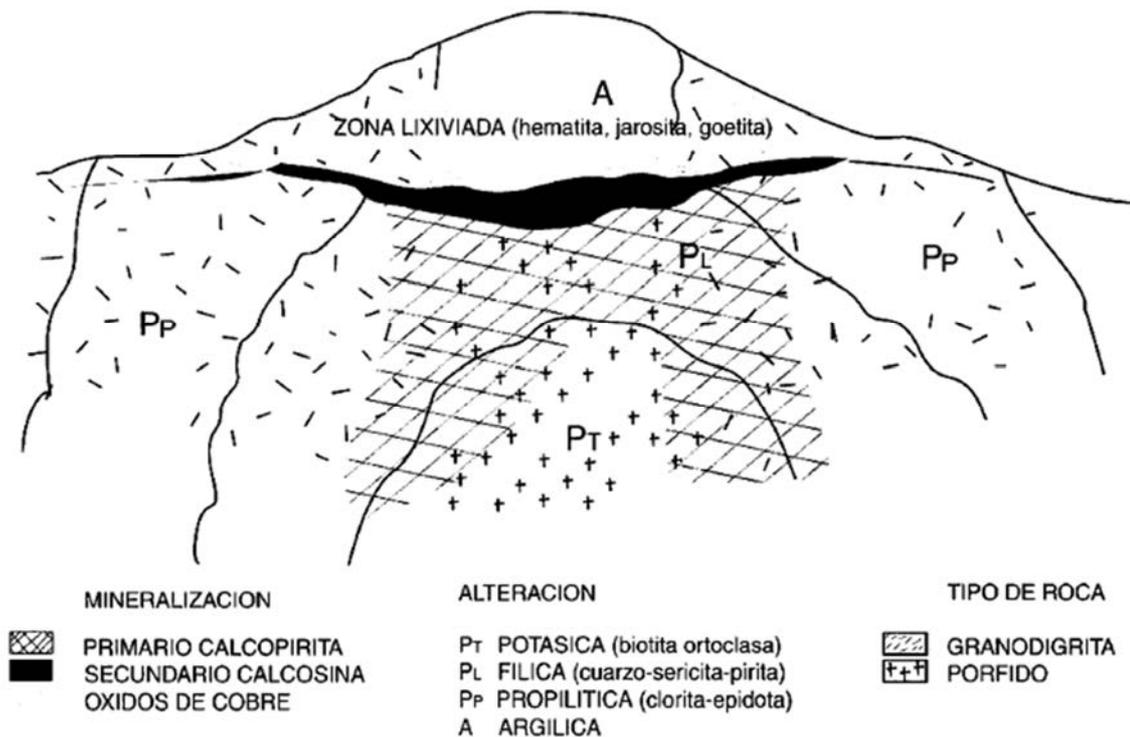


Figura 1.1 - Esquema típico de un yacimiento porfídico de cobre [4]

Las características mineralógicas de un yacimiento porfídico van a depender de la cantidad inicial de azufre presente, de la relación entre pirita y calcopirita, de los distintos constituyentes de la ganga, exposición a efectos hidrotermales, grado de fracturamiento, tiempo geológico transcurrido, etc., lo que da como resultado distintas posibles combinaciones de formación y transformación entre un yacimiento y otro [3].

Como la lixiviación es un proceso en el cual son tratados los minerales de origen, y no previa transformación como es el proceso de la flotación, existe una predominancia de la ganga frente a la mena, por lo que en los procesos Hidrometalúrgicos no puede suponerse a priori que un mineral se va a comportar igual que otro.

Esta es la razón principal para sostener como un axioma de la Hidrometalurgia: “no es válido intentar extrapolar los parámetros del tratamiento metalúrgico de lixiviación, a partir de minerales, desde un yacimiento a otro, sino que cada caso debe ser estudiado en forma rigurosamente independiente” [4].

1.1.3 Antecedentes Sobre la Lixiviación

La Lixiviación es la disolución selectiva de los constituyentes de un mineral en una solución, mediante un proceso de reacción y de transporte de materia [5]. En términos generales, consiste en la remoción de una o varias sustancias solubles, mediante la acción de un agente lixivante que disuelve la sustancia o metal de interés, permitiendo su recuperación desde el mineral.

La Lixiviación constituye la operación principal de la ruta hidrometalúrgica para el tratamiento de minerales de cobre y es aplicable sólo en ciertos casos, que en general, dependen del tipo de mineral, la ley de cobre, la disponibilidad de agua, terreno, etc.

Existen diversos procesos de lixiviación, y la elección de uno de ellos va a depender principalmente de la ley del mineral, la mineralogía, la granulometría, el tipo de contacto entre la solución lixivante y el mineral a tratar, etc., y en general, se clasifican en: lixiviación de lecho fijo o por percolación, lixiviación agitada o en reactores y lixiviación bacteriana [5].

En la primera, el agente lixivante entra en contacto con el lecho rocoso y a medida que desciende gradualmente por él, va disolviendo el o los metales de interés. La solución rica se recoge por el fondo para luego dirigirse a una etapa de extracción. Dentro de este tipo se encuentran: lixiviación en pilas, lixiviación en bateas, lixiviación in-situ y lixiviación en botaderos. Por otro lado, la lixiviación en reactores se realiza en tanques agitados, bajo condiciones de temperatura y presión controladas, y es aplicable cuando ley de cabeza del mineral a tratar es alta, ya que se requiere de material finamente molido o de un concentrado del mineral inicial. Finalmente, la lixiviación bacteriana viene a ser un proceso complementario y alternativo a la lixiviación en pilas y en botaderos para el tratamiento de minerales de cobre sulfurados, los cuales antes la presencia de determinados microorganismos incrementan su velocidad de disolución.

1.1.4 Desarrollo de la Lixiviación en Chile

La Lixiviación con ácido sulfúrico es el proceso más común para los minerales oxidados de cobre, de hecho, Chile es uno de los líderes en lo que se refiere a la utilización a escala industrial de los métodos de lixiviación de lecho fijo, en particular, la lixiviación en pilas de minerales de cobre oxidados y mixtos.

Entre un 35-40% del cobre total producido en Chile corresponden a cátodos SX-EW, lo que muestra la importancia que tienen los procesos hidrometalúrgicos en el país. De hecho, la producción de este producto ha ido en aumento, lo que se puede ver en la Tabla 1.2:

Tabla 1.2 - Producción de cobre en Chile por productos (Miles de toneladas de Cobre fino) [2]

Cobre por Producto	2005	2006	2007	2008	2009
Producción de Mina	5.320,5	5.360,8	5.557,0	5.327,6	5.389,6
Producción de Fundición	1.558,1	1.565,4	1.514,3	1.369,2	1.522,3
Producción de Refinado	2.824,0	2.811,3	2.936,5	3.057,6	3.271,8
Cátodos SX-EW	1.584,6	1.691,8	1.832,0	1.971,0	2.112,7
Refinado a Fuego	162,4	161,3	119,0	98,9	87,8
Cátodos ER	1.077,0	958,2	985,4	987,7	1.071,3

El mayor incentivo para el desarrollo de los procesos hidrometalúrgicos proviene del hecho que los minerales oxidados de cobre de baja y mediana ley no eran susceptibles a ser concentrados por la operación convencional de flotación. En la actualidad existe el incentivo adicional de evitar por esta vía la contaminación ambiental provocada por los procesos metalúrgicos convencionales basados en fundiciones.

El primer proceso de lixiviación a gran escala fue la lixiviación en bateas, proceso en el cual la disolución del cobre se producía por inundación del mineral extraído en grandes contenedores y el cobre se recuperaba mediante precipitación con chatarra de fierro o vía electro-obtención directa [4]. En ambos casos el producto era impuro y requería de un nuevo procesamiento en una fundición. Otra alternativa usada en los inicios de la hidrometalurgia, era la utilización de los líquidos lixiviados en forma natural que se formaban en los botaderos de las minas a tajo abierto.

Estos dos procesos de lixiviación sentaron un precedente y después de varios avances tecnológicos, se llegó a una nueva ruta hidrometalúrgica, conocido en la industria como lixiviación en pilas TL (Thin Layer) [6]. Este concepto revolucionó la industria de lixiviación del cobre (Minera Pudahuel² 1980), ya que consiste en impedir la acumulación de solución en la pila, al contrario de la lixiviación en bateas, de manera que la solución escurre sobre las partículas de minerales, formando una capa delgada de líquido. Además, esta tecnología se caracteriza por el uso de partículas que pasan por un proceso previo de chancado, es decir, se usan partículas de mineral relativamente más pequeñas. A esto se le suma un pre-tratamiento con ácido sulfúrico concentrado para su aglomeración y curado, con lo que finalmente se forman las pilas rectangulares del mineral pre-tratado. La solución ácida, que se aporta mediante distintas técnicas de riego, se enriquece de cobre durante su percolación a través de la pila, y posteriormente es recogida en el fondo para pasar a las próximas etapas de los circuitos de lixiviación TL.

Mediante los procesos de pre-tratamiento se eleva la resistencia del material mientras se mantiene una buena permeabilidad del lecho, con el fin de alcanzar alturas de pilas más bajas que los antiguos procesos de lixiviación, mejorar los índices de recuperación de cobre y acortar los ciclos de lixiviación. Pero sin duda que esta última es la principal ventaja de la lixiviación en pilas TL, ya que se logra acelerar el proceso y por ende generar mayores rendimientos y eficiencia. Además, permite tratar en forma simultánea y en una misma instalación minerales oxidados y sulfurados mientras que según los procesos clásicos se hubiesen requerido dos rutas tecnológicas distintas, una para los óxidos y otra para los

² Sociedad Minera Chilena reconocida mundialmente por sus innovaciones en Hidrometalurgia y Biohidrometalurgia

sulfuros, con una duplicación de las inversiones. Como una ventaja extra, se puede mencionar que esta ruta tecnológica permitió elaborar un producto altamente puro (cátodos 99,99% cobre), eliminando la necesidad de una refinación posterior en fundiciones externas.

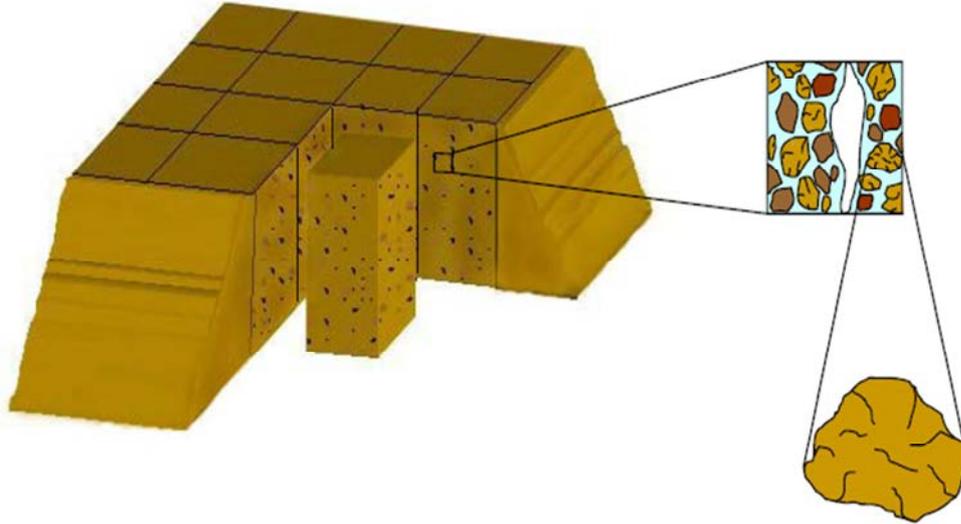


Figura 1.2 - Esquema Típico de una Pila de Lixiviación TL

El perfeccionamiento de las técnicas de lixiviación resulta en un mayor aprovechamiento de minerales descartados en botaderos y relaves, e incluso el retratamiento de ripios, lo que significó a numerosas explotaciones mineras la viabilidad económica de procesar minerales disponibles, aunque fueran de muy baja ley, con costos de extracción minera ya pagados.

Como un beneficio extra, se puede señalar que los procesos de lixiviación presentan un mercado para el ácido sulfúrico que generan las instalaciones de las fundiciones de cobre como parte de las medidas de descontaminación.

Finalmente, la lixiviación en pilas TL permite la acción aceleradora de bacterias en el proceso de tratamiento de minerales sulfurados, tales como calcocita, covelita, bornita y calcopirita acompañada de pirita. La presencia de bacterias con acción oxidante de sulfuros tales como *Thiobacillus ferrooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans* ha sido reconocida y el potencial de la lixiviación bacteriana es aprovechado actualmente en la mayoría de las operaciones modernas. Las condiciones operacionales del proceso dependen en general de las características particulares de los minerales.

1.1.5 Proceso Productivo en Pilas TL

Para entender la importancia de la lixiviación en la industria minera, hay que entender el contexto en que se encuentra, por lo que se hará un breve resumen de todo el proceso productivo.

La producción del cobre comienza con la extracción del mineral desde el yacimiento y termina con el proceso de Electro-obtención, donde se obtienen cátodos con un 99,99% en cobre. A diferencia de otros

tipos de lixiviación por percolación, en la lixiviación T, el mineral a lixiviar tiene una ley relativamente alta y, por lo tanto, económicamente paga por un tratamiento más complejo. El proceso completo, desde que el mineral se encuentra en la mina hasta la obtención de los cátodos extracción puede apreciarse en el siguiente diagrama de flujos en la Figura 1.3:

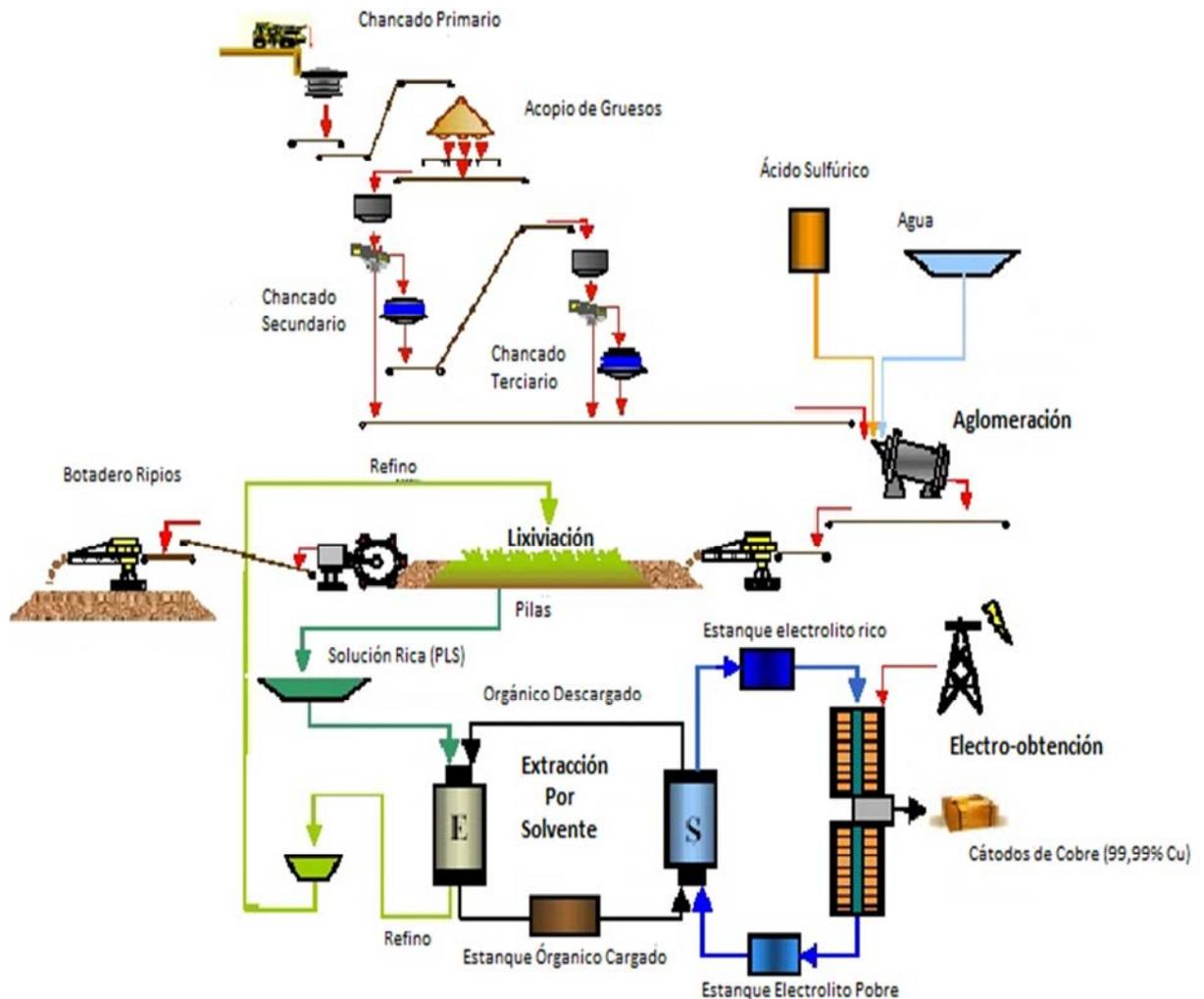


Figura 1.3 - Diagrama de Flujo del Procesos de Lixiviación TL

1.1.5.1 Chancado del Mineral

En la extracción del mineral se obtienen trozos de diverso tamaño, que pueden llegar a medir más de un metro de diámetro. Por ende, debe ser fragmentado y molido con el fin de obtener tamaños óptimos para el sistema de tratamiento. Para este proceso hidrometalúrgico, el chancado del mineral debe cumplir con tres objetivos: ser lo suficiente fino para que la mayoría de las especies metálicas valiosas estén expuestas a la acción de la solución lixivante, no producir demasiadas partículas finas para no perjudicar la permeabilidad de la pila y lograr que todas las partículas estén dentro de un estrecho rango de tamaño.

1.1.5.2 Aglomeración y Curado

En el proceso de chancado se pueden producir partículas finas que perjudican la permeabilidad de la pila, por tanto, se debe realizar un pre-tratamiento con el fin de lograr una buena percolación y dispersión de la solución lixivante, de manera de evitar escurrimientos y apozamientos [7]. Es por esto, que al mineral se le realiza el proceso de aglomeración, que consiste en esencia en la adhesión de partículas finas a las gruesas, que actúan como núcleos o la aglomeración de los finos con los finos, con el objetivo de mejorar las características de conductividad hidráulica. El proceso más simple de aglomeración es humedecer el mineral con líquido, hasta alcanzar un contenido de agua que origine una tensión superficial suficiente, para que al colisionar las partículas entre sí, los finos se adhieran a los tamaños gruesos.

Además, en el mismo proceso, se aprovecha de realizar un pre-tratamiento con ácido concentrado al mineral, llamado curado. Este ácido es uniformemente distribuido, logrando con esto una dosificación a la medida de cada requerimiento, ya sea por parte de los minerales del yacimiento, o por parte de la ganga.

El objetivo principal del curado, es producir una condición favorable al proceso posterior de lixiviación, ya que la distribución anticipada del ácido permite que éste reaccione sobre todas y cada una de las partículas del mineral, logrando una acción de transformación de las especies minerales de cobre que están próximas a la superficie, normalmente en sulfato de cobre [7].

Cuando, una vez armada la pila, se aplica la soluciones de lixiviación propiamente tales, estas se encuentran en toda la trayectoria a través del lecho del mineral, ya acidulada y, en muchos casos, sin consumir una mayor cantidad de ácido se limitan a disolver el sulfato de cobre ya producido por el pre-tratamiento ácido.

1.1.5.3 Lixiviación en Pilas

Como se señaló anteriormente, la lixiviación en pilas es un proceso Hidrometalúrgico de extracción de metales por percolación de una solución a través de un lecho o pila de mineral. Una vez que el mineral termina el proceso de Aglomeración y Curado, éste es transportado de inmediato, mediante un sistema de correas transportadoras o por camiones al frente de apilamiento, donde se construye la pila. Una vez cargado el mineral, este se somete a riego continuo o intermitente, dependiendo del tratamiento seleccionado, durante un ciclo de lixiviación destinado a recuperar el cobre desde el mineral.

Finalizado el ciclo de riego, se descargan o se separan del circuito los rípios lixiviados con su empape final, procedimiento que permite purgar impurezas del circuito cerrado de soluciones. Se produce así un proceso continuo de incorporación de material fresco al circuito de riego, con una descarga también continua de rípios agotados desde la zona de pilas.

La solución rica efluente de la pila (PLS: Pregnant Leaching Solution) se acumula en una laguna (Pond PLS) desde donde se bombea a la siguiente etapa de Extracción por Solvente. Esta solución está cargada de cobre además de otras impurezas. Desde la etapa de Extracción por Solvente, sale una solución llamada Refino, pobre en cobre, que es usada como solución de riego de las pilas. Esta solución debe ser reacondicionada, ya que debe reponerse el agua perdida por evaporación y ajustar el nivel de acidez necesario para la disolución de cobre.



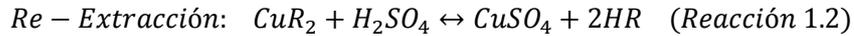
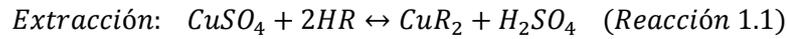
Imagen 1.1 - Pilas de Lixiviación Industrial

1.1.5.4 Extracción por Solvente y Re-Extracción

La extracción por solvente involucra la transferencia del ion de cobre desde la solución de lixiviación (PLS) a una molécula orgánica (R) que está disuelta en un solvente como el kerosene. Durante la extracción, el ion de cobre se intercambia por un ion de hidrógeno. Luego el orgánico cargado (CuR_2) se agota en una solución concentrada de ácido sulfúrico, llamada electrolito, proceso conocido como re-extracción. El electrolito rico está mucho más concentrado en cobre que la solución de salida de la lixiviación y además está prácticamente libre de impurezas. De esta forma, el cobre se transfiere desde la solución de lixiviación (PLS) al electrolito, mientras que dos iones de hidrógeno pasan desde el electrolito a la solución de lixiviación, generando de esta forma un intercambio iónico en contracorriente.

La extracción y re-extracción son procesos de extracción líquido-líquido y ocurren en mixer-settlers, donde ambas fases, la orgánica y la acuosa, se ponen en contacto en contracorriente durante el tiempo necesario para llevar a cabo el intercambio.

Al final del proceso, la solución agotada de cobre que sale del proceso de extracción, llamada refino, vuelve a la pilas de lixiviación, cerrando el ciclo de soluciones del proceso. Los procesos de extracción y re-extracción se pueden representar por las siguientes reacciones químicas simplificadas [3]:



1.1.5.5 Electro-obtención (EW)

El proceso de electro-obtención de cobre consiste básicamente en la transformación electroquímica del cobre disuelto en un electrolito en cobre metálico depositado en un cátodo, mediante la utilización de energía eléctrica proveniente de una fuente externa [3].

El proceso de EW, se lleva a cabo en una celda electrolítica, donde circula continuamente el electrolito acuoso que contiene disuelto CuSO_4 y H_2SO_4 . En la celda ocurren reacciones electroquímicas de óxido-reducción provocadas por la energía eléctrica. En el cátodo el ion cúprico es reducido a cobre metálico por los electrones suplidos por la corriente. En el ánodo hay un déficit de electrones, y se descompone agua generándose oxígeno gaseoso y ácido sulfúrico. La siguiente reacción representa lo ocurrido en este proceso:



Imagen 1.2 - Cátodos de cobre recién cosechados desde las celdas

1.2 Motivación

1.2.1 Consumo de Ácido Sulfúrico

Uno de los grandes problemas en la determinación del funcionamiento de la pila es el que tiene relación con el consumo real del ácido en la etapa de curado y lixiviación. En la actualidad esto representa un problema debido a que el consumo de ácido programado en planta se basa principalmente en la experiencia adquirida en años de pruebas hechas a escala piloto y por el mecanismo de prueba y error, y en general, se utiliza una gran cantidad de ácido de tal forma que se obtiene un exceso respecto del requerimiento óptimo.

Esto último es un problema, debido a que en Chile resulta especialmente caro abastecerse de ácido porque a causa del tamaño del sector cuprífero, la demanda supera la oferta, lo que obliga a las mineras a pagar las tarifas de transporte relacionadas con la importación desde otros países. Este déficit de ácido se debe principalmente a problemas de producción de ácido que han afectado a varias fundiciones del país y al aumento de la demanda proveniente de otros sectores industriales además de la minería [2].

Cerca de un 96% del consumo de ácido se concentra en el sector minero cuyas faenas se encuentran en el norte del país [2], mientras que un 45% [2] de la producción de ácido proviene del sur, lo que conlleva a costos de transporte que aumentan significativamente los precios.

Como promedio se consumen alrededor de 3,1 [ton] de ácido por cada tonelada de cobre refinado proveniente de la ruta hidrometalúrgica [2], y como el precio del ácido ronda en Chile entre los 100 y 150 $\left[\frac{USD}{ton}\right]$ [2], se gasta aproximadamente 0,2 $\left[\frac{USD}{lb\ de\ cobre}\right]$ en este insumo. Este valor podría ir en aumento debido a que en Chile la demanda de ácido aumenta debido a los nuevos proyectos mineros, mientras que la oferta se mantiene constante, como se observa en la Tabla 1.3, por lo que el precio del ácido depende cada vez más del mercado internacional, haciendo inestable su valor.

Tabla 1.3 - Balance de ácido sulfúrico en Chile (Miles de Toneladas) [2]

-	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Producción	4.614	5.009	5.027	4.806	4.817	4.983
Consumo	4.804	5.080	5.502	5.967	7.132	6.841
Déficit	190	71	475	1.161	2.315	1.858

De esta forma, se hace indispensable crear una herramienta que permita predecir el consumo real de ácido sulfúrico, logrando así una estrategia de lixiviación óptima, ahorrando de esta forma reactivo que puede ser escaso o de alto costo en un determinado período de la operación de una planta industrial. Esta herramienta tiene que medir la demanda de ácido tomando en cuenta las características físicas y mineralógicas del mineral, es decir, incluir la variabilidad que producen las distintas especies minerales en el consumo de ácido global.

1.2.2 Diseño del Proceso de Lixiviación

La Lixiviación en Pilas es un proceso complejo, ya que involucra una serie de fenómenos interdependientes tales como la fluido-dinámica, reacciones en fase homogénea líquida, reacciones heterogéneas entre las especies lixiviantes de la solución y mineralógicas del mineral, reacciones de hidrólisis y precipitación, transferencia de especies entre la solución y el mineral, calentamiento y enfriamiento del lecho por efecto de las reacciones y la transferencia de calor con el medio ambiente, etc., de manera que resulta complicado tener un control apropiado de las variables involucradas y lograr una operación óptima de la pila que impacte positivamente sobre la rentabilidad de la planta.

Para reproducir el comportamiento de las pilas industriales la tendencia tradicional ha sido diseñar y controlar la lixiviación basándose en pruebas a escala laboratorio y piloto. Sin duda, estas pruebas han contribuido en gran medida a entender la fenomenología de la lixiviación, pero resultan insuficientes para predecir el comportamiento de la pila en condiciones no necesariamente idénticas a las de las mediciones experimentales.

De esta forma, para llevar a cabo un proceso lo más controlado posible, los fundamentos del diseño de la lixiviación incluyen tres fases: Pruebas, Ingeniería de Diseño y Operaciones. La primera involucra el testeo de muestras representativas de mineral para obtener parámetros básicos de diseño [8]. Los parámetros claves corresponden a las curvas de cinética de disolución del cobre y una curva de consumo de ácido asociada a ésta. Estas dos curvas son determinadas por variables tales como la ley y tipo del mineral, la distribución de tamaño del mismo, temperatura y parámetros de la solución lixivante (pH, concentración de férrico, etc.).

Para la Ingeniería de Diseño se requiere el traslado de los resultados de las pruebas de estudio metalúrgico al diseño del proceso de lixiviación y de la planta de recuperación. Además de planificar el sistema de lixiviación, la Ingeniería deberá predecir los flujos del proceso y estimar la cantidad de cobre en la solución de salida de la pila (PLS). Estas últimas dos variables son claves para el dimensionamiento de la plantas de Extracción por Solvente (SX) y de Electro-obtención (EW).

Finalmente, la última fase vela por que se lleven a cabo el proceso de lixiviación y el resto de las operaciones de acuerdo a las especificaciones previstas de manera que todos los procesos sean comercialmente factibles.

1.2.3 Pruebas Metalúrgicas para Proyectos de Lixiviación de Cobre

El desarrollo del Diagrama de Flujos y Criterios de Diseño de un Proyecto de Lixiviación de Cobre es determinado por la mineralogía del recurso en estudio [8]. De manera de obtener datos mineralógicos válidos y significativos, es necesario desarrollar pruebas en un selecto grupo de muestras consideradas representativas de los distintos minerales que componen el recurso. Los distintos tipos de minerales deben clasificarse de la manera más exacta posible en óxidos de cobre, sulfuros secundarios y/o primarios. Durante este análisis mineralógico y la fase inicial de las pruebas, también se determinan las

rocas que forman parte de la ganga que rodea a los minerales con cobre y su habilidad para consumir ácido sulfúrico.

La composición de los minerales de cobre varían en gran medida de un mineral a otro, ello hace que la identificación de sus componentes y caracterización presenten ciertas complicaciones. En general, la caracterización de un mineral se basa en los siguientes análisis:

- a) Análisis Químico: Determina el porcentaje de los distintos elementos presentes en el mineral (Cu, Fe, S, etc.), así como el porcentaje de cobre y hierro soluble en ácido
- b) Análisis Mineralógico: Determina el porcentaje de las distintas especies mineralógicas presentes en el mineral.
- c) Análisis Granulométrico: Determina la Distribución de tamaño de partículas.
- d) Análisis Cinético: Determina ciertas variables cinéticas, como el consumo de ácido, disolución de metales e impurezas, etc.
- e) Análisis Geométrico: Determina características físicas del mineral, como área superficial, tortuosidad, porosidad, factor de forma, tamaño de grano, etc.
- f) Análisis Físico: Más orientado a pilas industriales, determina peso específico, densidad aparente, ángulo de reposo seco y húmedo, humedad de impregnación dinámica y de saturación.

1.2.4 Variables del Proceso de Lixiviación

Se pueden estudiar el efecto de varias variables operacionales sobre la recuperación del cobre y la cinética realizando pruebas de laboratorio [9]. Las principales variables son:

1.2.4.1 Granulometría

La cinética de lixiviación de una partícula se mejora cuando el mineral es más fino, pero otras consideraciones a nivel macroscópico como la permeabilidad y la aireación son favorecidas cuando la molienda es más gruesa. El tamaño óptimo tendrá un compromiso entre estos factores y el costo de la molienda [9].

1.2.4.2 Altura de la Pila

Existe un compromiso entre el tiempo de la lixiviación, el cual se reduce cuando la altura es menor, y los costos de apilamiento e irrigación, que son mayores cuando se tienen lechos bajos [9]. La decisión se hace mucho más crítica en minerales sulfurados, cuando la aireación disminuye con la profundidad del lecho, afectando la recuperación de cobre.

1.2.4.3 Tasa de Riego

La lixiviación está condicionada cinéticamente por la tasa de riego necesaria para suministrar las soluciones que activan la físico-química del proceso. Esta tasa óptima necesariamente debe cumplir simultáneamente con el aporte de ácido necesario para obtener concentraciones de cobre e impurezas pre-establecidas como objetivo para la solución rica (PLS) y con la definición previa de una recuperación objetivo factible de obtener bajo criterios económicos [9]. Además son importantes las consideraciones operacionales relacionadas con apozamientos, canalizaciones y derrumbes de pilas, las cuales repercuten negativamente sobre la recuperación, y que dependen de esta variable.

1.2.4.4 Concentración de Ácido en la Solución de Riego

La acidez de las soluciones lixiviantes es una de las fuerzas impulsoras más importantes en la lixiviación. El ácido no solo interacciona con las especies que contienen cobre, sino que también con especies reactivas de la ganga. Por tanto, si se trabaja con una concentración de ácido inferior a la óptima, se estará comprometiendo la recuperación de cobre, mientras que si se opera con una concentración mayor a la óptima, pese a recuperar la cantidad deseada de cobre, se dispara el consumo de ácido neto, ya que se liberarán contaminantes provenientes de la ganga. En consecuencia, es conveniente encontrar la relación entre la acidez que impulsa la cinética de la recuperación de cobre y la que, al mismo tiempo, no favorezca la disolución de impurezas.

1.2.4.5 Tiempo de Lixiviación

La economía del proceso de lixiviación es función del porcentaje de extracción del cobre. Sin embargo, esto es tan importante como el tiempo necesario para una extracción aceptable, es decir la velocidad de disolución. Por lo tanto, la cinética de lixiviación del mineral va a determinar el tiempo de residencia óptimo en la pila con el objeto de hacer la operación económicamente rentable. Por otro lado, se debe tomar en cuenta que un proceso rápido no es un objetivo económico en sí mismo, pero sí lo son una recuperación elevada y un bajo consumo de ácido.

1.3 Importancia de la Mineralogía en la Lixiviación

Como se ha dicho, la mineralogía de las especies con cobre y de la ganga es una de las variables principales a la hora de definir el proceso de lixiviación y si es que éste tendrá éxito económico. La influencia de las especies mineralógicas en la lixiviación se separa en aquellas especies que afectan la cinética de la disolución de cobre y aquellas que intervienen en el consumo de ácido.

1.3.1 Efecto Especies Mineralógicas con Cobre

Desde el punto de vista de la disolución, cualitativamente se pueden observar grandes diferencias entre las distintas especies de minerales procedentes de cada zona en los yacimientos [4]. Las especies más importantes de cada zona se pueden observar en la Tabla 1.4:

Tabla 1.4 - Principales especies minerales de cobre de importancia económica, agrupadas según su ubicación aproximada en el yacimiento, con su composición química más frecuente [4]

Zona Mineralizada	Especie Mineralógica	Composición más Frecuente	Cobre (%)
Zona Oxidada	Cobre Nativo	Cu^0	100
	Malaquita	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	57,5
	Azurita	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	55,3
	Chalcantita	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	25,5
	Brochantita	$CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$	56,2
	Atacamita	$3CuO \cdot CuCl_2 \cdot 3H_2O$	59,5
	Crisocola	$CuO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$	36,2
	Dioptasa	$CuSiO_2(OH)_2$	40,3
	Cuprita	Cu_2O	88,8
	Tenorita	CuO	79,9
	Delafosita	$FeCuO_2$	42
	Copper Wad	$CuMnO_2Fe$	Variable
	Copper Pitch	$CuMn_8FeSiO_2$	Variable
Zona Secundaria	Calcosina	Cu_2S	79,9
	Digenita	Cu_9S_5	78,1
	Covelina	CuS	66,5
	Cobre Nativo	Cu^0	100
Zona Primaria	Calcopirita	$CuFeS_2$	34,6
	Bornita	Cu_5FeS_4	63,3
	Enargita	Cu_3AsS_4	48,4

A diferencias de otros fenómenos fisicoquímicos, en donde la energía de activación es aplicada a través de la temperatura, para el caso de los minerales, esto no resulta en la práctica debido a las grandes masas de material que se tratan, lo que lo haría un proceso poco atractivo desde el punto de vista económico.

Sin embargo, en la práctica industrial para el caso de los minerales oxidado de cobre la fuerza activadora es proporcionada por la existencia y por la cantidad disponible de iones de hidrógeno en la solución lixivante. De manera similar, en el caso de los minerales sulfurados la fuerza activadora es proporcionada por la presencia y concentración de un aceptor de electrones, tales como el oxígeno disuelto o el ion férrico (Fe^{+3}).

La cinética de lixiviación de los distintos minerales de cobre está directamente relacionada con el número de electrones que se necesita remover para hacer soluble a cada una de las especies [4]. La información cualitativa de cinéticas relativas se presenta en la Tabla 1.5, en donde se separan las especies mineralógicas en 5 categorías ordenadas:

Tabla 1.5 - Velocidad de disolución de las principales especies de cobre al lixiviarse en una solución diluida de ácido sulfúrico [4]

Cinética Relativa	Tiempo de Referencia	Especie Minerales de Cobre
Muy Rápida (A temperatura ambiente)	Minutos (Disolución Completa)	Carbonatos (Malaquita, Azurita) Sulfatos (Chalcantita, Brochantita) Cloruros (Atacamita)
Rápida (Requiere mayor Acidez)	Horas (Disolución Completa)	Óxidos Cúpricos (Tenorita) Silicatos (Crisocola, Dioplasa)
Moderada (Requiere Oxidante)	Días a Semanas (Disolución puede ser no completa)	Cobre Nativo, Óxidos Cuprosos (Cuprita, Delafosita), Óxidos complejos con Manganeso (Copper Wad, Copper Pitch)
Lenta (Requiere Oxidante)	Semanas a Meses (Disolución puede ser completa)	Sulfuros Simples (Calcosina, Covelina, Digenita)
Muy Lenta (Requiere Oxidante)	Años (Disolución es Incompleta)	Sulfuros Complejos (Bornita, Calcopirita, Enargita)

1.3.2 Efecto Especie Mineralógicas de la Ganga

Cuando se lixivian minerales oxidados y/o sulfurados con ácido sulfúrico, la cantidad y velocidad de disolución de cobre no dependen solamente de las condiciones del sistema visto desde afuera, como si éste fuera una “caja negra”, ni tampoco de la mineralogía de las especies con cobre, sino que la situación es más compleja. Esto se debe principalmente a que existen una infinidad de otras reacciones posibles que pueden ocurrir entre las soluciones lixiviantes y la ganga que hospeda y recubre a los minerales con cobre.

Se puede decir que existen “microambientes” que se encuentran en el interior de las rocas de mineral, en donde la solución lixiviante atraviesa una ganga porosa con el fin de alcanzar un grano mineralizado ocluido. A medida que avanza la solución, esta puede verse totalmente alterada o incluso inhibirse por reacciones con constituyentes del mineral. Además puede ocurrir la detención completa de la reacción por razones físicas, produciéndose un bloqueo irreversible de su avance, como ocurriría con la precipitación de un producto de carácter insoluble como es el caso de las jarositas.

En general, los minerales de la ganga de los yacimientos porfíricos de cobre están constituidos por un 95% de especies silicatadas [4], entre las que pueden encontrarse el cuarzo (SiO_2) y algunos tipos de Feldespatos, como el feldespato potásico ($KAlSi_3O_8$), la albita ($NaAlSi_3O_8$) y anortita ($CaAl_2Si_2O_8$). Otras especies que también forman parte de estos yacimientos son los carbonatos como la calcita ($CaCO_3$), los sulfatos típicamente representados por el yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) y la anhidrita ($CaSO_4$); y los

Óxidos e Hidróxidos de Hierro, entre los que destacan la magnetita (Fe_3O_4), la hematita (Fe_2O_3), la limonita ($FeO(OH) \cdot nH_2O$) y la geotita ($FeO(OH)$).

La influencia de la ganga sobre el proceso de lixiviación de minerales de cobre puede manifestarse principalmente a través del consumo de ácido sulfúrico, la cinética de disolución y el grado de penetración de las partículas.

Respecto al consumo de ácido sulfúrico, la experiencia señala que la mayoría de los yacimientos porfíricos presentan una variedad de tipos de rocas, cada una caracterizada por su propio comportamiento peculiar en términos de consumo de ácido y cinética de disolución en función del pH. Pese a esto, como regla general se establece que la mayoría de los minerales que forman parte de la ganga aumentan su velocidad de disolución al disminuir el pH. Este aumento de la velocidad de disolución viene acompañado por un incremento del consumo de ácido sulfúrico.

En cuanto a la cinética de disolución, las especies mineralógicas de la ganga pueden clasificarse desde muy reactivas, pasando por moderadamente reactivas, hasta ganga no reactiva con ácido sulfúrico, siendo las primeras las más perjudiciales en la economía del proceso, debido principalmente al doble efecto que generan, al consumir ácido sulfúrico en grandes cantidades y disminuir la capacidad lixiviante de la solución, decayendo la cinética de extracción del cobre. Esto tiene estrecha relación con el grado de penetración en las partículas, ya que dependiendo de cuanto tiene que recorrer la solución al interior de las rocas, es cuanto se ven alteradas las condiciones iniciales de la solución lixiviante, como por ejemplo el pH y la concentración de algún oxidante, como se observa en la Figura 1.4. De aquí la importancia de conocer estos comportamientos de antemano, para reducir los efectos negativos antes mencionados.

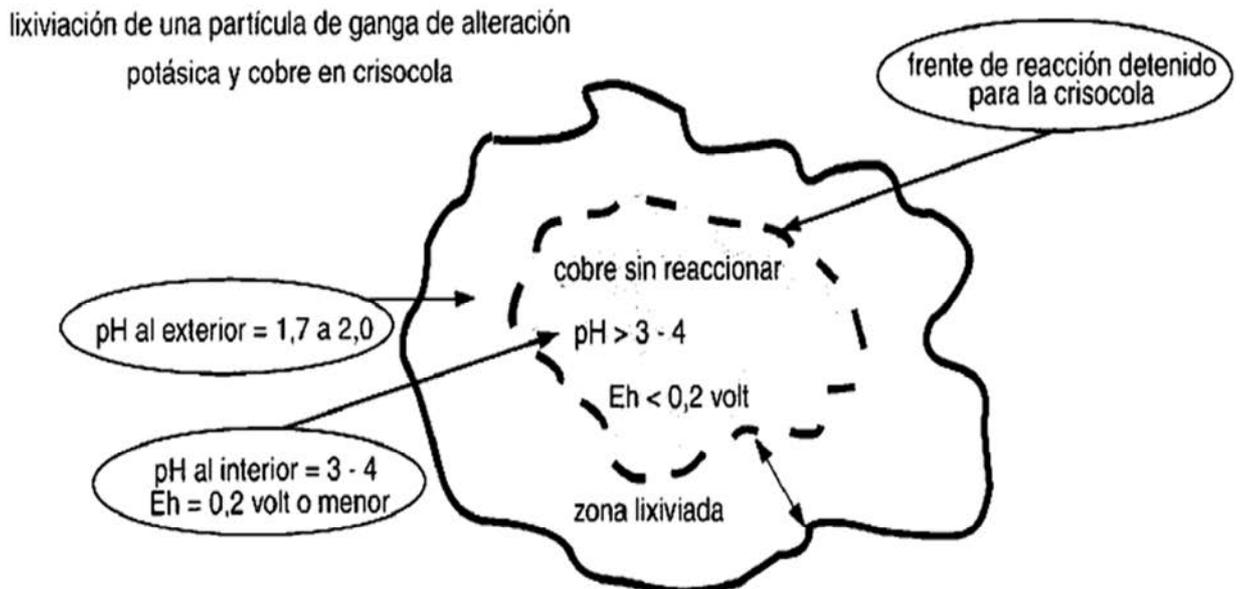


Figura 1.4 – Influencia de la ganga en la lixiviación de cobre

Finalmente, puede decirse que la disolución de los minerales de la ganga plantea un gran problema en la lixiviación del cobre, ya que por un lado producen problemas de permeabilidad y percolación en la pila y por otro lado, una disolución de impurezas que en la solución pueden producir precipitación de sales, aumentando los sólidos en suspensión, disminuyendo así la productividad del proceso.

1.4 Descripción del Proyecto

Por los fundamentos explicados en el subcapítulo 1.2 se llega a la interrogante de cómo se puede analizar y caracterizar un mineral, poniendo especial énfasis en el análisis cinético de los distintos procesos en la lixiviación. De manera que en este trabajo de título se pretende desarrollar un estudio acabado de la cinética de lixiviación y de consumo de ácido de un mineral particular.

1.4.1 Cinética de Disolución de Óxidos de Cobre

La cinética de lixiviación de los minerales es la determinación de las velocidades y mecanismos de disolución o extracción de los metales de interés económico.

El estudio de la cinética entrega información vital desde el punto de vista práctico y conceptual [9], ya que por un lado, los estudios cinéticos proporcionan datos de ingeniería valiosos para el diseño y la evaluación de proyectos mineros, por el otro, permiten determinar las condiciones de operación y los mecanismos y etapas limitantes involucradas, además de predecir la velocidad de extracción del cobres en diversas condiciones de temperatura, concentración de agentes lixiviantes y oxidantes, etc.

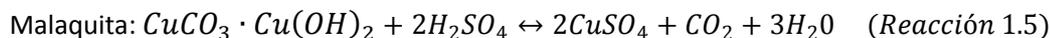
Como es sabido, los minerales de cobre oxidados se lixivian rápidamente en ácido cuando son comparados con otros minerales de cobre, mientras que los sulfuros secundarios requieren de oxidación y se lixivian lentamente. No obstante, los sulfuros secundarios de cobre se oxidan y disuelven más rápidamente que la calcopirita, razón por la cual son a veces llamados “sulfuros lixiviables”.

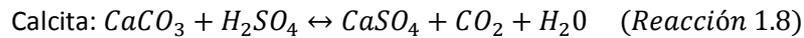
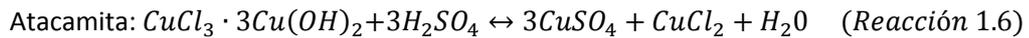
La química que involucra la disolución de los minerales de cobre es esencialmente una simple descomposición en el caso de los minerales oxidados, y una reacción de óxido-reducción para el caso de los minerales sulfurados, en donde los productos de las reacciones son solubles en agua. Lo mismo sucede en los variados óxidos, silicatos, carbonatos y sulfatos en la ganga que se someten en reacciones similares para formar sales solubles.

La reacción general que describe la lixiviación es:

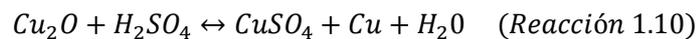


Y algunos ejemplos específicos de óxidos de cobre, sulfuros y especies de la ganga [5]:

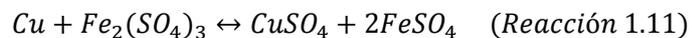




Caso particular es el de la Cuprita, en la que solo la mitad del cobre se disuelve con ácido sulfúrico según la siguiente reacción [5]:



Mientras que el cobre elemental residual debe ser disuelto con la ayuda de un agente oxidante, como por ejemplo, el sulfato férrico:



1.4.2 Modelos Cinéticos de la Lixiviación

Existen dos modelos que permiten representar la lixiviación de un mineral, en la que un líquido (reactivo) se pone en contacto con un sólido (mineral), reacciona con él y lo transforma en producto [10]. Se debe tener muy presente que cualquier modelo o esquema conceptual que represente la evolución en el tiempo de una reacción le corresponde una representación matemática, esto es, su ecuación cinética. Por lo tanto, si se elige un modelo se debe aceptar en consecuencia su ecuación cinética y viceversa. Se puede decir entonces, que aquel modelo que represente mejor el comportamiento real de un proceso, su expresión cinética predecirá y describirá la cinética del proceso real. Asimismo, si el modelo elegido no ajusta o difiere mucho del comportamiento real del proceso, entonces su ecuación cinética resultará inútil.

En resumen, las condiciones que deberían reunir un modelo cinético son: que represente de la mejor manera posible el comportamiento del proceso real y que posea una expresión matemática simple y fácil de manejar. Un modelo podría depender de un sinnúmero de variables que lo hagan acercarse de mejor forma a lo que ocurre en la realidad, pero resultaría complicado su empleo desde el punto de vista matemático y de la disponibilidad de datos que se requiere.

1.4.2.1 Modelo de Conversión Progresiva

En este modelo se considera que el reactivo entra 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 [10]. De esta forma, las especies mineralógicas presentes en el sólido reaccionan continuamente y progresivamente en toda la partícula como muestra la Figura 1.5:

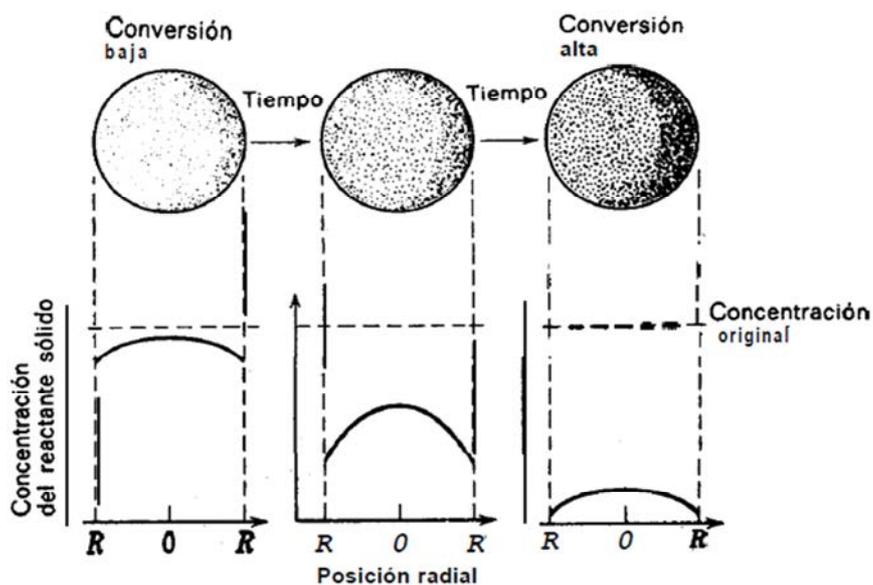


Figura 1.5 - Esquema del modelo de conversión progresiva [10]

1.4.2.2 Modelo del Núcleo Sin Reaccionar (N.S.R.)

En este modelo, 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) y una zona interna de material no reaccionado, que se reduce de tamaño a medida que avanza la lixiviación del mineral [10].

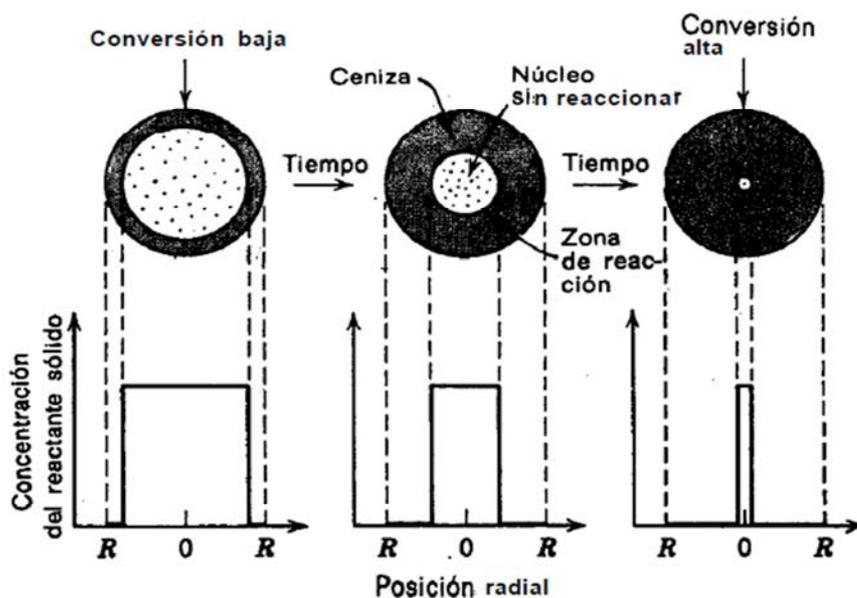


Figura 1.6 - Esquema del modelo del núcleo sin reaccionar [10]

1.4.2.3 Comparación entre Modelos y Operación Real

Se ha encontrado que para minerales que presentan mineralización relativamente homogénea a través de la ganga, el modelo que mejor permite cuantificar el comportamiento real es el modelo del núcleo sin reaccionar [11]. Esto se ve reflejado en un elevado número de casos experimentales en que al cortar y examinar la sección transversal de las partículas se puede observar una capa de material sólido que no ha reaccionado, rodeada de una capa de ceniza. Sin duda, puede que el contorno de la superficie sin reaccionar no esté perfectamente definido como lo indica el modelo, pero en general para este tipo de minerales, el mayor número de las veces, el modelo del núcleo sin reaccionar se ajusta mejor que el modelo de conversión progresiva.

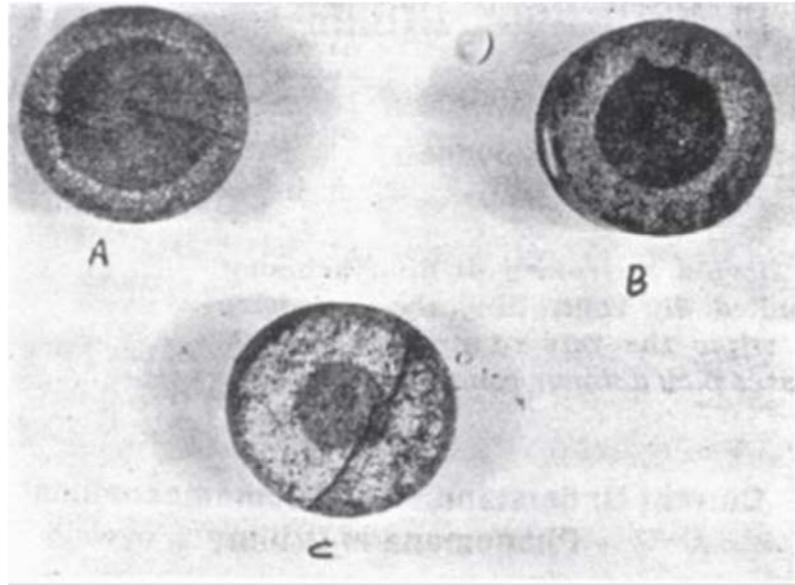


Imagen 1.3 - Sección transversal de minerales lixiviados con ácido sulfúrico en distintos tiempos (A: 2 semanas, B: 4 semanas, C: 6 semanas) [11]

1.5 Modelo del Núcleo Sin Reaccionar para Partículas Esféricas de Tamaño Constante

En el modelo original, se considera que durante la reacción ocurren las cinco etapas siguientes [10], que también pueden observarse en la Figura 1.7:

Etapas 1: Reactivo lixivante (H^+ , Fe^{+3}) difunde a través de capa límite hasta la superficie de la partícula.

Etapas 2: Reactivo lixivante difunde en el interior de la partícula hacia la zona de reacción.

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

Etapas 4: Productos solubles de la reacción (Cu^{+2} , Fe^{+2}) difunden en el interior de la partícula hacia la superficie de ésta.

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

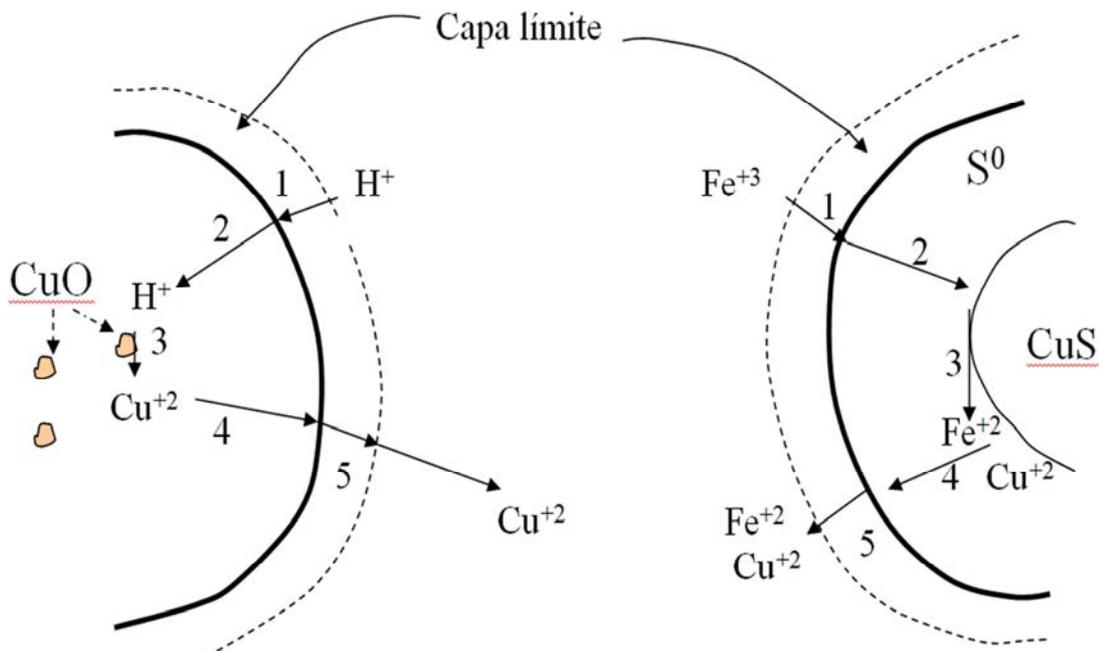


Figura 1.7 – Esquema de las cinco etapas del mecanismo de lixiviación

Para minerales de cobre que presentan una mineralización relativamente homogénea a través de la ganga es posible aplicar el modelo del núcleo sin reaccionar, considerando las etapas de difusión a través de la ceniza o ganga y de reacción en la superficie de las partículas de las especies mineralógicas presentes en el mineral. Dado que los minerales de cobre y de la ganga contienen distintas especies mineralógicas, las cuales tienen cinéticas diferentes, la etapa limitante durante la lixiviación puede ser la reacción o la difusión al interior de la partícula, o en ciertos casos ambas.

En términos de las resistencias individuales, correspondientes a las etapas de difusión a través de la capa de ceniza y reacción en la superficie del sólido, el modelo del núcleo sin reaccionar queda expresado por la siguiente ecuación cinética [10]:

$$-\frac{1}{4 \cdot r_0^2 \cdot \pi} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\sigma \cdot C_B}{\frac{r_0 \cdot (r_0 - r_c)}{r_c \cdot D_{eff}} + \frac{r_0^2}{r_c^2 \cdot k}} \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

Superficie
Difusión
Reacción

Partícula
Difusión
Reacción

Puede apreciarse en la Ecuación 1.1 la importancia relativa de las resistencias de las distintas etapas consideradas. Estas resistencias son muy diferentes, de ahí que la etapa que presente mayor resistencia será la etapa que controle la velocidad de reacción.

Se muestra a continuación la deducción de la ecuación de la velocidad de lixiviación de una partícula de mineral para dos casos extremos, que fue encontrada en el texto *Ingeniería de las Reacciones Químicas* : a) el caso en que la velocidad de lixiviación está controlada por la velocidad de difusión del

reactivo lixivante a través del sólido (Etapa 2); b) el caso en que la velocidad de lixiviación está controlada por la velocidad de reacción entre el reactivo lixivante y la especie mineral (Etapa 3).

1.5.1 Control Difusional

El esquema de este mecanismo se muestra en la Figura 1.8:

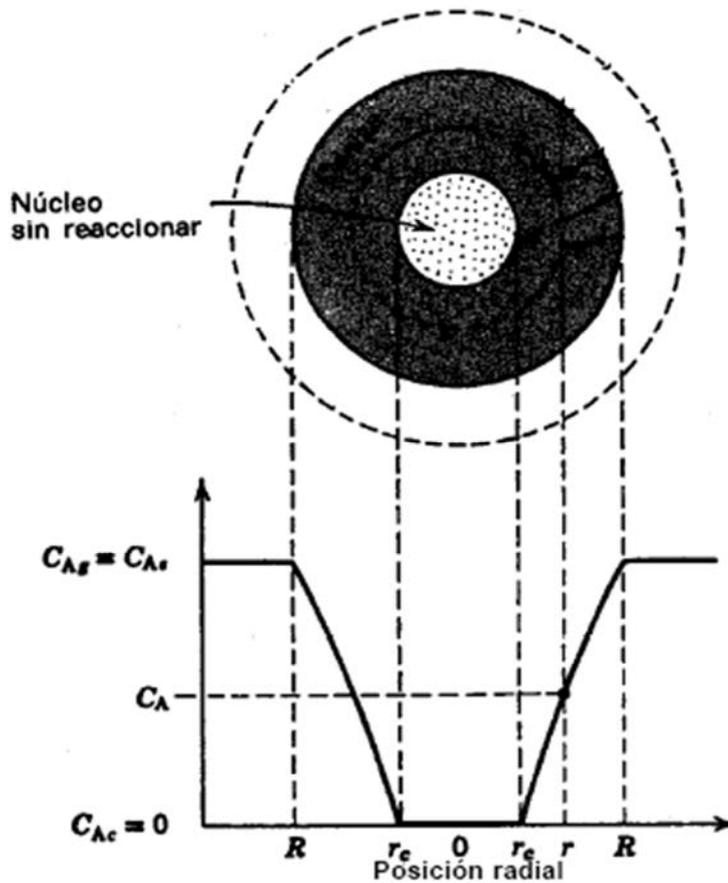


Figura 1.8 - Modelo del Núcleo Sin Reaccionar para el Control Difusional

Para deducir una expresión entre el radio del núcleo sin reaccionar y el tiempo de lixiviación, se efectúa un análisis en dos etapas [10]: a) se considera una partícula que ha reaccionado parcialmente, escribiendo las ecuaciones para el flujo de reactivo; b) se aplica la relación encontrada en (a) para todos los valores de r_c , es decir, se integra entre r_0 , valor inicial de r_c y 0, valor final de r_c .

La velocidad de reacción (de consumo) del agente lixivante está dada por su velocidad molar de difusión. En la superficie genérica de radio r ésta es:

$$-\frac{dN_B}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot Q_B \quad (\text{Ecuación 1.2})$$

Aplicando la ley de Fick:

$$Q_B = D_{eff} \cdot \frac{dC_B}{dr} \Big|_{r=r} \quad (\text{Ecuación 1.3})$$

Combinando Ecuaciones 1.2 y 1.3 se tiene:

$$-\frac{dN_B}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot D_{eff} \cdot \frac{dC_B}{dr} \Big|_{r=r} \quad (\text{Ecuación 1.4})$$

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

$$-\frac{dN_B}{dt} \cdot \int_{r_0}^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4 \cdot \pi \cdot D_{eff} \cdot \int_{C_{Bs}=C_B}^{C_{Bc}=0} dC_B \quad (\text{Ecuación 1.5})$$

Se obtiene:

$$-\frac{dN_B}{dt} \cdot \left[\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_0} \right] = 4 \cdot \pi \cdot D_{eff} \cdot C_B \quad \rightarrow \quad -\frac{dN_B}{dt} = \frac{4 \cdot \pi \cdot D_{eff} \cdot C_B}{\left[\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_0} \right]} \quad (\text{Ecuación 1.6})$$

Esta expresión muestra que efectivamente la velocidad de reacción disminuye en la medida que r_c disminuye, o sea, disminuye en la medida que se avanza en el proceso de lixiviación de la partícula.

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

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

$$N_A = \rho_A \cdot V \quad (\text{Ecuación 1.7})$$

Cuando se consumen dN_B moles de B se cumple que:

$$-\sigma \cdot dN_B = -N_A = -\rho_A \cdot dV = -\rho_A \cdot d\left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_c^3\right) = -4 \cdot \pi \cdot \rho_A \cdot r_c^2 \cdot dr_c \quad (\text{Ecuación 1.8})$$

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

$$-\sigma \cdot dN_B = -4 \cdot \pi \cdot \rho_A \cdot r_c^2 \cdot dr_c \quad (\text{Ecuación 1.9})$$

Reemplazando:

$$-\rho_A \cdot \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_0} \right) \cdot r_c^2 \cdot dr_c = \sigma \cdot D_{eff} \cdot C_B \cdot dt \quad (\text{Ecuación 1.10})$$

Integrando:

$$-\rho_A \cdot \int_{r_c=r_0}^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_0} \right) \cdot r_c^2 \cdot dr_c = b \cdot D_{eff} \cdot C_B \cdot \int_0^t dt \quad (\text{Ecuación 1.11})$$

Lo que da finalmente:

$$t = \frac{\rho_A \cdot r_0^2}{6 \cdot b \cdot D_{eff} \cdot C_B} \cdot \left[1 - 3 \cdot \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^2 + 2 \cdot \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^3 \right] \quad (\text{Ecuación 1.12})$$

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

$$1 - X_A = \frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_c^3 (\text{volumen núcleo sin reaccionar})}{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_0^3 (\text{volumen total partícula})} = \left(\frac{r_c}{r_0} \right)^3 \quad (\text{Ecuación 1.13})$$

Luego, reemplazando en la Ecuación 1.13:

$$t = \frac{\rho_A \cdot r_0^2}{6 \cdot \sigma \cdot C_B} \cdot \left[1 - 3 \cdot (1 - X_A)^{\frac{2}{3}} + 2 \cdot (1 - X_A) \right] \quad (\text{Ecuación 1.14})$$

Si τ_D es el tiempo necesario para lixiviar todo el A presente, o sea para que $X_A = 1$, de la Ecuación 1.14 se obtiene que:

$$\tau_D = \frac{\rho_A \cdot r_0^2}{6 \cdot \sigma \cdot D_{eff} \cdot C_B} \quad (\text{Ecuación 1.15})$$

Utilizando las Ecuaciones 1.14 y 1.15:

$$\frac{t}{\tau_D} = \left[1 - 3 \cdot (1 - X_A)^{\frac{2}{3}} + 2 \cdot (1 - X_A) \right] \quad (\text{Ecuación 1.16})$$

1.5.2 Control Reacción Química

La Figura 1.9 representa una partícula cuando la etapa controlante es la Reacción Química:

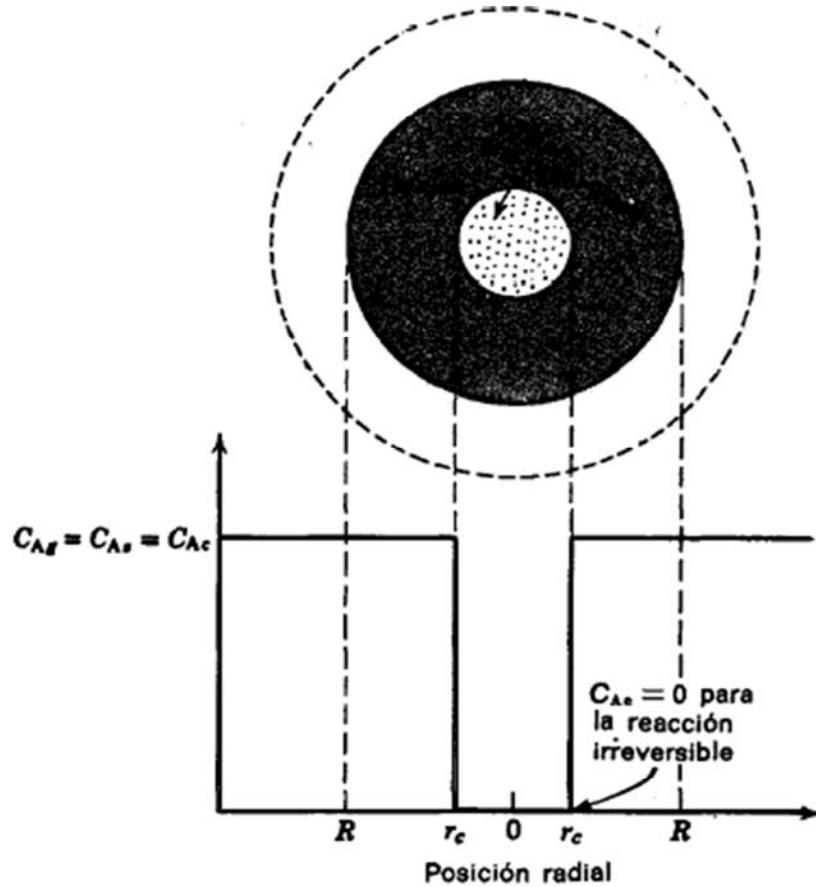


Figura 1.9 –Modelo del Núcleo Sin Reaccionar para el Control por Reacción Química

En este caso la velocidad de reacción es proporcional al tamaño de la superficie del núcleo no reaccionado [10]:

$$-\frac{dN_A}{dt} = -\sigma \cdot \frac{dN_B}{dt} = \sigma \cdot k \cdot C_B \cdot (4 \cdot \pi \cdot r_c^2) \quad (\text{Ecuación 1.17})$$

Expresando nuevamente N_A en base a la Ecuación 1.8:

$$-\sigma \cdot dN_B = -N_A = -\rho_A \cdot dV = -\rho_A \cdot d\left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_c^3\right) = -4 \cdot \pi \cdot \rho_A \cdot r_c^2 \cdot dr_c \quad (\text{Ecuación 1.18})$$

Utilizando las Ecuaciones 1.17 y 1.18; y dividiendo por el tiempo:

$$-\frac{1}{4 \cdot \pi \cdot r_c^2} \cdot \rho_A \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot \frac{dr_c}{dt} = -\rho_A \frac{dr_c}{dt} = \sigma \cdot k \cdot C_B \quad (\text{Ecuación 1.19})$$

Integrando:

$$-\rho_A \cdot \int_{r_0}^{r_c} dr_c = \sigma \cdot k \cdot C_B \cdot \int_0^t dt \quad \rightarrow \quad t = \frac{\rho_A}{\sigma \cdot k \cdot C_B} \cdot (r_0 - r_c) \quad (\text{Ecuación 1.20})$$

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

$$\tau_R = \frac{\rho_A \cdot r_0}{\sigma \cdot k \cdot C_B} \quad (\text{Ecuación 1.21})$$

Incorporando la expresión de τ_R en la Ecuación 1.20 y reordenando se tiene:

$$\frac{t}{\tau_R} = 1 - \frac{r_c}{r_0} \quad (\text{Ecuación 1.22})$$

Finalmente, reemplazando $\frac{r_c}{r_0}$ de la Ecuación 1.13, se llega a:

$$\frac{t}{\tau_R} = 1 - (1 - X_A)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Ecuación 1.23})$$

1.5.3 Control Mixto

En el caso de que ninguna de las dos etapas anteriores controle por si sola las cinéticas de lixiviación, se pueden sumar las resistencias debido a que actúan en serie [10] y son lineales con respecto a la concentración, como se muestra en las Ecuaciones 1.6 y 1.17, de manera que:

$$\tau_{total} = \tau_D + \tau_R \quad (\text{Ecuación 1.24})$$

Por tanto, la expresión general sería:

$$t = \tau_R \cdot [1 - (1 - X_A)^{\frac{1}{3}}] + \tau_D \cdot [1 - 3 \cdot (1 - X_A)^{\frac{2}{3}} + 2 \cdot (1 - X_A)] \quad (\text{Ecuación 1.25})$$

1.5.4 Modelo Núcleo Sin Reaccionar Propuesto por Wadsworth

Este modelo sostiene que existen pequeñas sub-partículas de mineral diseminadas al interior de una roca. El agente lixivante se transporta a través de canales saturados en solución, rodeando a las sub-partículas y contactándose con ellas. De esta forma, la lixiviación ocurre dentro de una zona de reacción la cual separa la región externa reaccionada de la parte interna no reaccionada [12]. Además se asume

que los minerales lixiviables se encuentran uniformemente distribuidos dentro de la una partícula esférica, de manera que se tiene el esquema de la Figura 1.10:

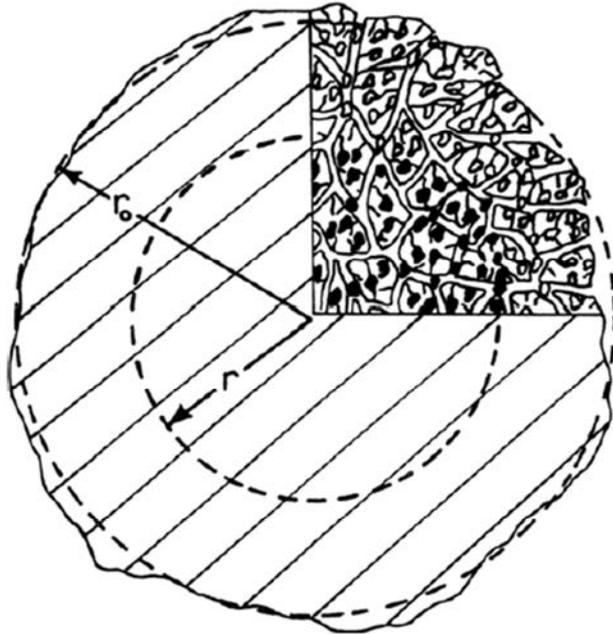


Figura 1.10 - Esquema de la teoría del Núcleo sin Reaccionar desarrollada por Wadsworth

El desarrollo de la expresión cinética para este modelo, comienza asumiendo la condición de estado estacionario, de manera que la velocidad de reacción es igual a la velocidad de difusión del agente lixivante desde la superficie externa hasta la interfase donde ocurre la reacción [12]:

$$D_{eff} \cdot \frac{dC_B}{dr} = \sigma \cdot k \cdot C_B \quad (\text{Ecuación 1.26})$$

Como se observa en la Figura 1.10, la solución puede acceder al interior de la partícula gracias a los canales, y estos canales caracterizan el avance de la reacción. Integrando la Ecuación 1.26:

$$D_{eff} \cdot \int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = \sigma \cdot k \cdot \int_{r_0}^r dr \quad (\text{Ecuación 1.27})$$

Se obtiene:

$$C = C_0 \cdot \exp\left[\sigma \cdot \frac{k}{D_{eff}} \cdot (r_c - r_0)\right] \quad (\text{Ecuación 1.28})$$

Utilizando la Ecuación 1.17 para expresar la velocidad de reacción, se tiene la siguiente igualdad:

$$\frac{dN_A}{dt} = k \cdot (4 \cdot \pi \cdot r_c^2) \cdot C_0 \cdot \exp\left[\sigma \cdot \frac{k}{D_{eff}} \cdot (r_c - r_0)\right] \quad (\text{Ecuación 1.29})$$

Por otro lado, asumiendo que todo el mineral lixiviable se encuentra uniformemente distribuido dentro de la partícula, se puede expresar el número de moles reaccionados:

$$\frac{dN_A}{dt} = 4 \cdot \pi \cdot r_c^2 \cdot \frac{dr}{dt} \quad (\text{Ecuación 1.30})$$

De las Ecuaciones 1.29 y 1.30:

$$\frac{dr}{dt} = -k \cdot C_0 \cdot \exp\left[\sigma \cdot \frac{k}{D_{eff}} \cdot (r_c - r_0)\right] \quad (\text{Ecuación 1.31})$$

Utilizando la Ecuación 1.13 en forma derivada se tiene que:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{3 \cdot r_c^2}{r_0^3} \cdot k \cdot C_0 \cdot \exp\left[\sigma \cdot \frac{k}{D_{eff}} \cdot (r_c - r_0)\right] \quad (\text{Ecuación 1.32})$$

Nuevamente utilizando la Ecuación 1.13 para dejar todo en términos de conversión:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{3 \cdot k \cdot C_0}{r_0^3} \cdot (1 - X_A)^{\frac{2}{3}} \cdot \exp\left[\sigma \cdot \frac{k}{D_{eff}} \cdot r_0 \cdot \left[(1 - X_A)^{\frac{1}{3}} - 1\right]\right] \quad (\text{Ecuación 1.33})$$

Finalmente, integrando esta expresión:

$$1 - (1 - X_A)^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{\sigma \cdot \frac{k}{D_{eff}} \cdot r_0} \cdot \ln\left(\sigma \cdot \frac{k^2}{D_{eff}} \cdot C_0 \cdot t + 1\right) \quad (\text{Ecuación 1.34})$$

La Ecuación 1.34 es la expresión cinética utilizada para el ajuste de la cinética de disolución de cobre.

2 Objetivos

2.1 Objetivos Generales

1. Identificar y estudiar los mecanismos involucrados en las cinéticas del consumo de ácido y de disolución del cobre al variar la concentración de ácido sulfúrico en la solución lixivante para un mineral específico.

2.2 Objetivos Específicos

1. Determinar las etapas controlantes en la lixiviación de mineral específicamente en la cinética de disolución de cobre y del consumo de ácido del mineral, en función de la concentración de ácido.
2. Utilizar ecuaciones de transferencia de masa a nivel partícula para estudiar las cinéticas que rigen los fenómenos en la lixiviación ácida de un mineral.
3. Analizar las distintas reacciones de la ganga con la solución lixivante y la forma en que afectan en el proceso de lixiviación.
4. Evaluar la manera en que afecta la mineralogía de las distintas especies con cobre y de la ganga en la lixiviación.
5. Realizar un ajuste de parámetros de manera de caracterizar las cinéticas de la lixiviación.

3 Metodología

El experimento consiste en una lixiviación a escala laboratorio usando columnas diferenciales inundadas con circulación de la solución inducida mediante un agitador, cada una con una capacidad de 11 [l] en donde se deposita 1 [kg] de mineral en contacto con 7,5 [l] de solución de ácido sulfúrico. Se eligen seis concentraciones distintas de solución de ácido sulfúrico: 2, 3, 5, 10, 15 y 20 $\frac{g}{l}$, que se mantuvieron constantes a lo largo de cada prueba. El esquema de una de los reactores (columnas diferenciales inundadas) puede apreciarse en la Figura 3.1:

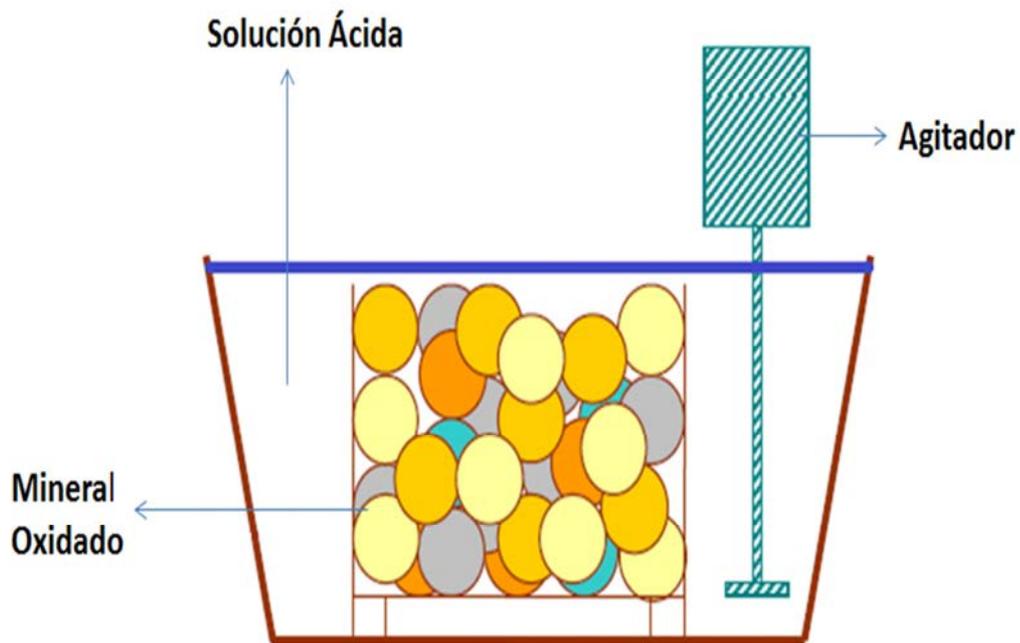


Figura 3.1 - Esquema de Experimento de Lixiviación Realizado en Laboratorio

3.1 Materiales

En esta sección se detallan las características de las soluciones lixiviantes, del mineral utilizado y del montaje experimental.

3.1.1 Soluciones Lixiviantes

Para la preparación de la solución ácida lixivante se usa agua destilada y ácido sulfúrico concentrado, utilizando el procedimiento mostrado en el Anexo A. Se prepararon 6 soluciones de 8 [l], cada una con una determinada concentración de ácido. Del total, se utilizaron 7,5 [l] de cada solución en las pruebas y el restante se guarda para poder compensar lo que se saca en las tomas de muestras, con el fin de mantener el nivel de solución constante en la totalidad de duración de los experimentos.

3.1.2 Preparación del Mineral Lixiviado

Se obtuvo un lote de mineral procedente de la Planta Piloto de la empresa CIMM T&S, de 80 [kg] aproximadamente. Este mineral tiene un tamaño máximo de 1/2" (1,27 [cm]), con una distribución de tamaños bastante amplia, incluyendo gran cantidad de fino. Se tamiza todo el mineral entre las mallas 9/16" (1,4 [cm]) y 3/8" (0,93 [cm]), obteniéndose aproximadamente 8 [kg]. Luego, esta fracción del mineral se homogeniza con el fin de obtener 8 sub-muestras representativas (esto se corroborará en resultados) de 1 [kg], de las cuales 6 se utilizan para realizar las pruebas de lixiviación y las 2 restantes se destinan para efectuar los análisis químicos, mineralógicos y para determinar el máximo consumo de ácido sulfúrico.

3.1.3 Montaje Experimental

Los reactores donde se realizan los experimentos tienen un volumen aproximado de 11 [l], cuyas dimensiones internas son 31 [cm] de largo, 17 [cm] de ancho y 18 [cm] de alto. Dentro de estos reactores se sumergen canastillos perforados sobre los cuales se acomoda el mineral. Las dimensiones de estos canastillos son 19 [cm] de diámetro y 13 [cm] de alto. El canastillo al ser perforado cumple la función de contactar apropiadamente la solución y el mineral, permitiendo un flujo adecuado de solución.

Para una buena circulación de la solución se dispone de agitadores mecánicos, los cuales se introducen en las soluciones ácidas y la rotación de éstos, producen una turbulencia dentro de los reactores permitiendo el adecuado contacto entre la solución y el mineral, además de que las soluciones sean lo suficientemente homogéneas. La agitación producida por el impeler es accionada por un motor, que a su vez está conectado a una fuente de poder, la que permite ajustar la velocidad de rotación, que fue aproximadamente de 150 [rpm], velocidad justa para lograr una buena agitación y evitar derrames de solución fuera de los reactores.

Con el fin de mantener las condiciones dentro de los reactores lo más controladas posible, éstos se encuentran sumergidos en un baño de agua potable, de manera que se logra mantener la temperatura de las soluciones a 22 °C (± 1 °C) durante todo el experimento. Los baños se mantienen a temperatura constante gracias a la acción de calefactores que a través de un "set point" permiten programar la temperatura deseada.

En la Imagen 3.1 se observa una vista superior del montaje, con un reactor sumergido en el baño de agua potable, con el respectivo calefactor para mantener la temperatura constante. Dentro del reactor se aprecia el canastillo que contiene el mineral; también se puede distinguir un tubo que ingresa a la solución, que corresponde al impeler que le otorga agitación al sistema. Además los reactores se encuentran tapados para disminuir la evaporación de la solución lixiviante hacia el ambiente. Se ve en la Imagen que el nivel de la solución baña totalmente el canastillo con el mineral.



Imagen 3.1 - Montaje Experimental visto desde arriba

En la Imagen 3.2 se aprecia una vista general del montaje, donde los 6 reactores se encuentran operativos, cada uno con una concentración de ácido distinta:



Imagen 3.2 - Vista general del Montaje Experimental

3.2 Procedimiento Experimental

3.2.1 Análisis Químico y Mineralógico del Mineral

Estos análisis se realizan en los laboratorios de Metalurgia de la empresa CIMM T&S. En términos generales, se contempla la siguiente secuencia operacional:

- Reducción y preparación de sub-muestra de homogeneidad equiprobabilística de aproximadamente 250 [g] para cada uno de los siguientes análisis.
- Análisis químico cuantitativo de Cu_T, Cu (Citr), Mo_T, S, Pb, Zn, Ag, As, Sb, Fe, Si, Al, Mg, Ca, K, Na, Ti, P.
- Análisis mineralógico de Opacos vía Microscopía Óptica de luz reflejada. Contempla reconocimiento óptico experto, recuento de especies por punto y conversión a porcentaje en peso mediante gravedad específica (Sulfuros y óxidos opacos).
- Conciliación y balance de los resultados anteriores para obtener la mejor determinación de la composición mineralógica global de la muestra (minerales y ganga).
- Fotomicrografías representativas.
- Además se realizó un análisis de Difracción de Rayos X con el fin de establecer las especies que se encuentran en la muestra de mineral.

3.2.2 Ajuste de Acidez de la Solución Lixivante

Uno de los aspectos de mayor relevancia en las pruebas experimentales es el ajuste de acidez de todas las soluciones. La concentración de ácido debe ser igual a la inicial en todos los reactores, con el fin de mantener las condiciones constantes en cada uno. De esta forma, cada cierto intervalo de tiempo se saca una muestra representativa de 10 [ml] de la solución en cada reactor, la cual se titula con hidróxido de sodio 0,1 N de acuerdo al procedimiento explicado en el Anexo A, con el fin de determinar la concentración de ácido sulfúrico, que producto del consumo por parte del mineral, siempre debe ser inferior a la inicial. Con esto se calcula la cantidad de ácido sulfúrico concentrado que debe ser agregado a cada reactor para compensar la cantidad de ácido sulfúrico consumido.

3.2.3 Toma de Datos Experimentales

Durante las pruebas de lixiviación se toman dos tipos de muestras de 10 [ml] de las soluciones en los reactores, ambas extraídas con pipetas calibradas. Con el primer tipo de muestras se determina la concentración de iones de interés (cobre y hierro) y con el segundo tipo se monitorea el consumo de ácido de mineral (titulación). Como el análisis químico (concentración iones de interés) de las muestras extraídas no puede realizarse diariamente, éstas son guardadas en frascos adecuados con tapa y etiquetados. Después de cada muestreo se repone el volumen de solución lixivante en cada reactor de manera de mantener el nivel constante. En un principio la toma de muestras es más frecuente debido a lo rápido que son las cinéticas al inicio de las pruebas, para luego dejar más tiempo entre un muestreo y otro. Por otro lado, el volumen extraído en cada muestreo contiene iones de hierro y cobre, por tanto, debe hacerse una corrección por volumen de muestra extraída a la concentración de los iones dentro del reactor de acuerdo a la metodología de cálculo explicada en el Anexo B.

3.2.4 Máximo Consumo de Ácido del Mineral

Es importante obtener el consumo máximo de ácido sulfúrico por parte del mineral, ya que este parámetro es indispensable en la obtención de la conversión del consumo de ácido del mineral en el tiempo. Comparando el consumo parcial de ácido con el consumo máximo se puede obtener la conversión, variable que se utiliza para evaluar la cinética de consumo de ácido del mineral que será lixiviado. La metodología para obtener este parámetro se muestra en el Anexo A.

3.2.5 Análisis Químico de las Soluciones

Con el fin de determinar las cinéticas de extracción del cobre y del hierro se efectúan análisis químicos a las muestras extraídas cada cierto intervalo de tiempo. Para el caso del cobre, la concentración en solución se determina mediante absorción atómica de acuerdo a la metodología explicada en el Anexo A, mientras que para el hierro se utiliza un método colorimétrico cuyo procedimiento queda explicado en el mismo Anexo.

3.3 Ajuste de Parámetros

Una vez que se tienen los datos de concentraciones de cobre y hierro a través del tiempo, y se determina el consumo de ácido por parte del mineral, se pueden construir las curvas cinéticas experimentales que describen los distintos procesos de la lixiviación.

Los resultados experimentales cinéticos son comparados con el mejor modelo posible, con el fin de verificar si los comportamientos son similares. De ser así, se encontraría el modelo capaz de reproducir el comportamiento experimental y el fenómeno dominante corresponde al asumido en la construcción del modelo. De esta forma, se obtienen los parámetros que caracterizan las cinéticas de extracción de cobre y hierro; y consumo de ácido. Por tanto, el problema a resolver para encontrar el mejor ajuste a los datos experimentales en el sentido de los mínimos cuadrados es el siguiente:

$$\min_{X_{mod}} \frac{1}{2} \sum_{t=0}^{364} (X_{mod} - X_{exp})^2 \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

El parámetro a optimizar corresponde al tiempo de reacción completa (τ_D), característico de cada cinética.

La Ecuación 3.1 será resuelta utilizando Excel 2010 y el Toolbox Curve Fit de Matlab 2010. Este último programa se utiliza para lograr un mejor análisis de los ajustes.

4 Resultados

4.1 Análisis Mineralógico, Químico y Máximo Consumo de Ácido Sulfúrico

Como primeros resultados, se encuentran los análisis mineralógicos y químicos efectuados al mineral. Estos análisis son importantes ya que como se vio en la sección 1.3., las especies mineralógicas son las que determinan las cinéticas de disolución del cobre y del consumo de ácido. Además, el análisis químico da información relevante para la caracterización del mineral, como es la ley de cobre total, la ley de cobre soluble, además de composición de otros metales que son de interés y que forman parte de la ganga, como por ejemplo el hierro.

El análisis Mineralógico se encuentra en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1 - Análisis Mineralógico

Compuestos	Formula Empírica	%Peso
Cuarzo	SiO_2	45,80
Calcita	$CaCO_3$	5,29
Albita	$NaAlSi_3O_8$	25,90
Feldspato K	$KAlSi_3O_8$	8,00
Clinocloro	$Mg_{3,75}Fe^{2+}_{1,25}Si_3Al_2O_{10}(OH)_8$	1,00
Rutilo	TiO_2	0,28
Apatita	$Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$	0,16
Calcopirita	$CuFeS_2$	0,08
Calcosina	Cu_2S	0,07
Bornita	Cu_5FeS_4	0,02
Pirita	FeS_2	0,06
Cobre Nativo	Cu^0	0,01
Cuprita	Cu_2O	1,16
Delafosita	$CuFeO_2$	0,05
Malaquita	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	0,24
Hematita	Fe_2O_3	1,83
Limonita	$FeO(OH) \cdot n(H_2O)$	0,66
Tenorita	CuO	Tz
Brochantita	$CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$	Tz
Atacamita	$3CuO \cdot CuCl_2 \cdot 3H_2O$	Tz
Dioptasa	$CuSiO_2(OH)_2$	Tz
Otros	-	9,39
Total	-	100,00

En la tabla 4.1 se puede observar que la mayor parte de la ganga está compuesta por silicatos (albita, cuarzo, feldespato K), con cerca de un 80% en peso de éstas especies, lo que calza con lo expuesto en la

sección 1.3.2, donde se resalta que los minerales de la ganga de los yacimientos porfíricos de cobre están constituidos por un 95% de especies silicatadas. Estas especies son consideradas moderadamente y levemente reactivas con el ácido sulfúrico [4], de manera que son más lentas en disolverse.

Por otro lado, alrededor de un 5% del mineral corresponde a calcita, que al contrario de las especies silicatadas, es considerada como altamente reactiva con ácido sulfúrico. Se sabe incluso que 1 [kg] de calcita consume alrededor de 0,86 [kg] de ácido sulfúrico [4].

En cuanto a los minerales de cobre, se puede apreciar que la mayoría corresponden a óxidos, ya que los sulfuros (bornita, calcopirita y calcosina) se encuentran en un porcentaje inferior al 0,2% en peso. Los óxidos de cobre presentes en mayor proporción son la malaquita y la cuprita, siendo esta última la más abundante.

En lo que respecta al Análisis Químico, este se resume en la siguiente Tabla:

Tabla 4.2 - Análisis Químico

Elemento	A. Mineralógico	A. Químico
CuT	1,30	1,30
Cu Citr	1,2	1,2
Si	32,29	32,29
Ca	2,18	2,18
Mg	0,15	0,14
Na	2,27	2,27
K	1,12	1,34
Al	3,44	3,38
Fe	1,86	1,86
S	0,08	0,08
Ti	0,17	0,17
P	0,03	0,03

En el Tabla 4.2 se observan 2 columnas para el análisis químico por elemento; la primera corresponde a la correlación con el análisis mineralógico por elemento químico y la segunda a los análisis realizados por elemento para determinar la composición del mineral.

Del Análisis Químico se destaca que el Cobre Total (CuT) es 1,3%, esto corresponde al cobre presente en especies oxidadas y sulfuradas, mientras que el Cobre Soluble en Ácido Cítrico (Cu Citr) es 1,2%, de manera que se ratifica que este mineral puede ser considerado como Oxidado de Cobre, ya que a diferencia del ácido sulfúrico, que es capaz de disolver algunos sulfuros, el ácido cítrico solo disuelve minerales oxidados.

El mineral al tener una ley de cobre soluble de 1,2 puede ser considerado como de ley mediana³, por lo que es candidato a ser tratado en Pilas de Lixiviación TL.

A continuación se muestran algunas fotomicrografías de las especies mineralógicas con cobre presentes en el mineral:

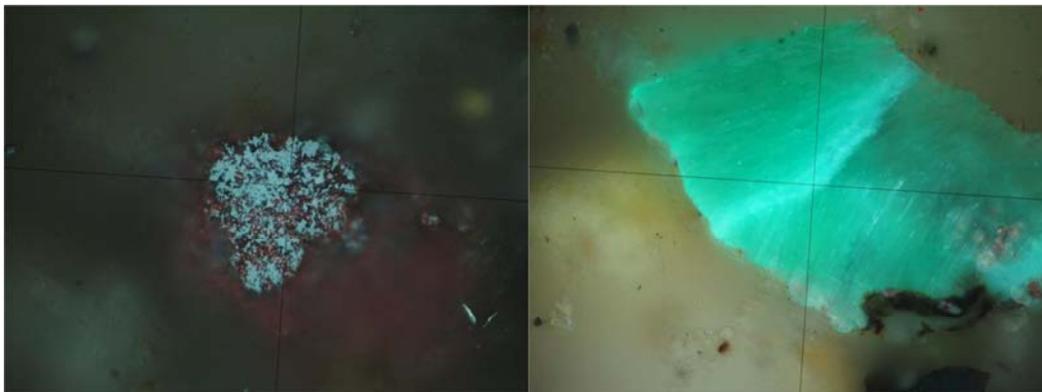


Imagen 4.1 - Partícula de Cuprita (izquierda) y Malaquita (derecha). Aumento 500X 500X con Microscopio Carl Zeiss Modelo Axio A1M. Foto con Cámara Canon Powershot G6 de 7.1 MP. Autora: María Flor Aguilera, Ingeniero Mineralogista, CIMM TyS

Respecto al Consumo de Ácido Máximo por parte del mineral, como se dijo en la sección 3.2.4., se calcula mediante la metodología expuesta en el Anexo A. Como en este procedimiento, todo el mineral está en un tamaño bajo las 150 mallas (0,01 [cm]), la mayoría de las especies mineralógicas se encuentran liberadas y expuestas, de manera que el ácido ataca todo el mineral, llegando a un consumo de $95 \left[\frac{\text{kg de ácido}}{\text{T de mineral}} \right]$.

Este alto consumo de ácido máximo se explica principalmente por la alta presencia relativa de calcita (5,3 %), que como se señaló anteriormente, corresponde a una especie altamente reactiva con ácido sulfúrico. Este porcentaje calcita supone que alrededor de la mitad del consumo de ácido máximo obtenido se debe a la presencia de calcita, dejando el resto para las otras especies que forman parte de la ganga.

4.2 Muestreo del Mineral

Antes de realizar las pruebas experimentales, hay que determinar qué tamaño de muestra es representativo para el mineral en estudio. Como se mencionó en la sección anterior, las pruebas se realizan con 1 [kg] de mineral, de manera que hay que corroborar si es que esta cantidad es la suficiente para obtener muestras equiprobables⁴.

³ Hoy en día, debido al alto precio del cobre se consideran como mineral lixiviable aquellos que tienen una ley de 0,5% o mayor.

⁴ En el caso de los minerales, el muestreo de un lote compuesto de “N” fragmentos es equiprobable cuando todas las combinaciones de “n” fragmentos tienen la misma probabilidad de ser elegidos para la constitución de la muestra.

Con este objetivo, se utiliza la teoría de Pierre Gy, la cual está extensamente desarrollada en el Anexo B. Utilizando los parámetros que se encuentran en la Tabla 4.3 en la Ecuación B.1 del mismo Anexo:

Tabla 4.3 - Parámetros utilizados para utilización de la Ecuación de Pierre Gy

Parámetro	Valor
Diámetro partícula (d) [cm]	1,1
Masa de Muestras (M_s) [g]	1000
Factor de forma (f) [-]	0,50 [13]
Factor de Distribución de Tamaño (g) [-]	0,25 [13]
Proporción en peso componente crítico (a_L) [%]	0,015
Densidad Ganga (λ_G) [g/cm ³]	2,6 [14]
Densidad componente crítico (λ_M) [g/cm ³]	6,1 [14]
Diámetro liberación componente crítico (d_l) [cm]	0,01 – 0,001 [15]

Los valores expuestos en la Tabla 4.3 fueron obtenidos de acuerdo a las siguientes consideraciones:

- Se utiliza el diámetro promedio de las partículas, en la fracción $[-9/16'' - +3/8'']$.
- Se utilizan densidades promedios para la ganga, la cual está compuesta principalmente por silicatos y para el componente crítico, en este caso, óxidos de cobre, se utiliza la densidad de la cuprita, ya que es la especie que se encuentra en mayor proporción.
- La proporción en peso del componente crítico se asume como la suma de los porcentajes referidos a peso de todos los óxidos de cobre presentes en el mineral.
- El diámetro de liberación del componente crítico es el parámetro más delicado, ya que constituye una de las debilidades de la Teoría, por lo que se usa un rango entre 0,01 – 0,001 [cm] (Para la calcopirita se utiliza 0,005 [cm])

De esta forma, la varianza de los errores para los casos extremos:

$$\begin{aligned}\sigma_{FE}^2(d_l = 0,01) &= 0,0015 \\ \sigma_{FE}^2(d_l = 0,001) &= 0,00023\end{aligned}$$

En ambos casos, para una muestra de 1 [kg], y para un tamaño de partícula promedio de 1,1 [cm] de diámetro, se tiene que:

$$\sigma_{FE}^2 < 0,0025$$

Por lo que el error es aceptable, y se concluye que la muestra es representativa, ya que tiene un bajo error de muestreo asociado. Incluso, las pruebas podrían realizarse con una masa de mineral cercana a los 400 [g] y aun así sería una muestra representativa y equiprobable.

4.3 Resultados Experimentales

En esta sección se mostrarán los resultados experimentales para las cinéticas del consumo de ácido, de extracción de cobre y de hierro.

4.3.1 Cinética Consumo de Ácido Sulfúrico

En el Gráfico 4.1 se muestra el consumo de ácido sulfúrico acumulado en el tiempo por parte del mineral para las seis pruebas realizadas con distintas concentraciones de ácido.

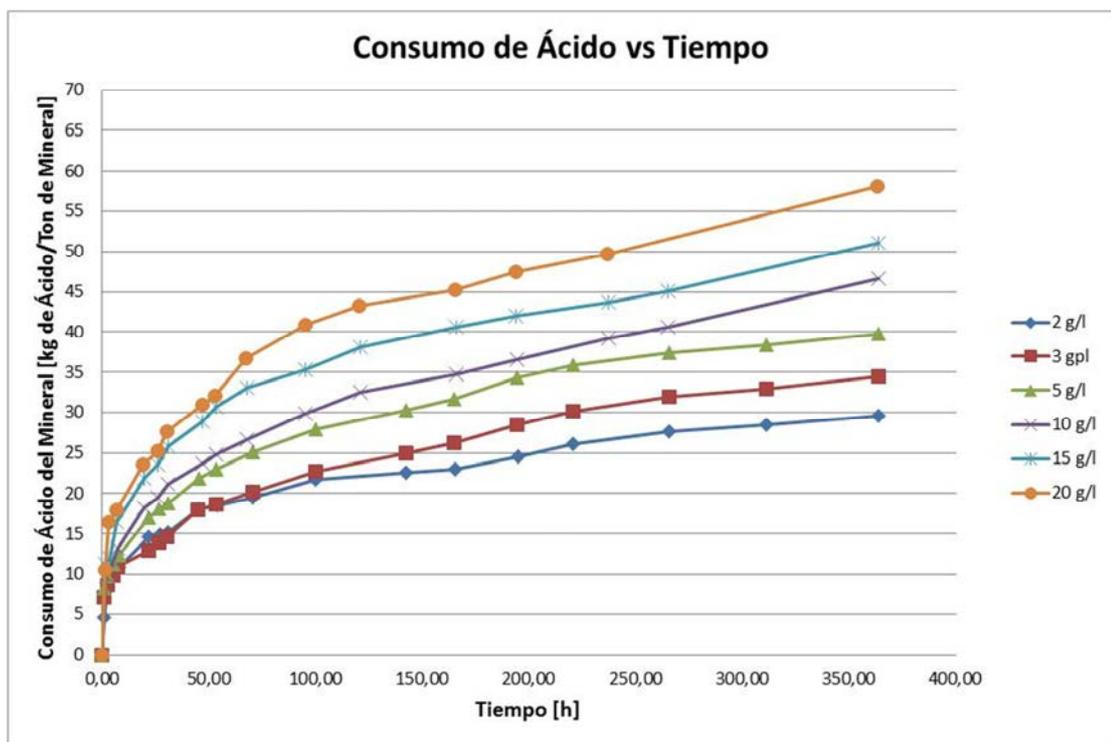


Gráfico 4.1 - Cinética de Consumo de Ácida del Mineral

En base al Gráfico 4.1 se puede decir que cuando la concentración de ácido sulfúrico en la solución lixivante es mayor el consumo por parte del mineral aumenta, acelerándose la cinética. Además, se puede notar que nunca se llega al máximo consumo de ácido, que para este mineral fue de 95 $\left[\frac{\text{kg de ácido}}{\text{T de mineral}}\right]$. El máximo consumo logrado para las pruebas fue aproximadamente de 58 $\left[\frac{\text{kg de ácido}}{\text{T de mineral}}\right]$, lo que corresponde aproximadamente a un 60% de conversión respecto al máximo consumo de ácido. Se puede observar que para las pruebas de mayor concentración, si se hubiesen dejado por más tiempo, el consumo de ácido hubiese continuado alcanzándose conversiones más elevadas.

Por otro lado, para analizar la velocidad de consumo de ácido a través del tiempo se construye el siguiente Gráfico:

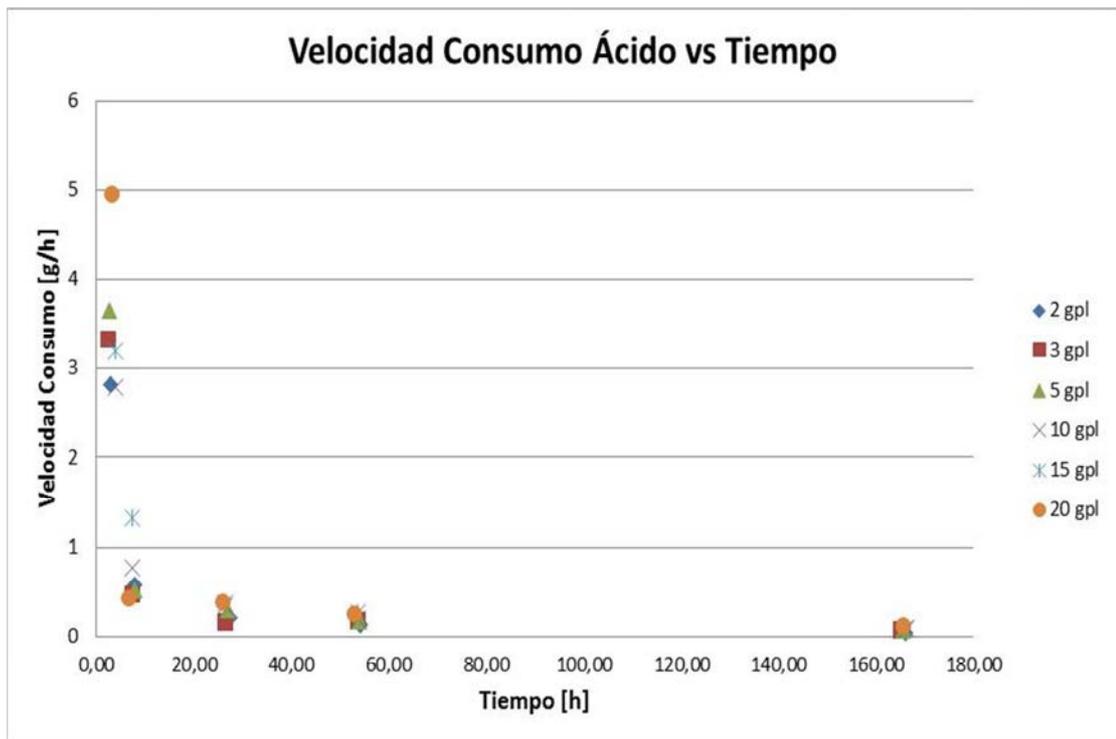


Gráfico 4.2 - Velocidad consumo de ácido en el tiempo

La velocidad de consumo que se observa en el Gráfico 4.2 corresponde a la razón entre la masa de ácido que es utilizada por el mineral y el intervalo de tiempo en el que se produce este consumo. La razón por la cual se construyó este gráfico es para mostrar de mejor forma los fenómenos que ocurren entre el mineral y la solución lixivante.

En el Gráfico 4.2 se puede apreciar que en un principio el consumo de ácido es rápido e inestable, es decir, no existe una tendencia clara entre velocidad de consumo y concentración de ácido, pero una vez transcurridas las primeras 30 horas, esto cambia y sí se puede observar que a mayor concentración el consumo es más rápido. Finalmente, se observa que la velocidad de consumo disminuye notablemente y tiende a equipararse alrededor de las 50 horas, lo que se puede observar también en el Gráfico 4.1., donde se aprecia un marcado quiebre en la tendencia de las cinéticas de consumo de ácido para ese tiempo.

4.3.2 Cinética Disolución de Cobre

En el gráfico 4.3 se presentan los resultados obtenidos de las cinéticas de lixiviación de cobre para las seis pruebas realizadas. Esta curva muestra la evolución de la concentración de cobre en la solución de lixiviación referida a conversión respecto a la ley de cobre soluble del mineral, que corresponde al cobre total.

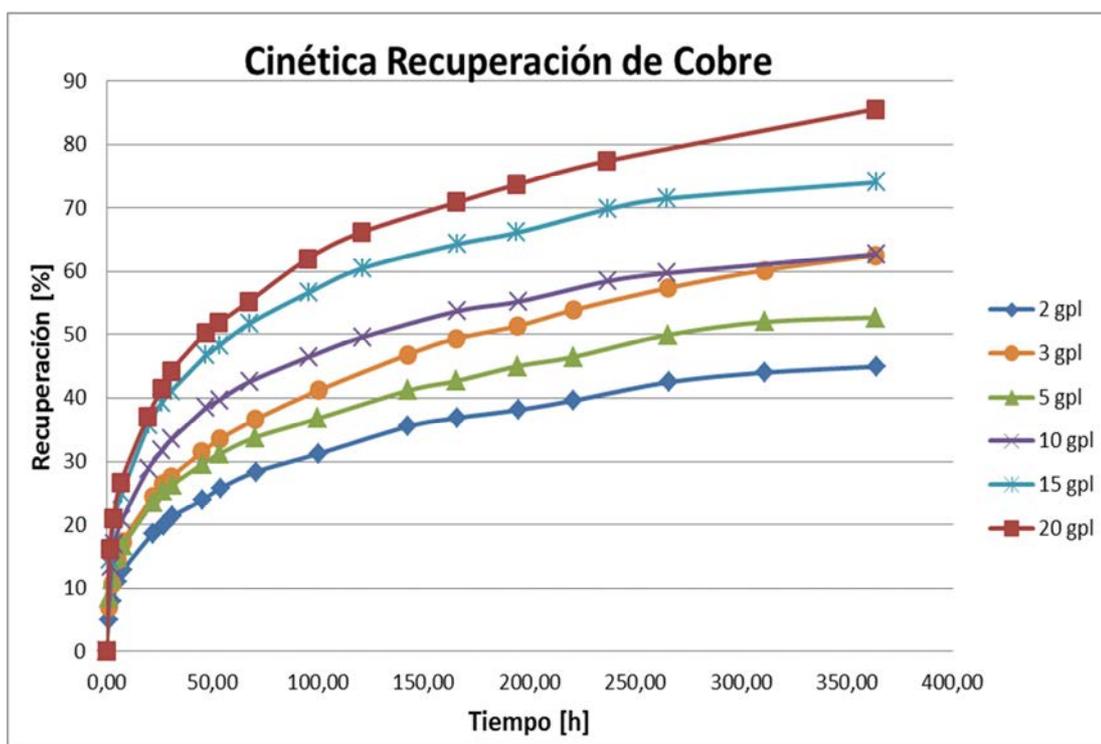


Gráfico 4.3 - Cinética de Recuperación de Cobre

Observando el Gráfico 4.3, se puede decir como tendencia general, que a medida que aumenta la concentración de ácido sulfúrico en la solución, la recuperación de cobre es más rápida, salvo la excepción de la curva de recuperación para 3 $\frac{g}{l}$, que tiene una cinética más rápida que la de 5 $\frac{g}{l}$, llegando incluso a la misma recuperación final que la prueba de 10 $\frac{g}{l}$. La inesperada cinética para la prueba de 3 $\frac{g}{l}$ será discutida más adelante, pero una explicación general podrían ser las complejas interacciones entre el ácido sulfúrico y la ganga que forman productos que afectan la recuperación de cobre [16].

Al igual que para la cinética de consumo de ácido sulfúrico, se analiza la velocidad de disolución de cobre en función del tiempo para las distintas concentraciones de ácido, obteniéndose el Gráfico 4.4. Esta velocidad fue calculada de manera similar que para el caso del consumo de ácido, solo que en este caso se utiliza la masa de cobre que se lixivia en un intervalo de tiempo.

En el Gráfico 4.4 se observa que la velocidad es un principio es alta, existiendo una tendencia entre velocidad de disolución de cobre y concentración de ácido, pero esto cambia rápidamente, ya que la velocidad de disolución de cobre para 3 $\frac{g}{l}$ se vuelve casi tan rápida como la de 20 $\frac{g}{l}$. Esto se mantiene hasta aproximadamente las 50 horas, tiempo en el cual las velocidades disminuyen notoriamente, lo que calza con lo observado en el Gráfico 4.3, donde se observa un quiebre en las curvas de las cinéticas.

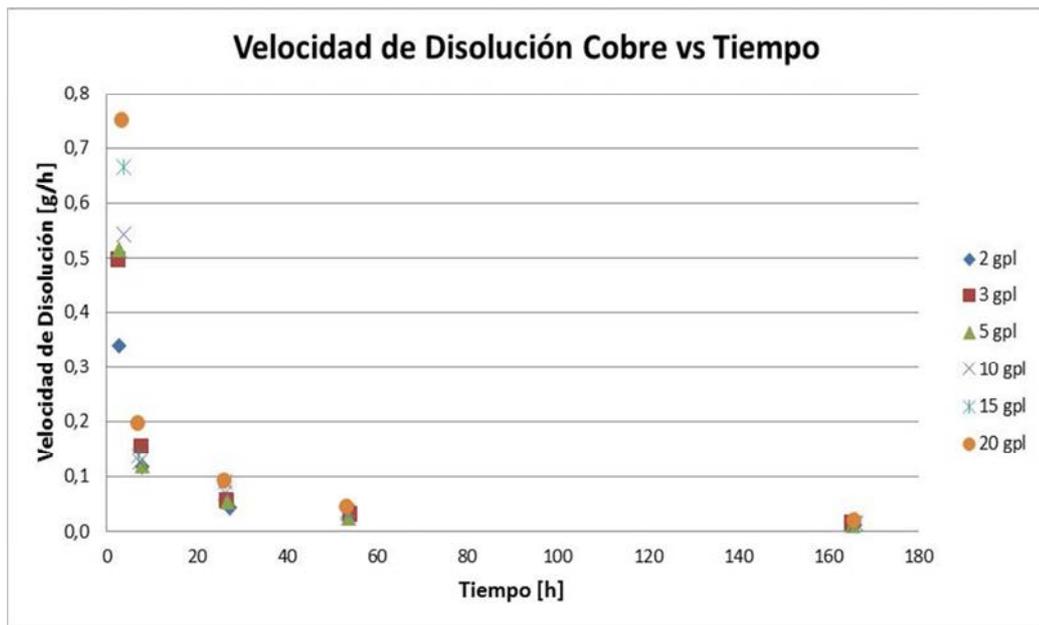


Gráfico 4.4 - Velocidad disolución de Cobre en el tiempo

De esta forma, se vuelve a poner en evidencia el comportamiento acelerado de la cinética para 3 $\frac{g}{l}$, dado que la velocidad de disolución es más rápida de lo esperado.

4.3.3 Relación Disolución de Cobre – Consumo de Ácido

Utilizando las dos cinéticas anteriores, se calcula la razón entre el ácido consumido acumulado y la cantidad de cobre disuelto acumulado en el tiempo, lo que se puede observar en el Gráfico 4.5:

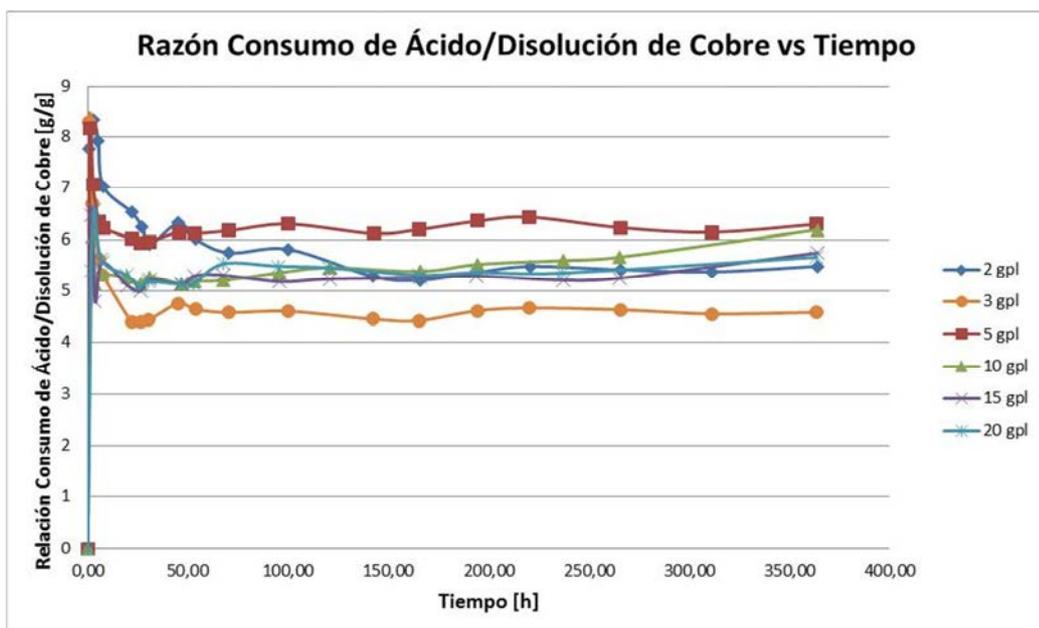


Gráfico 4.5 - Razón entre el consumo de ácido y el cobre disuelto

En el Gráfico 4.5 se observa una zona inestable para las primeras 50 horas, donde no se aprecia una tendencia clara. Al aumentar el tiempo de lixiviación, la razón tiende a estabilizarse manteniéndose prácticamente constante hasta el final de las pruebas.

Para entender de mejor forma lo expuesto en el Gráfico 4.5, se construye el Gráfico 4.6 donde se grafican las razones finales con respecto a la concentración de ácido sulfúrico:

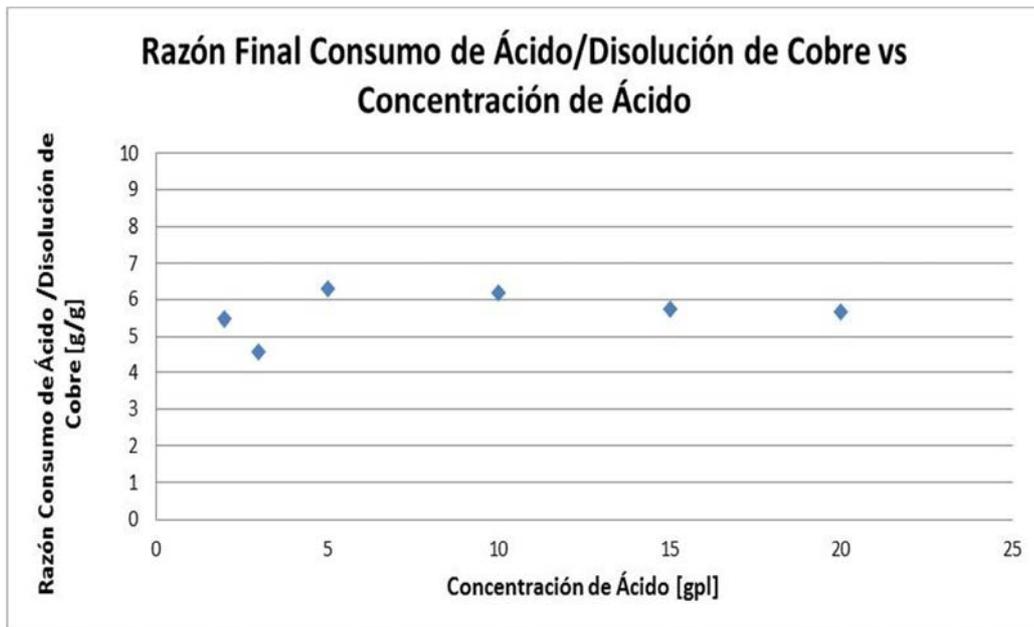


Gráfico 4.6 - Razón de consumo de ácido y cobre disuelto acumulado respecto a la concentración de ácido

Como las razones finales se mueven entre un estrecho margen (5,5 $\frac{g}{g}$ y 6,1 $\frac{g}{g}$), a excepción de la prueba de 3 $\frac{g}{g}$ que tiene una razón de 4,5 $\frac{g}{g}$, se puede decir que existe una relación proporcional entre el ácido que se consume y el cobre que se lixivia, y que en promedio se gastarían 5,8 [g] de ácido por gramo de cobre disuelto para las concentraciones utilizadas. Es decir, que el ácido ataca principalmente a las especies de la ganga y las reacciones con los minerales oxidados de cobre en realidad representan una pequeña porción del ácido consumido.

4.3.4 Cinética Disolución de Hierro

El hierro forma parte de las especies de la ganga del mineral, por lo que su cinética de disolución es un indicador de como el ácido reacciona con éstas. Además, como el hierro se encuentra principalmente como hematita y limonita según el Análisis Mineralógico de la Tabla 4.1, y ésta al reaccionar con el ácido forma Fe^{+3} [17], que es un excelente oxidante; y la cuprita necesita de un oxidante para su completa disolución, es de suma importancia determinar la cinética de disolución de este metal.

En el Gráfico 4.7 se muestra la velocidad de disolución del hierro para las distintas concentraciones de ácido sulfúrico:

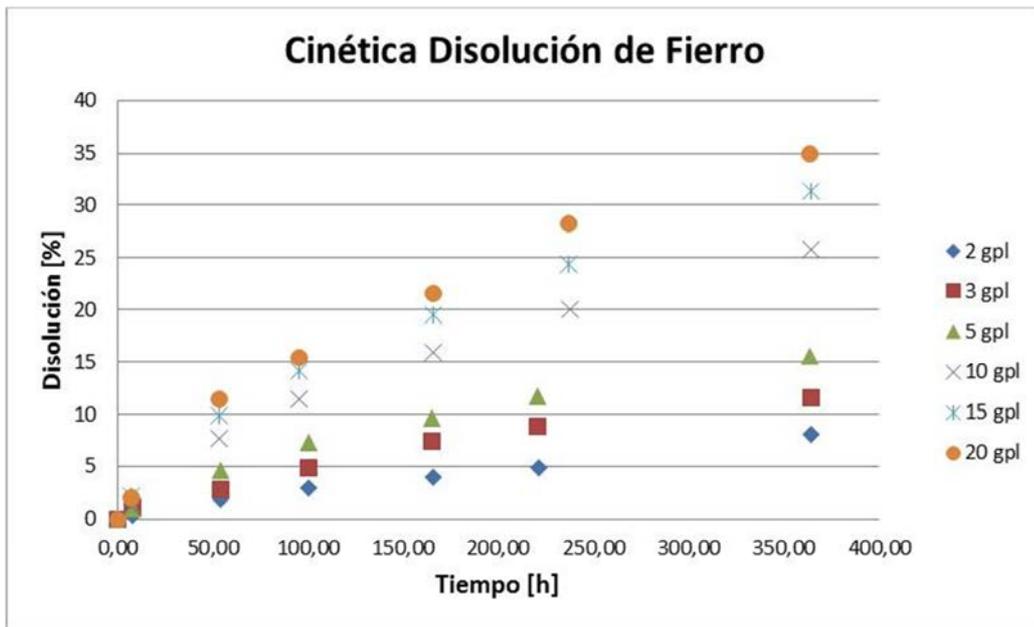


Gráfico 4.7 - Cinética disolución de hierro

Se observa que a medida que aumenta la concentración de ácido, la cinética de disolución de hierro es más rápida, pero se llegan a conversiones bastante bajas comparadas con las cinéticas de disolución del cobre.

Para determinar el estado de oxidación del hierro, se mide el Eh de las soluciones en el tiempo, obteniéndose el Gráfico 4.8:

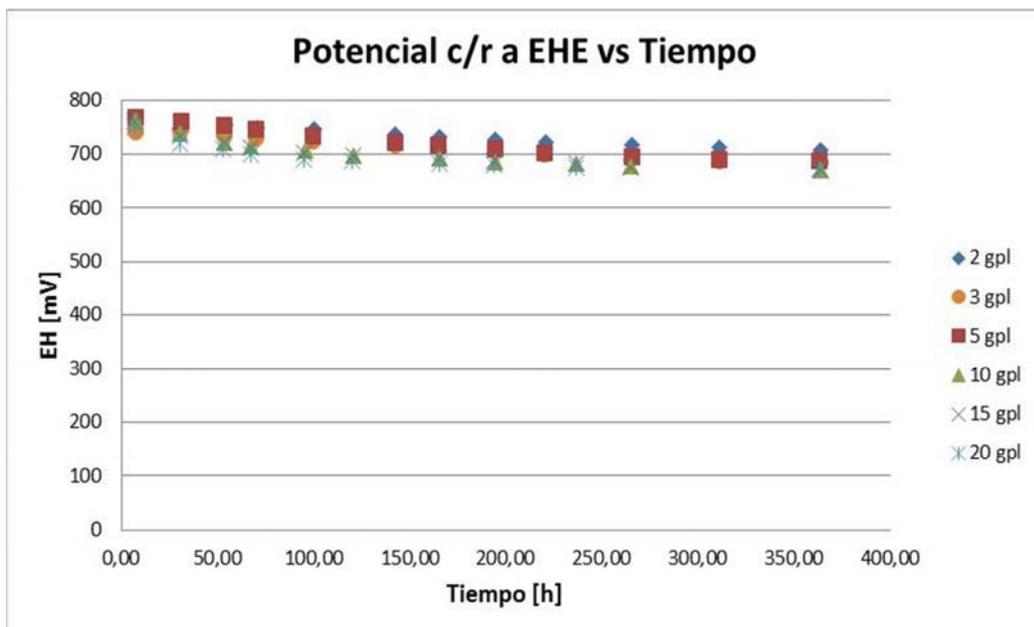


Gráfico 4.8 - Eh de las soluciones lixiviantes en el tiempo

Estos valores de Potencial sugieren que el estado de oxidación más probable del hierro es como Fe^{+2} , es decir, que todo el Fe^{+3} se reduce, ya que como se mencionó, es un agente oxidante.

4.4 Ajuste de Parámetros

En esta sección se buscarán los modelos que representen de mejor forma el comportamiento experimental de las cinéticas del consumo de ácido, extracción de cobre y disolución hierro. Se comparará el modelo del núcleo sin reaccionar con control de la reacción química y control difusional, utilizando Excel 2010, y una vez obtenido cuál de los dos proporciona el mejor ajuste, los parámetros y calidad de éste serán obtenidos a través de Matlab 2010.

4.4.1 Ajuste Cinética Consumo de Ácido

Para la cinética del consumo de ácido se compara el modelo del núcleo sin reaccionar con control químico y con control difusional, para cada una de las cinéticas obtenidas a distintas concentraciones de ácido sulfúrico. Las funciones graficadas son:

Control Reacción Química: $[1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}] vs t$

Control Difusional: $[1 - 3 \cdot (1 - X_B)^{\frac{2}{3}} + 2 \cdot (1 - X_B)] vs t$

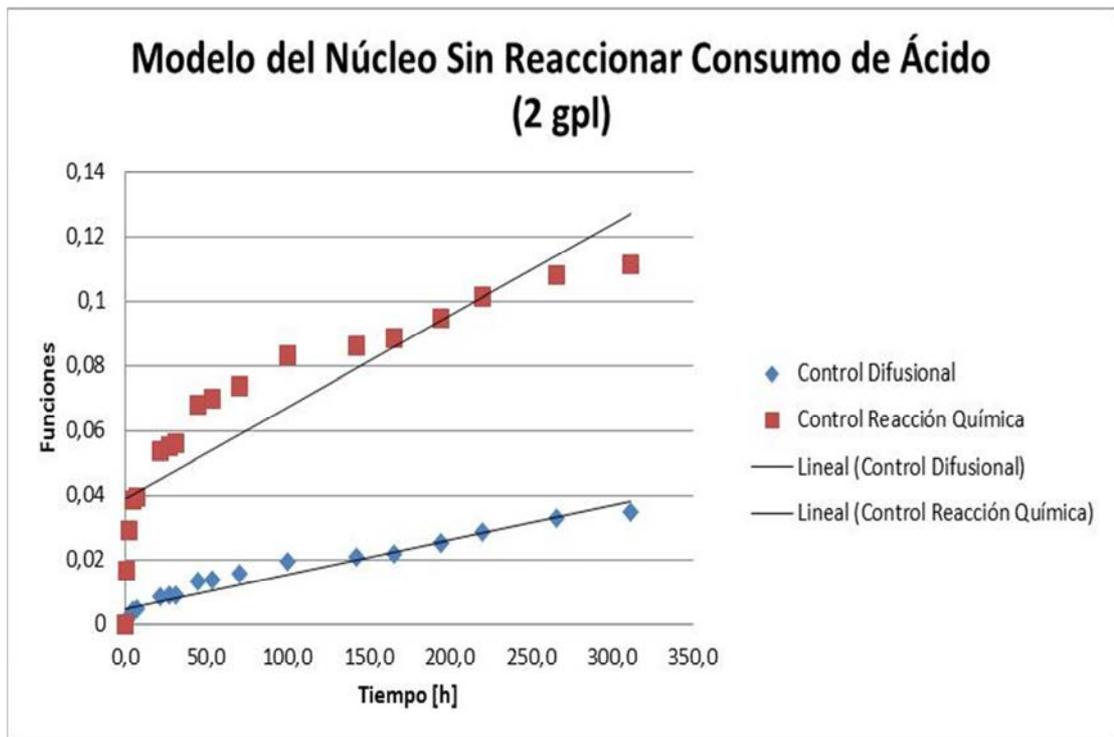


Gráfico 4.9 - Ajuste de la Cinética del Consumo de Ácido para 2 $\frac{g}{l}$

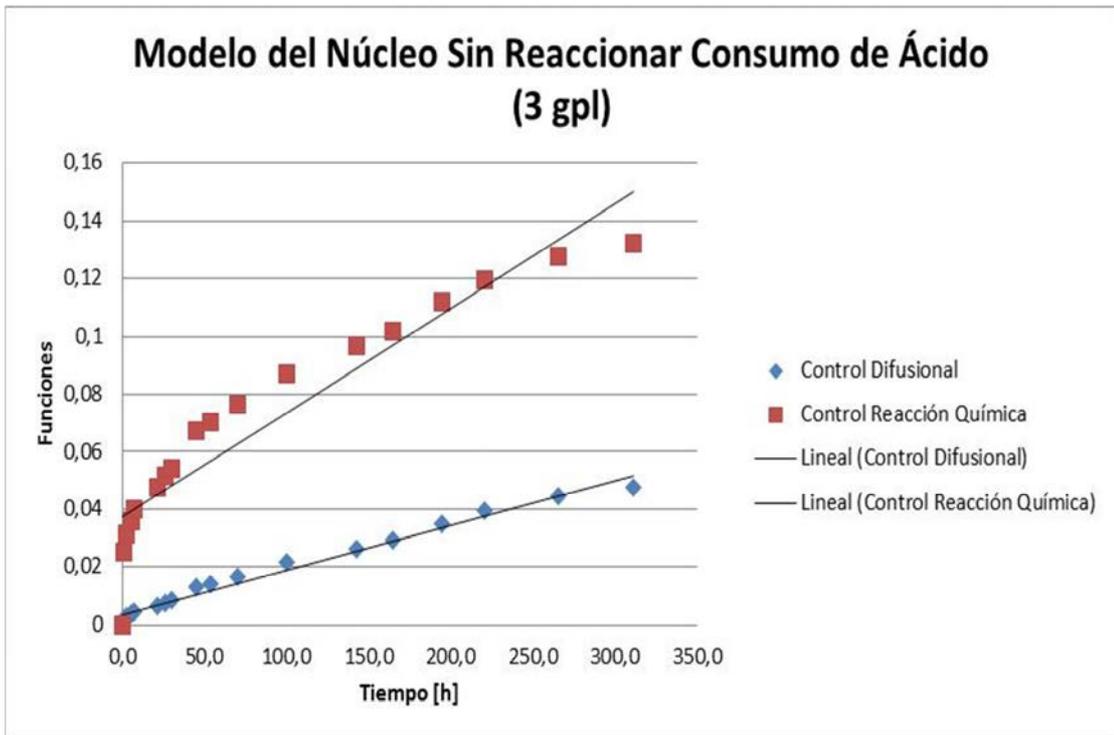


Gráfico 4.10 - Ajuste de la Cinética del Consumo de Ácido para 3 [$\frac{g}{l}$]

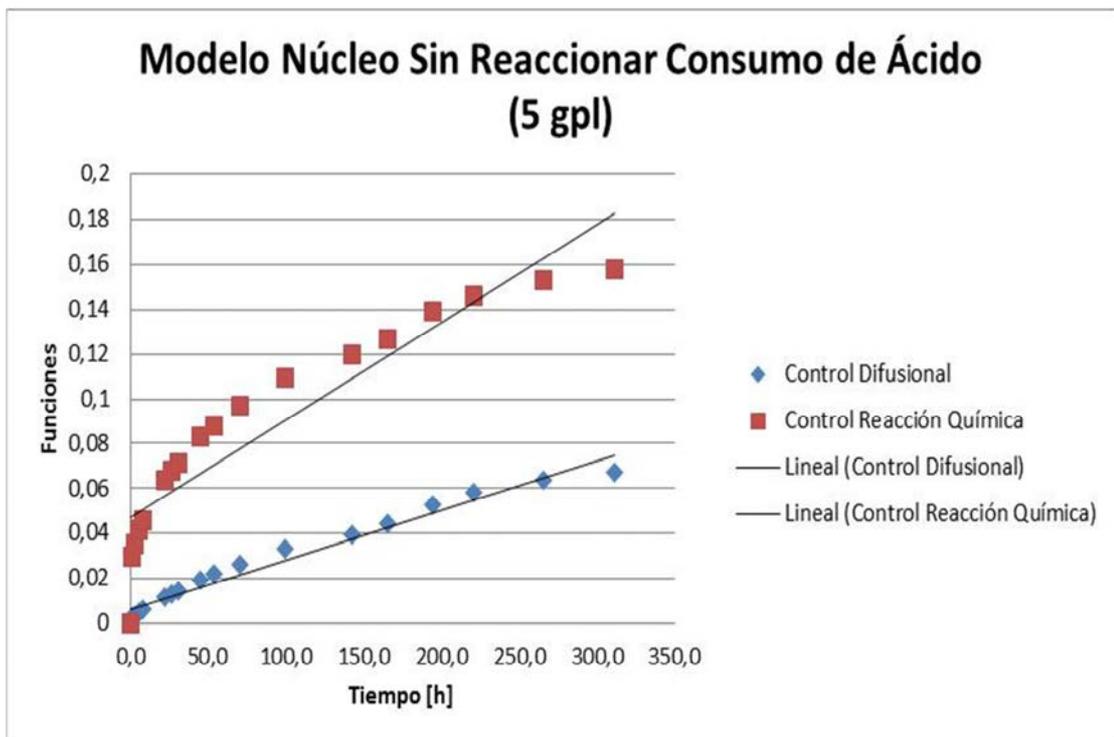


Gráfico 4.11 - Ajuste de la Cinética del Consumo de Ácido para 5 [$\frac{g}{l}$]

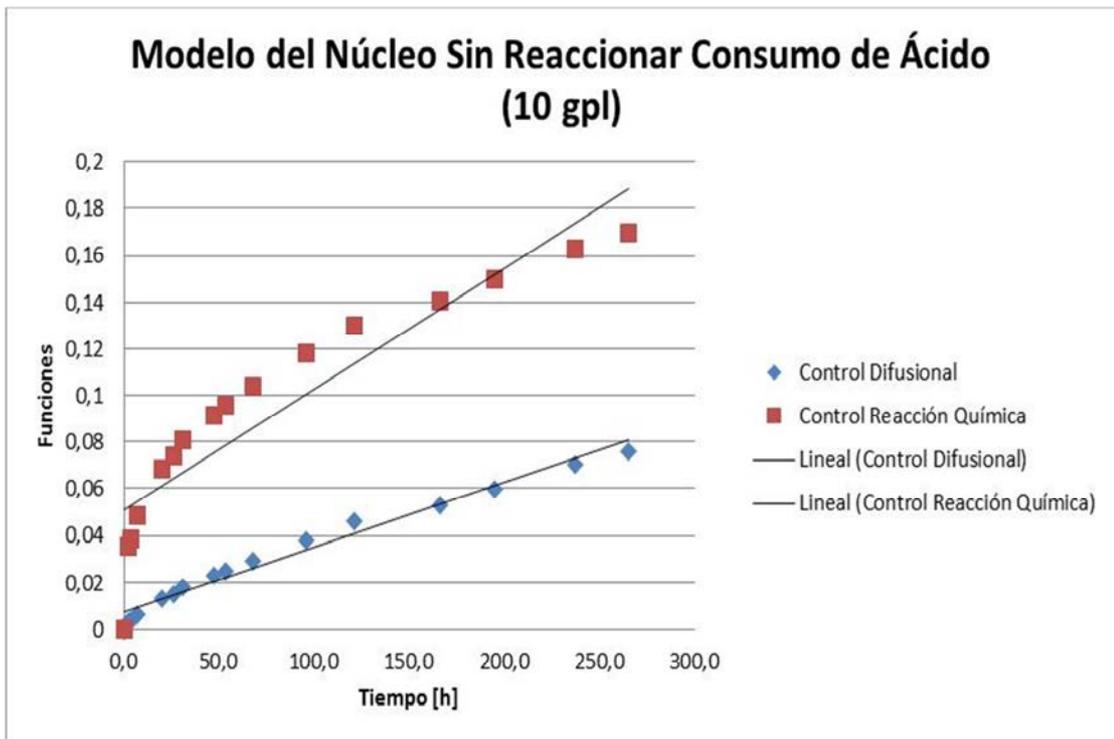


Gráfico 4.12 - Ajuste de la Cinética del Consumo de Ácido para 10 $\frac{g}{l}$

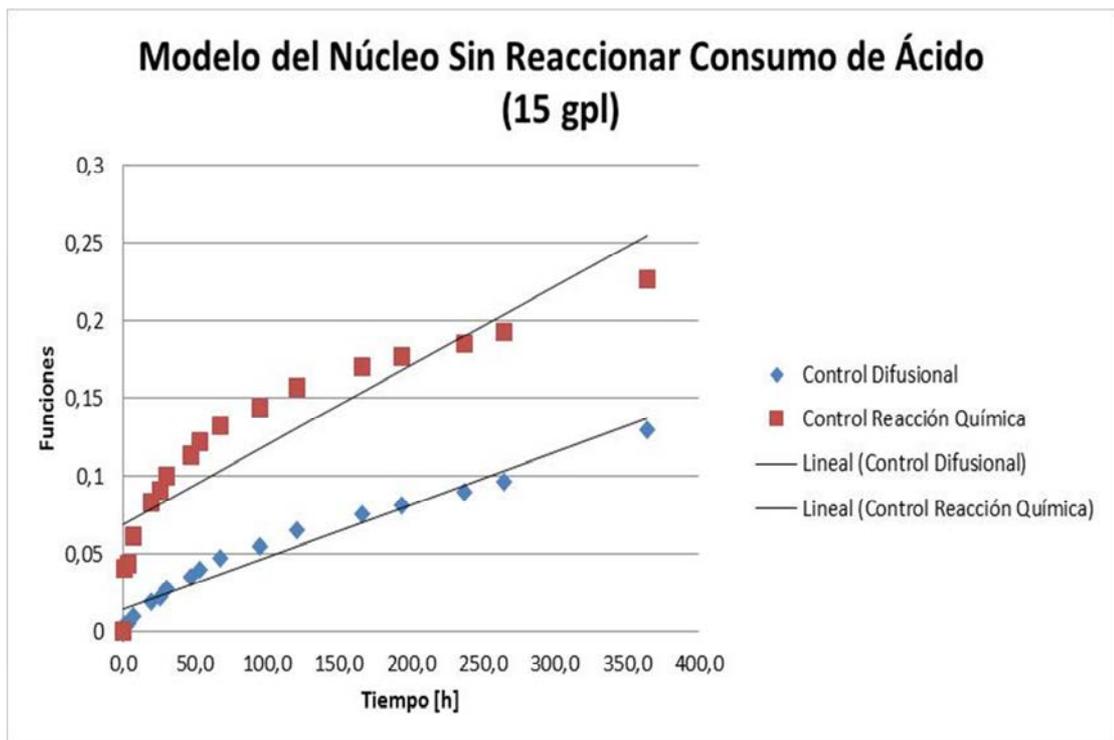


Gráfico 4.13 - Ajuste de la Cinética del Consumo de Ácido para 15 $\frac{g}{l}$

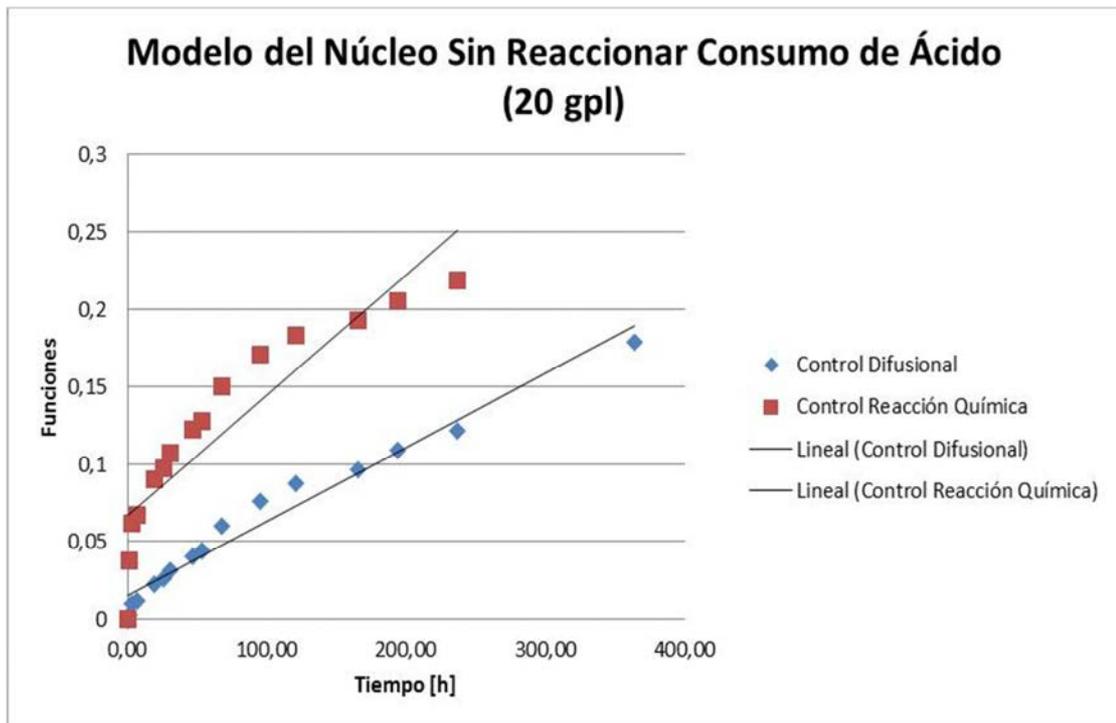


Gráfico 4.14 - Ajuste de la Cinética del Consumo de Ácido para 20 $[\frac{g}{l}]$

A partir de los ajustes observados en los Gráficos 4.9 a 4.14 se construye la siguiente Tabla:

Tabla 4.4 - Comparación de modelos para el ácido

-	2 $[\frac{g}{l}]$	3 $[\frac{g}{l}]$	5 $[\frac{g}{l}]$	10 $[\frac{g}{l}]$	15 $[\frac{g}{l}]$	20 $[\frac{g}{l}]$
SSE (Difusional)	0,00014	0,000094	0,00035	0,00022	0,001	0,00132
SSE (Reacción Química)	0,00411	0,00347	0,00630	0,00622	0,0113	0,0132
R² (Difusional)	0,941	0,985	0,972	0,976	0,955	0,954
R² (Reacción Química)	0,779	0,875	0,845	0,859	0,803	0,821
R (Difusional)	0,970	0,992	0,986	0,988	0,977	0,976
R (Reacción Química)	0,882	0,935	0,919	0,927	0,896	0,906

En la Tabla 4.4 se observa que los coeficientes de determinación (R^2) para el control difusional son cercanos a 1, no así para el caso del control por reacción química, esto en una regresión lineal significa que gran parte de la variabilidad se explica por este modelo. Por ejemplo, para el caso de 15 $[\frac{g}{l}]$ se obtiene un coeficiente de determinación de 0,955, lo que significa que aproximadamente un 95% de la variación de la conversión se pueden explicar por el modelo. Además, los coeficientes de correlación (R) son muy cercanos a 1, de manera que existe una clara linealidad entre el tiempo y la función de conversión propuesta por control difusional. Por otro lado, la suma de los cuadrados de los residuos (SSE) es un orden de magnitud mayor en el control por reacción química para todos los casos, por tanto, al comparar los modelos de control por reacción química y difusional, el que mejor se ajusta es este

último para todas las concentraciones de ácido utilizadas. Debido a esto, todo el análisis siguiente se realizará ocupando el modelo del núcleo sin reaccionar controlado por difusión.

De acuerdo a la Ecuación 1.16, la pendiente de los ajustes realizados corresponde al inverso del tiempo de reacción completa (τ_D), que es el parámetro utilizado para caracterizar estas cinéticas. Los valores de este parámetro para las distintas concentraciones de ácido se encuentran en la siguiente Tabla:

Tabla 4.5 - Parámetros de ajuste para el ácido

-	2 [$\frac{g}{l}$]	3 [$\frac{g}{l}$]	5 [$\frac{g}{l}$]	10 [$\frac{g}{l}$]	15 [$\frac{g}{l}$]	20 [$\frac{g}{l}$]
$\frac{1}{\tau_D} [\frac{1}{h}]$	0,00009987	0,0001468	0,0002062	0,0002732	0,0003389	0,0004801
$\tau_D [h]$	10.013	6.811	4.849	3.660	2.950	2.082
Intervalo de Confianza (95%)	11.428-8.912	7.320-6.373	5.361-4.432	3.952-3.423	3.348-2.636	2.336-1.879
$\tau_D [días]$	417	283	202	152	122	86

En la Tabla 4.5 se aprecia que el aumento de la concentración de ácido en la solución provoca que se llegue al consumo de ácido máximo en un menor tiempo, es decir, existe una relación inversa entre concentración de ácido y τ_D .

El Gráfico 4.15 muestra esta relación inversa:

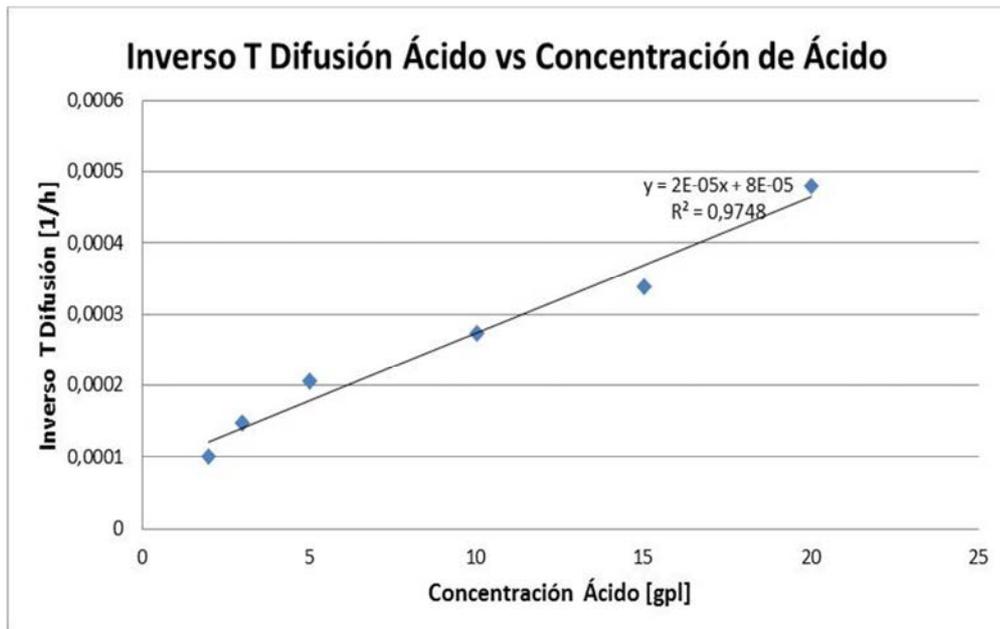


Gráfico 4.15 - Relación entre Inverso de Tiempo de Reacción Completa y Concentración de Ácido

La Ecuación 1.16 muestra que debería existir una relación lineal entre la concentración de ácido y el inverso de τ_D , lo que se observa en el Gráfico 4.15. Esto reafirma que efectivamente el control difusional del modelo del núcleo sin reaccionar corresponde al mejor modelo que caracteriza la cinética del consumo de ácido sulfúrico. Además, esto se ve respaldado por la forma en que se distribuyen los residuos, que son la diferencia entre los valores experimentales y los del ajuste, que se puede ver en el Gráfico C.1 del Anexo C, donde se observa que no existe una tendencia clara de éstos. El Gráfico C.2 del mismo Anexo muestra que los residuos siguen una Distribución Normal con media 0, lo que significa que el error entre los ajustes y los datos experimentales es completamente aleatorio, de manera que el modelo ajusta de buena forma.

4.4.2 Ajuste Cinética Disolución de Cobre

Realizando el mismo análisis para la cinética de disolución de cobre, es decir, se compara el modelo del núcleo sin reaccionar con control químico y con control difusional, para cada una de las cinéticas obtenidas a distintas concentración de ácido sulfúrico. Nuevamente las funciones de la conversión graficadas son:

Control Reacción Química: $[1 - (1 - X_A)^{\frac{1}{3}}] vs t$

Control Difusional: $[1 - 3 \cdot (1 - X_A)^{\frac{2}{3}} + 2 \cdot (1 - X_A)] vs t$

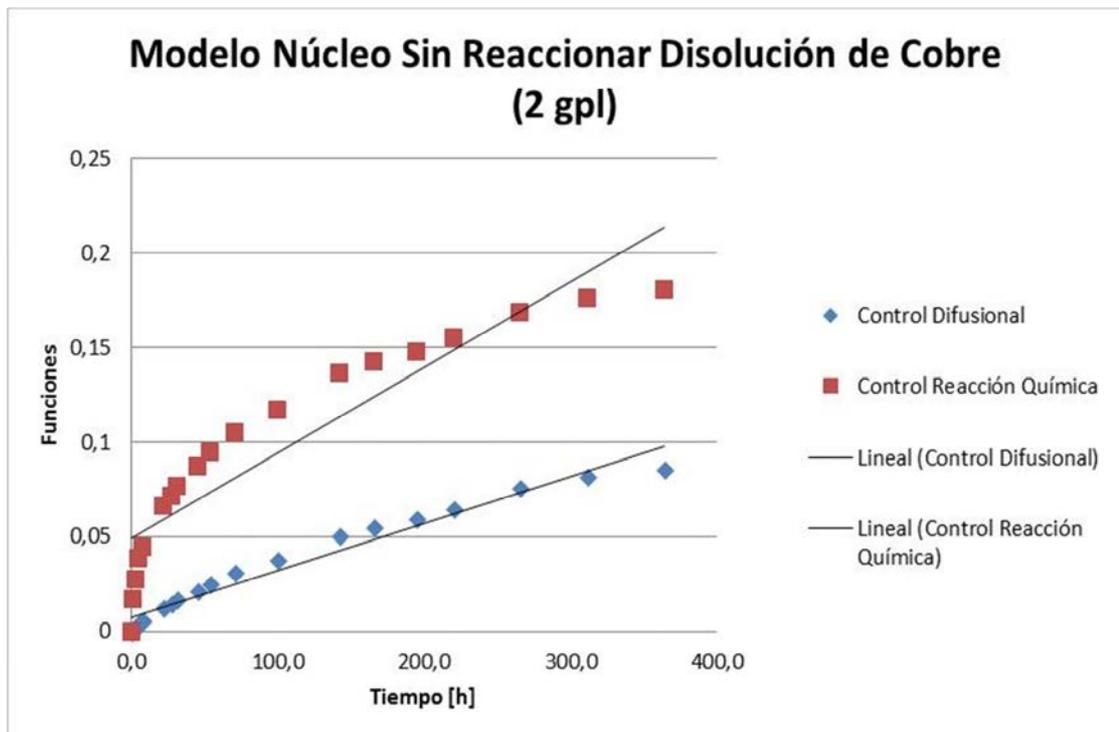


Gráfico 4.16 - Ajuste de la Cinética de Disolución de Cobre para 2 $\left[\frac{g}{l}\right]$

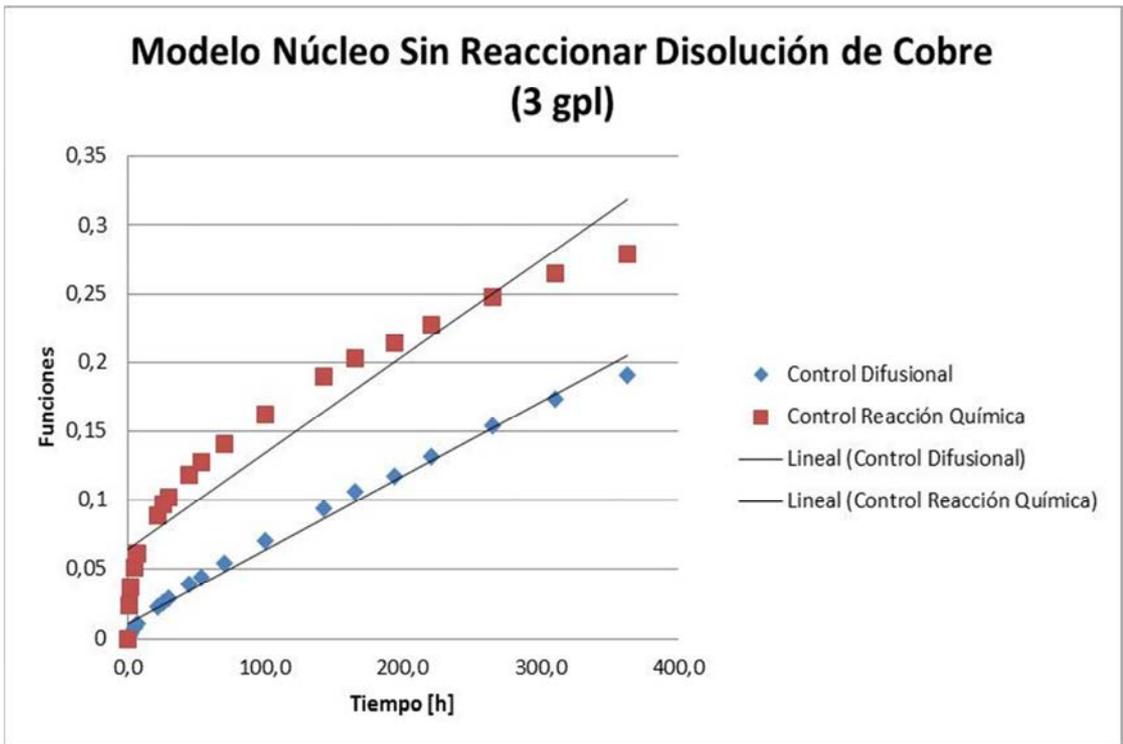


Gráfico 4.17 - Ajuste de la Cinética de Disolución de Cobre para 3 $\left[\frac{g}{l}\right]$

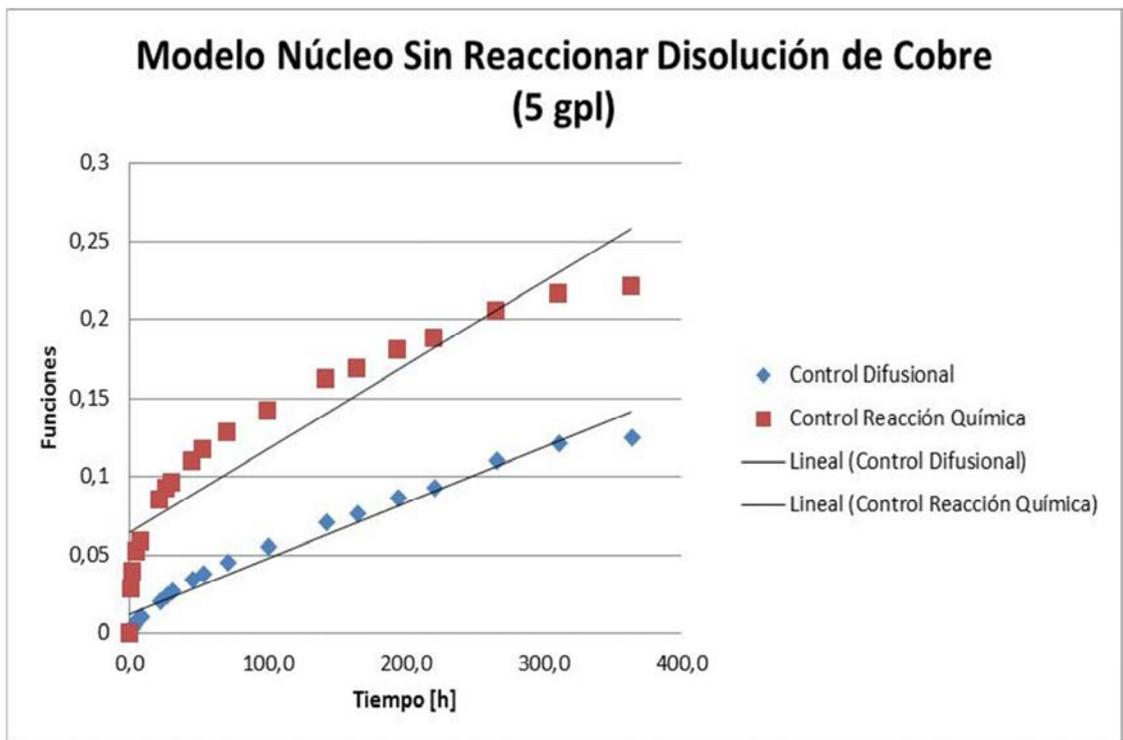


Gráfico 4.18 - Ajuste de la Cinética de Disolución de Cobre para 5 $\left[\frac{g}{l}\right]$

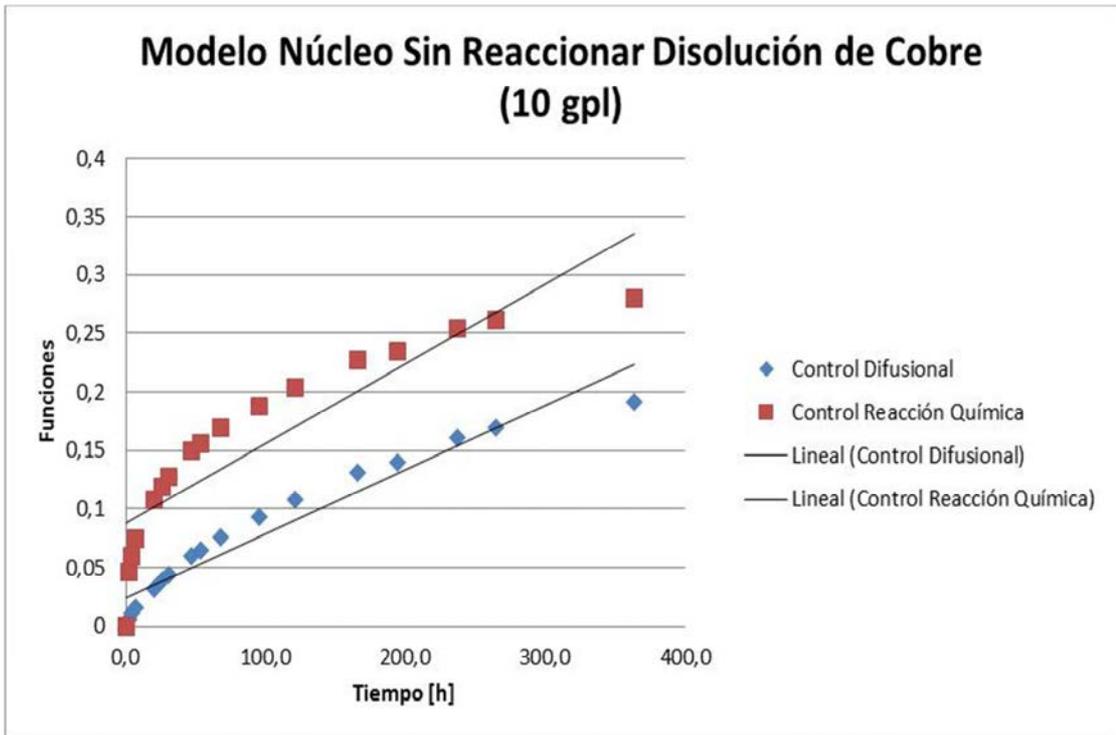


Gráfico 4.19 - Ajuste de la Cinética de Disolución de Cobre para 10 $\left[\frac{g}{l}\right]$

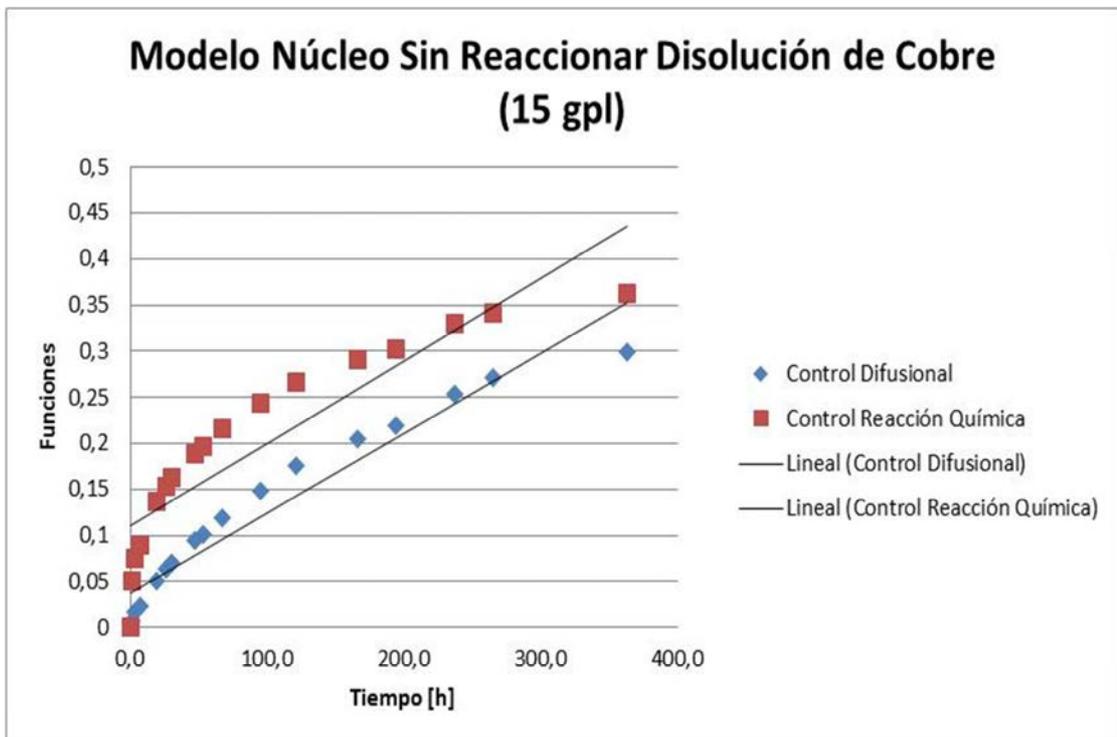


Gráfico 4.20 - Ajuste de la Cinética de Disolución de Cobre para 15 $\left[\frac{g}{l}\right]$

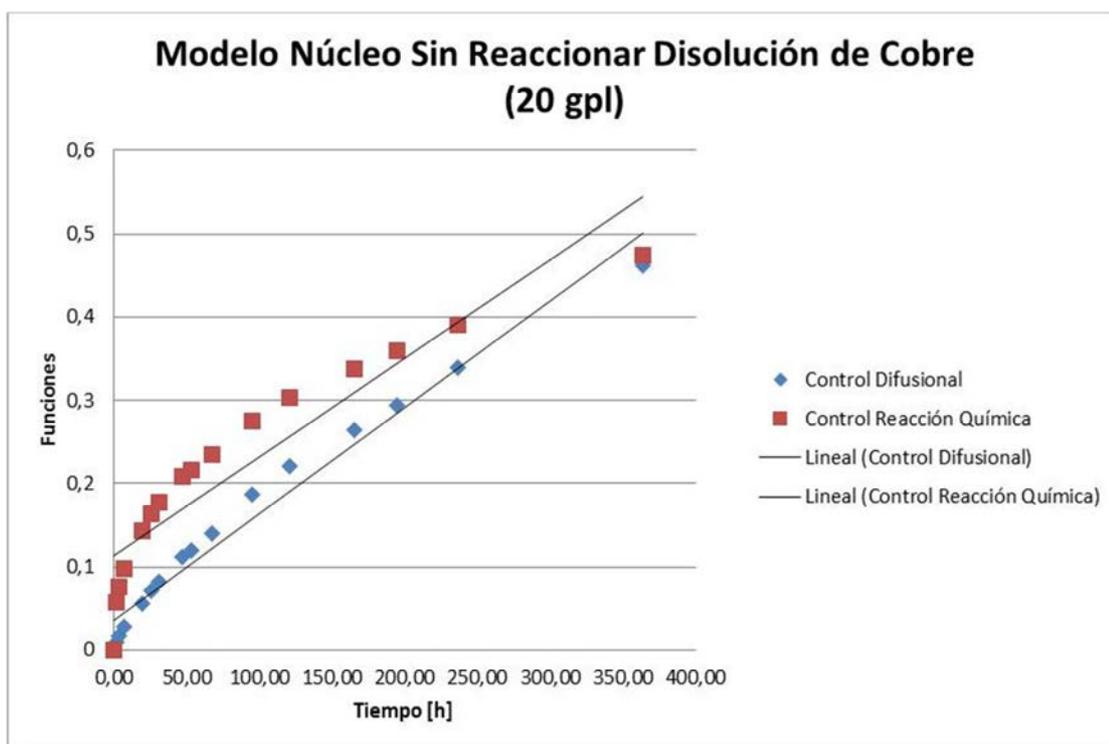


Gráfico 4.21 - Ajuste de la Cinética de Disolución de Cobre para 20 $\frac{g}{l}$

Al igual que para el caso de la cinética del consumo de ácido, a partir de los ajustes observados en los Gráficos 4.16 a 4.21, se construye la siguiente Tabla:

Tabla 4.6 - Comparación de modelos para el cobre

-	2 $\frac{g}{l}$	3 $\frac{g}{l}$	5 $\frac{g}{l}$	10 $\frac{g}{l}$	15 $\frac{g}{l}$	20 $\frac{g}{l}$
SSE (Difusional)	0,000326	0,000517	0,000599	0,00199	0,00518	0,00752
SSE (Reacción Química)	0,00873	0,0136	0,0119	0,0208	0,0355	0,0351
R² (Difusional)	0,974	0,988	0,976	0,958	0,957	0,972
R² (Reacción Química)	0,847	0,896	0,852	0,807	0,809	0,865
R (Difusional)	0,986	0,994	0,988	0,978	0,978	0,985
R (Reacción Química)	0,920	0,946	0,923	0,898	0,899	0,930

En la Tabla 4.6 se aprecia que al comparar los modelos de control por reacción química y difusional, el mejor que se ajusta es este último para todas las concentraciones de ácido utilizadas. Los resultados de los coeficientes son muy parecidos a los obtenidos para el caso del ácido. Debido a esto, todo el análisis siguiente se realizará ocupando el modelo del núcleo sin reaccionar controlado por difusión.

De acuerdo a la Ecuación 1.16, la pendiente de los ajustes realizados corresponde al inverso del tiempo de reacción completa (τ_D), que es el parámetro utilizado para caracterizar estas cinéticas. Los

valores de este parámetro para las distintas concentraciones de ácido se encuentran en la siguiente Tabla:

Tabla 4.7 - Parámetros de ajuste para el cobre

-	2 $\left[\frac{g}{l}\right]$	3 $\left[\frac{g}{l}\right]$	5 $\left[\frac{g}{l}\right]$	10 $\left[\frac{g}{l}\right]$	15 $\left[\frac{g}{l}\right]$	20 $\left[\frac{g}{l}\right]$
$\frac{1}{\tau_D} \left[\frac{1}{h}\right]$	0,0002677	0,000559	0,0003814	0,0006257	0,0009959	0,001281
$\tau_D [h]$	3.735	1.798	2.621	1.598	1.004	780
Intervalos de Confianza (95%)	4.090-3.437	1.898-1.709	2.858-2.422	1.817-1.427	1.144-895	864-711
$\tau_D [días]$	155	75	109	66,6	41,8	32,5

Se aprecia en la Tabla 4.7 que el aumento de la concentración de ácido en la solución provoca un aumento en la velocidad de disolución del cobre, excepto para el caso de 3 $\left[\frac{g}{l}\right]$ que tiene una cinética muy parecida a la de 10 $\left[\frac{g}{l}\right]$. Nuevamente graficando al inverso del tiempo de reacción completa $\left(\frac{1}{\tau_D}\right)$ en función de la concentración de ácido:

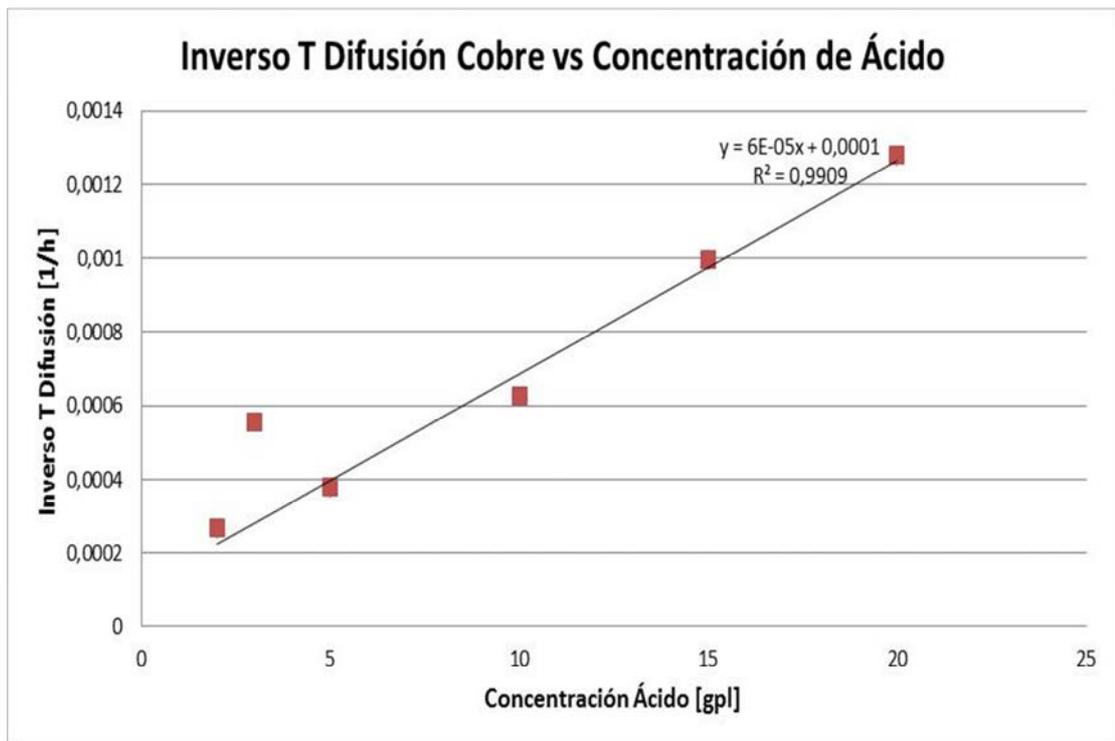


Gráfico 4.22 - Relación entre Inverso de Tiempo de Reacción Completa y Concentración de Ácido

El Gráfico 4.22 muestra que existe una relación lineal entre la concentración de ácido y el inverso de τ_D , lo que calza con el modelo del núcleo sin reaccionar con control difusional. El análisis de los residuos

es similar para el caso de ácido y esto se puede observar en los Gráficos C.3 y C.4 del Anexo C, por tanto se reafirma que el modelo es apropiado para los datos experimentales.

Se excluye de la regresión el punto de 3 $\left[\frac{g}{l}\right]$ debido a que se sale de la tendencia observada en todas las demás concentraciones de ácido. El caso particular de la cinética de para esta concentración será analizado más adelante.

4.4.3 Ajuste de un Modelo Alternativo de la Cinética Disolución de Cobre

Con el fin de probar otro modelo, se utiliza el Modelo propuesto por Wadsworth para describir la cinética de disolución de cobre. Para aplicar este modelo, se necesita asumir algunos parámetros los cuales se obtienen del mismo experimento y desde bibliografía. De acuerdo a la Ecuación 1.34 al graficar:

$$\text{Modelo: } [1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}}] \text{ vs } \ln\left(\sigma \cdot \frac{k^2}{D_{eff}} \cdot t + 1\right)$$

Se debería encontrar una línea recta [12], que tiene como pendiente:

$$\frac{1}{\sigma \cdot \frac{k}{D_{eff}} \cdot r_0}$$

Respecto al parámetro σ , este se calcula obteniendo la relación molar entre el consumo de ácido y la disolución de cobre:

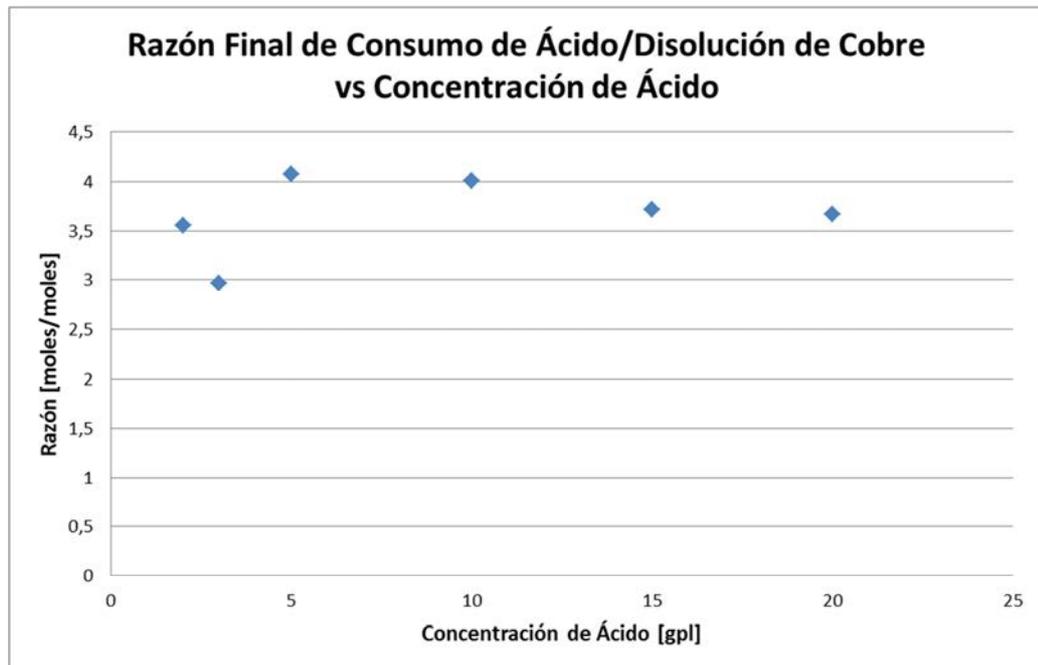


Gráfico 4.23 - Razón molar entre consumo de ácido y disolución de cobre

Los parámetros cinéticos son obtenidos de un trabajo anterior [20], los cuales fueron calculados a través del modelo del núcleo sin reaccionar para datos experimentales:

$$k = 1,45 \cdot 10^{-6} \pm 9,37 \cdot 10^{-7} \left[\frac{m}{s} \right] \quad D_{eff} = 2,24 \cdot 10^{-9} \pm 1,7 \cdot 10^{-10} \left[\frac{m^2}{s} \right]$$

Con los datos experimentales, se grafica la curva propuesta por el modelo, obteniéndose lo siguiente:

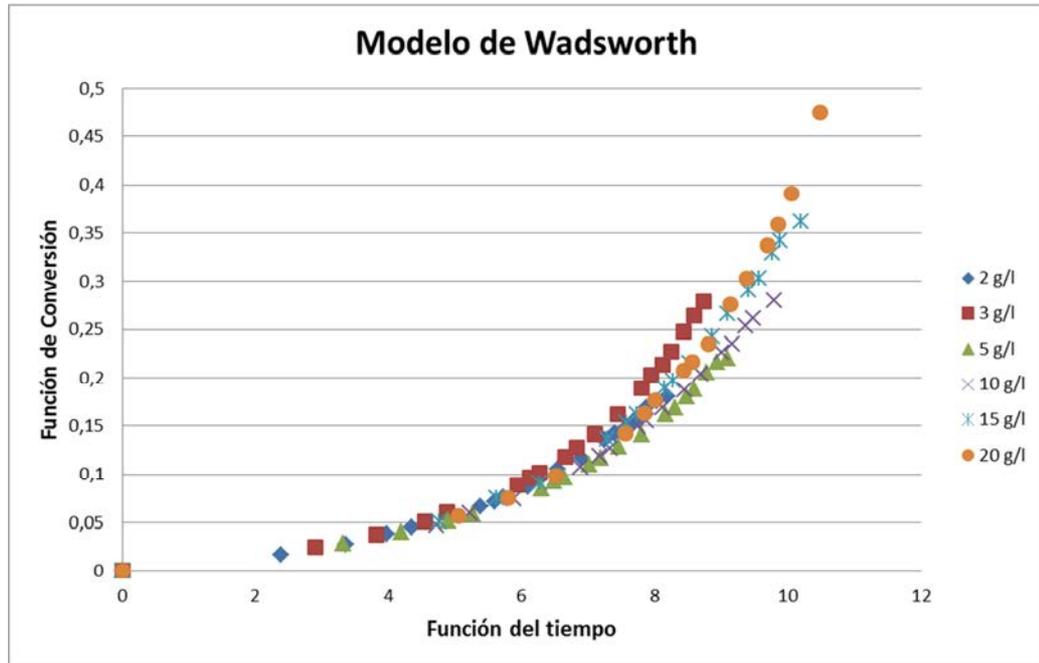


Gráfico 4.24- Ajuste del Modelo de Wadsworth a los datos experimentales

En el Gráfico 4.31 se observa que no se logran obtener líneas rectas, que es lo que se hubiese obtenido si los datos se hubiesen ajustado de buena forma al modelo y a los parámetros utilizados, por lo que este modelo no es el adecuado para describir la cinética de la disolución de cobre.

Esto vuelve a ratificar que la reacción química superficial como etapa controlante, que es lo que propone Wadsworth a través de su modelo, no es el mecanismo adecuado para explicar el comportamiento de la disolución de cobre.

4.4.4 Evidencia Experimental del Modelo

El modelo del núcleo sin reaccionar con control difusional es el que mejor se ajusta para los datos experimentales del ácido y del cobre, según el análisis matemático de las secciones 4.4.1, 4.4.2 y 4.4.3, donde se compararon distintos modelos. Pero esto debe ser comprobado con evidencia física.

Por esta razón, se analizaron las partículas de mineral al final del experimento para la prueba de 2 $\frac{g}{l}$. A estas partículas se les practicó un corte transversal, con el fin de poder observar en el interior de éstas. Así, se obtienen los siguientes resultados:

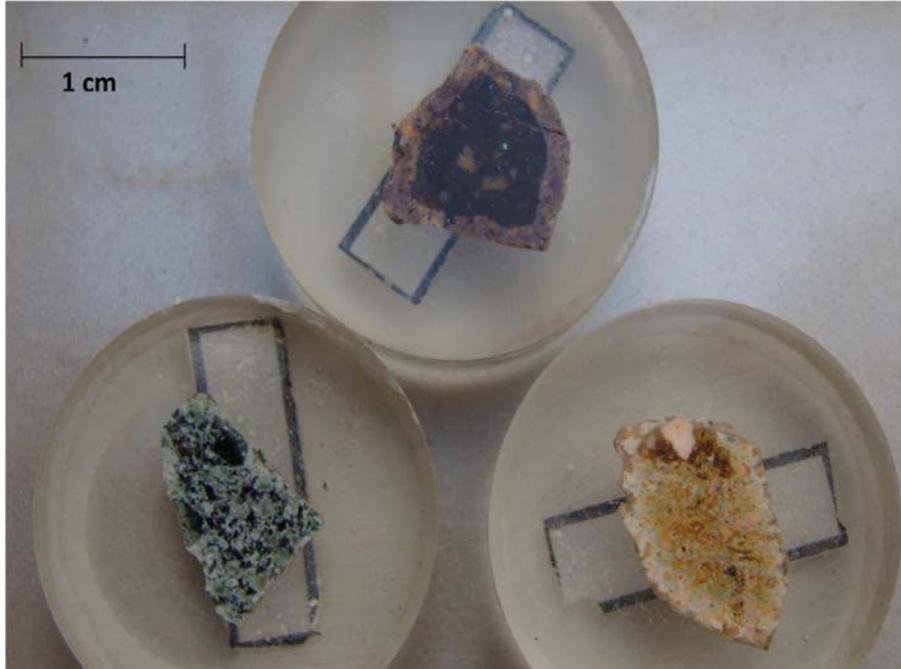


Imagen 4.2 - Corte transversal de partículas lixiviadas al final de la prueba de 2 g/l. Aumento 15X con Cámara Sony Cyber-shot DSC H50 9.1 MP. Autor: Diego Guiachetti Torres, Memorista

En la Imagen 4.2 se observan 3 partículas lixiviadas elegidas al azar. Se puede apreciar claramente que existe un contorno más claro, que corresponde a la zona lixiviada y un núcleo más oscuro, que corresponde a la zona no lixiviada. Por tanto, se confirma que existen dos zonas separadas por una superficie de reacción que se mueve hacia el interior del sólido, la cual marca el avance del proceso. Esto último es clara evidencia de que el modelo del núcleo sin reaccionar con control difusional corresponde al mecanismo que mejor explica lo ocurrido en las pruebas experimentales.

Además, a estas partículas se le practicó un análisis microscópico con el fin de identificar los minerales que de cobre que se encuentran en la zona lixiviada y en la zona no lixiviada. Esto se puede apreciar en las Imágenes 4.3 y 4.4, donde en la primera se observa que la cuprita está prácticamente intacta, mientras que en la segunda se muestra que ésta ha sido lixiviada, quedando solo restos. Esto se debe a que la Imagen 4.3 corresponde a una microscopía de la zona no lixiviada o núcleo, por ende, el ácido no ha llegado a reaccionar con ningún mineral, incluidos los con cobre y de la ganga. Por otro lado, la Imagen 4.4 corresponde a una microscopía de la zona lixiviada o ceniza, que sí ha sido atacada por el ácido.

En cuanto a la calcopirita, se aprecia en la Imagen 4.4 que ésta no ha sido atacada por el ácido, pese a estar en la zona lixiviada. Esto se debe a que la calcopirita no es un mineral lixiviable con ácido sulfúrico, como se mostró en la Tabla 1.4.

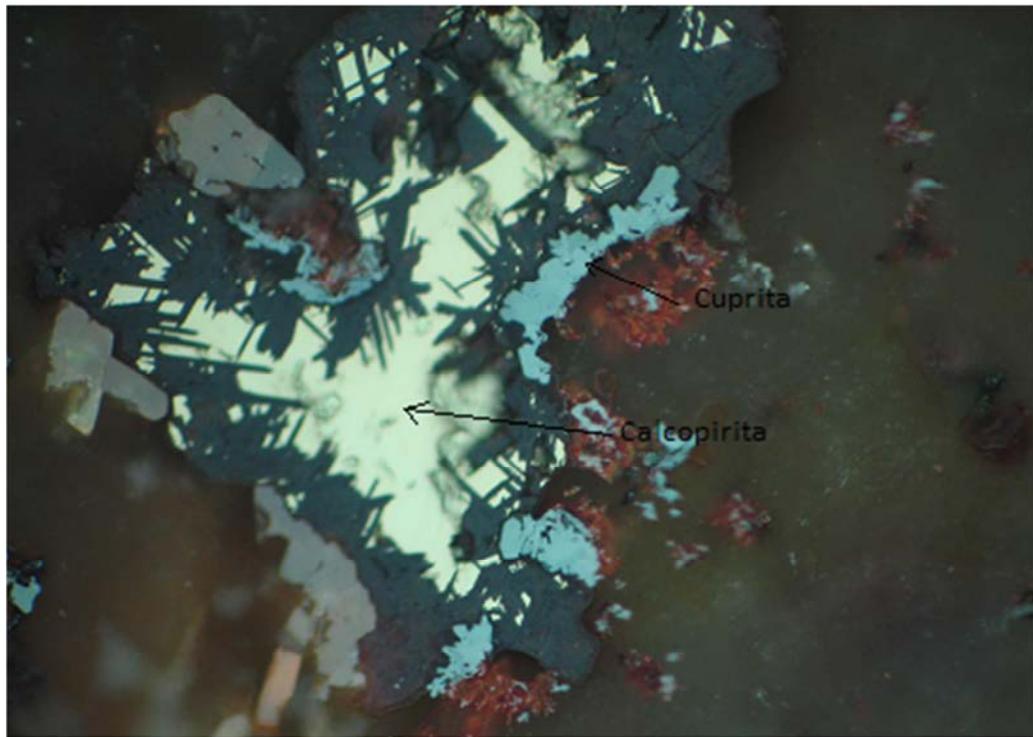


Imagen 4.3 - Partícula interna: Calcopirita, cuprita y ganga. Aumento 500X con Microscopio Carl Zeiss, Modelo Axio A1M. Foto con Cámara Canon Power- Shot G6 7.1 MP. Autora: María Flor Aguilera, Ingeniero Mineralogista, CIMM TyS

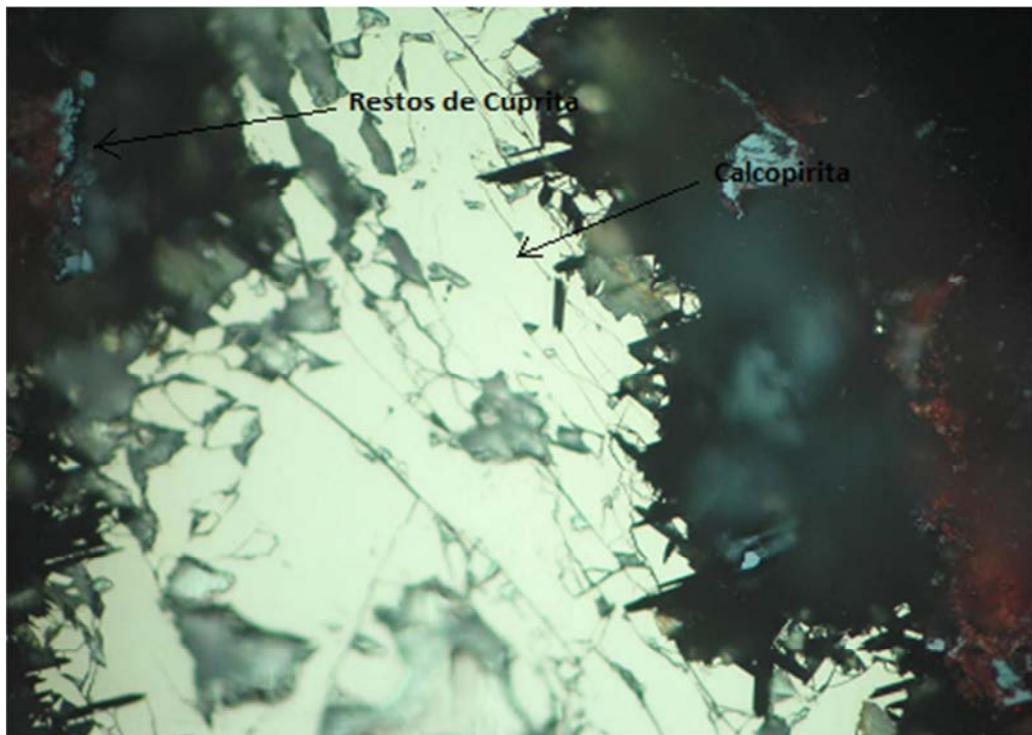


Imagen 4.4 - Partícula externa: Calcopirita, restos de cuprita y ganga. Aumento 500X con Microscopio Carl Zeiss, Modelo Axio A1M. Foto con Cámara Canon Power-Shot G6 7.1 MP. Autora: María Flor Aguilera, Ingeniero Mineralogista, CIMM TyS

De esta forma, las Imágenes 4.3 y 4.4 refuerzan los resultados obtenidos a través del ajuste de parámetros. La disolución de cobre se produce en las zonas que han sido atacadas por el ácido, es decir, el avance de éste marca la evolución de la reacción. Esta evidencia física demuestra que el avance del ácido sulfúrico a través de la capa de ceniza, es decir, la difusión de los protones, corresponde a la etapa limitante para el consumo de ácido y para la disolución de cobre.

4.4.5 Ajuste Cinética Disolución de Fierro

Nuevamente utilizando el modelo del Núcleo sin Reaccionar para el fierro:

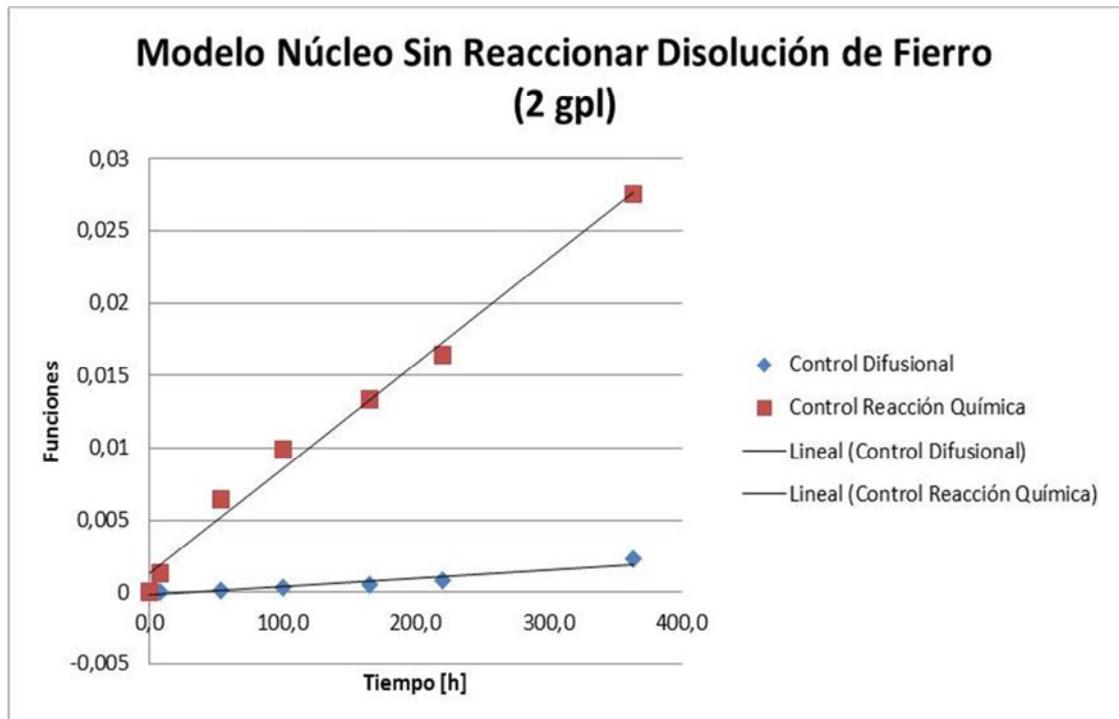


Gráfico 4.25 - Ajuste de la Cinética de Disolución de Fierro para 2 $\left[\frac{g}{l}\right]$

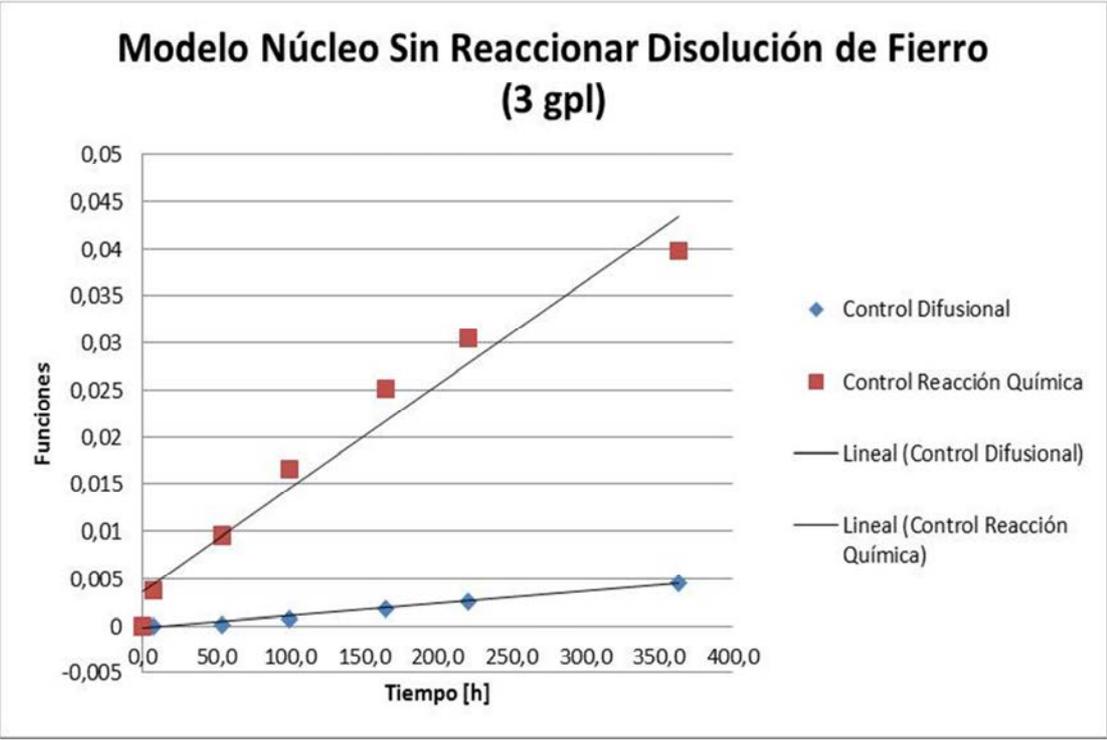


Gráfico 4.26 - Ajuste de la Cinética de Disolución de Hierro para 3 $[\frac{g}{l}]$

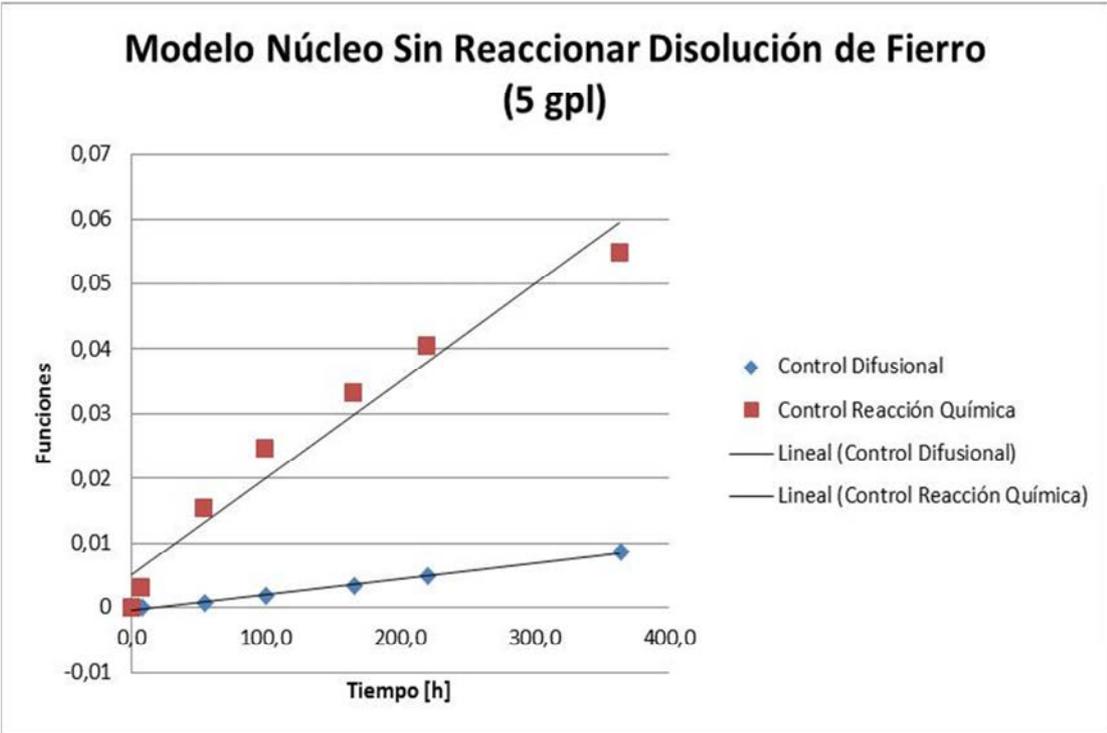


Gráfico 4.27 - Ajuste de la Cinética de Disolución de Hierro para 5 $[\frac{g}{l}]$

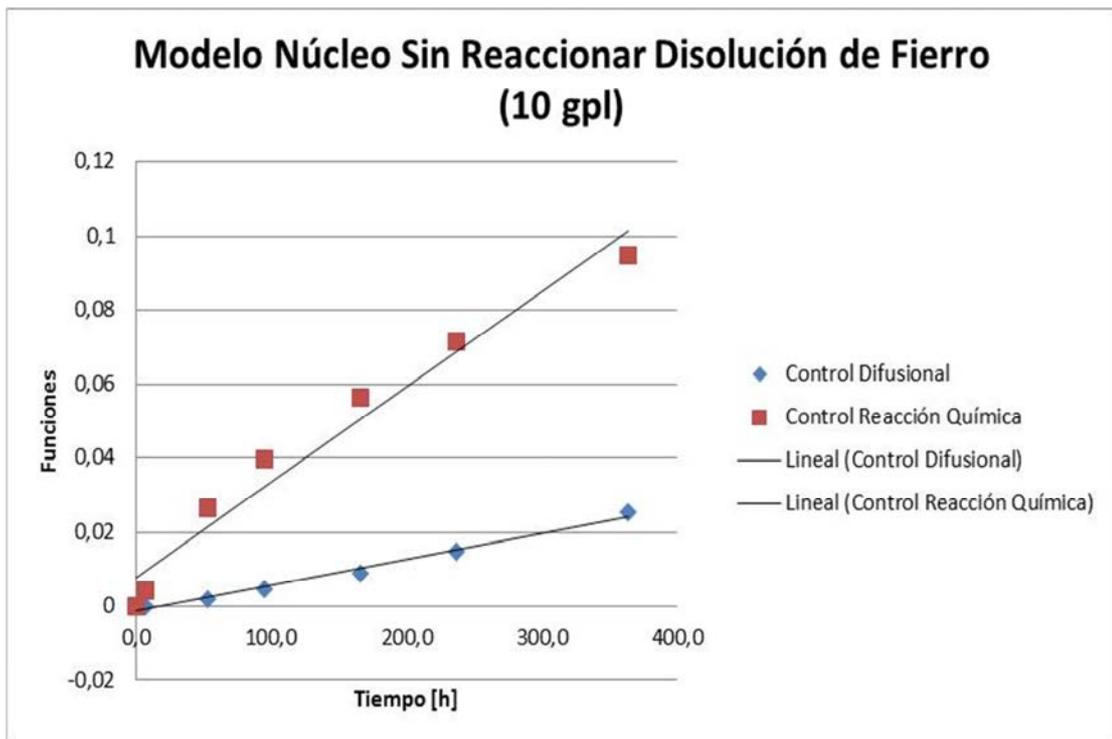


Gráfico 4.28 - Ajuste de la Cinética de Disolución de Hierro para 10 $\frac{g}{l}$

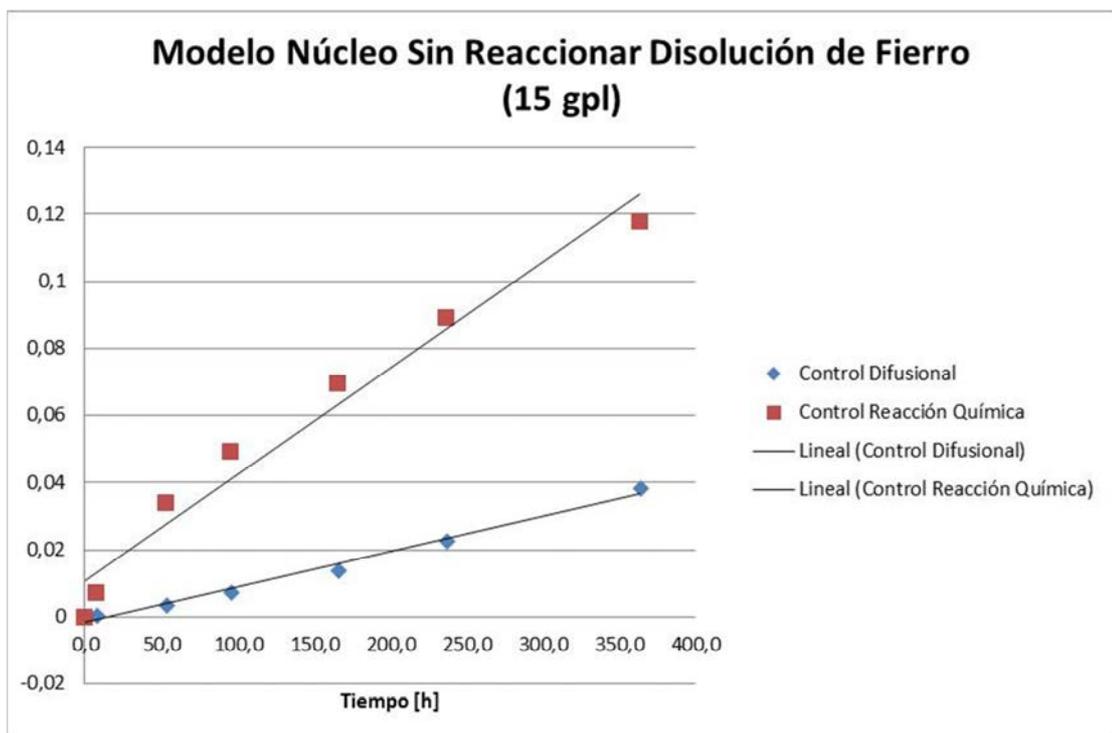


Gráfico 4.29- Ajuste de la Cinética de Disolución de Hierro para 15 $\frac{g}{l}$

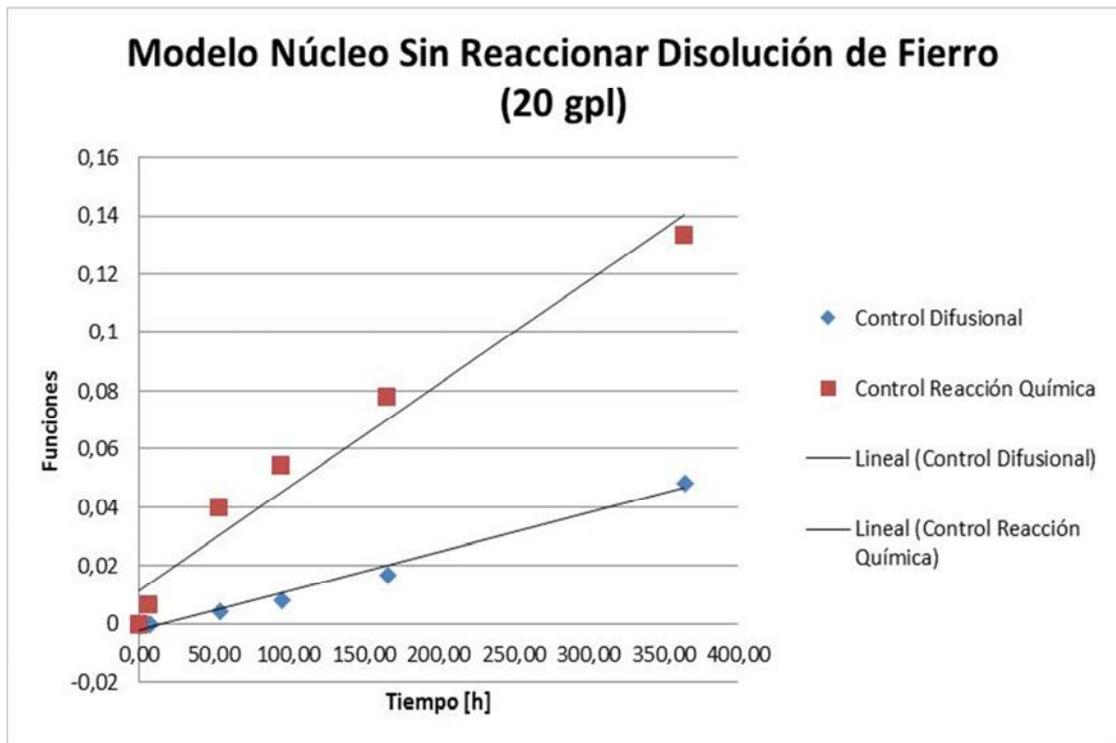


Gráfico 4.30 - Ajuste de la Cinética de Disolución de Hierro para 20 $\left[\frac{g}{l}\right]$

Al igual que para el caso de la cinética de disolución del cobre, a partir de los ajustes observados en los Gráficos 4.25 a 4.30, se construye la siguiente Tabla:

Tabla 4.8 - Comparación de modelos para el hierro

-	2 $\left[\frac{g}{l}\right]$	3 $\left[\frac{g}{l}\right]$	5 $\left[\frac{g}{l}\right]$	10 $\left[\frac{g}{l}\right]$	15 $\left[\frac{g}{l}\right]$	20 $\left[\frac{g}{l}\right]$
SSE (Difusional)	0,0000004	0,0000002	0,0000005	0,0000063	0,000013	0,000023
SSE (Reacción Química)	0,0000067	0,00005	0,00010	0,00025	0,00038	0,00046
R² (Difusional)	0,915	0,9914	0,988	0,989	0,986	0,988
R² (Reacción Química)	0,988	0,961	0,956	0,965	0,965	0,962
R (Difusional)	0,956	0,996	0,993	0,994	0,993	0,985
R (Reacción Química)	0,993	0,980	0,977	0,982	0,982	0,981

En la Tabla 4.8 se observa que para 2 $\left[\frac{g}{l}\right]$ el mecanismo controlante es la reacción química. Mientras que para los casos de 3 $\left[\frac{g}{l}\right]$ a 20 $\left[\frac{g}{l}\right]$, pese a que el control por reacción química tiene un buen ajuste, el control difusional es el mecanismo que mejor representa la disolución de hierro. Además, se observa que los coeficientes de determinación (R^2) son cercanos a 1, lo que significa que gran parte de la variabilidad se explica nuevamente por el modelo de difusión.

Para las concentraciones en las cuales controla la difusión, se construye la siguiente Tabla:

Tabla 4.9 - Parámetros de ajuste para el fierro

-	3 $[\frac{g}{l}]$	5 $[\frac{g}{l}]$	10 $[\frac{g}{l}]$	15 $[\frac{g}{l}]$	20 $[\frac{g}{l}]$
$\frac{1}{\tau_D} [\frac{1}{h}]$	0,0000131	0,0000240	0,0000694	0,000105	0,0001347
$\tau_D [h]$	76.335	41.667	14.409	9.523	7.423
Intervalo de Confianza (95%)	87.260-67.750	46.663-37.622	16.515-12.781	10.833-8.481	8.857-6.394
$\tau_D [días]$	3.180	1.736	600	396	309

Nuevamente graficando al inverso del tiempo de reacción completa ($\frac{1}{\tau_D}$) del Gráfico 4.9 en función de la concentración de ácido:

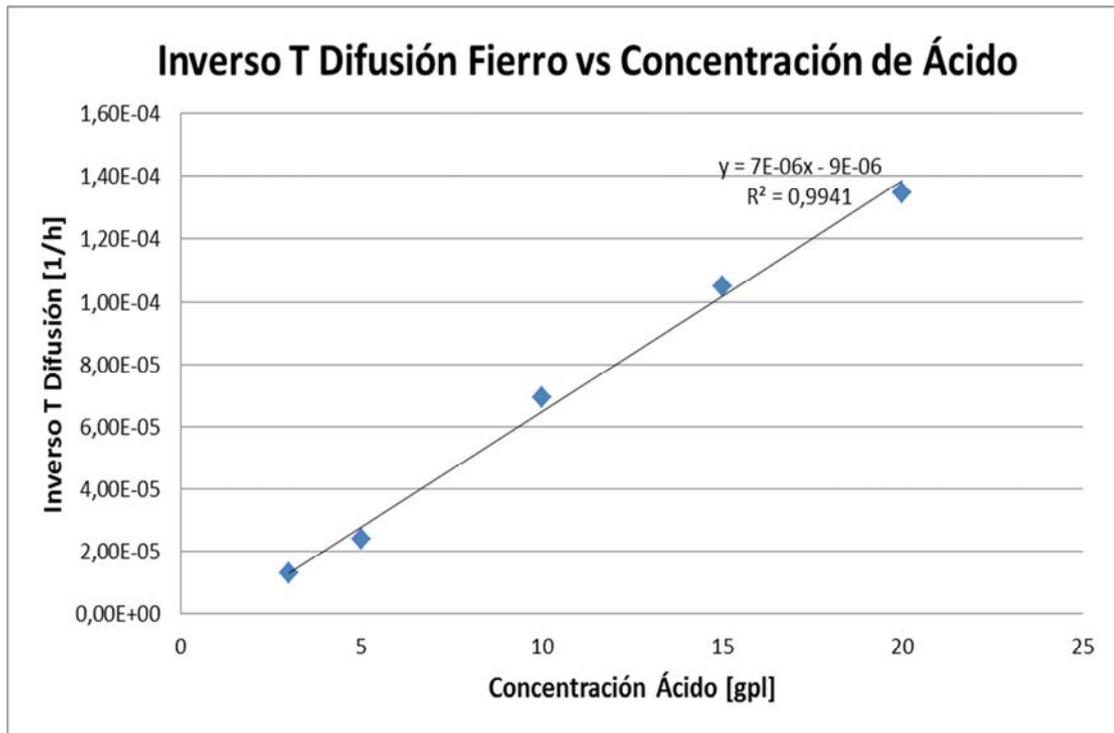


Gráfico 4.31 - Relación entre Inverso de Tiempo de Reacción Completa y Concentración de Ácido

El Gráfico 4.31 muestra que existe una relación lineal entre la concentración de ácido y el inverso de τ_D , lo que calza con el modelo del núcleo sin reaccionar con control difusional. Se excluye el punto de 2 $[\frac{g}{l}]$, ya que para esa concentración la cinética está controlada por la reacción química superficial. Al igual que para las dos cinéticas anteriores, al observar los Gráficos C.5 y C.6 del Anexo C, se reafirma que el modelo es el adecuado, ya que los residuos se distribuyen según una función normal con media 0.

4.4.6 Actividad de Protones en Soluciones Diluidas de Ácido Sulfúrico

Según algunos autores, la actividad de H^+ , en vez de la concentración de ácido, es el parámetro más apropiado para caracterizar la velocidad de disolución de cobre y hierro [17] [18]. Con el propósito de encontrar una relación entre la actividad de H^+ y las velocidades antes mencionadas, para realizar una mejor análisis de los datos obtenidos, se calcula la actividad de H^+ en función de la concentración de ácido sulfúrico [19], cuya metodología de cálculo se encuentra en el Anexo B. Así se obtiene el siguiente Gráfico:

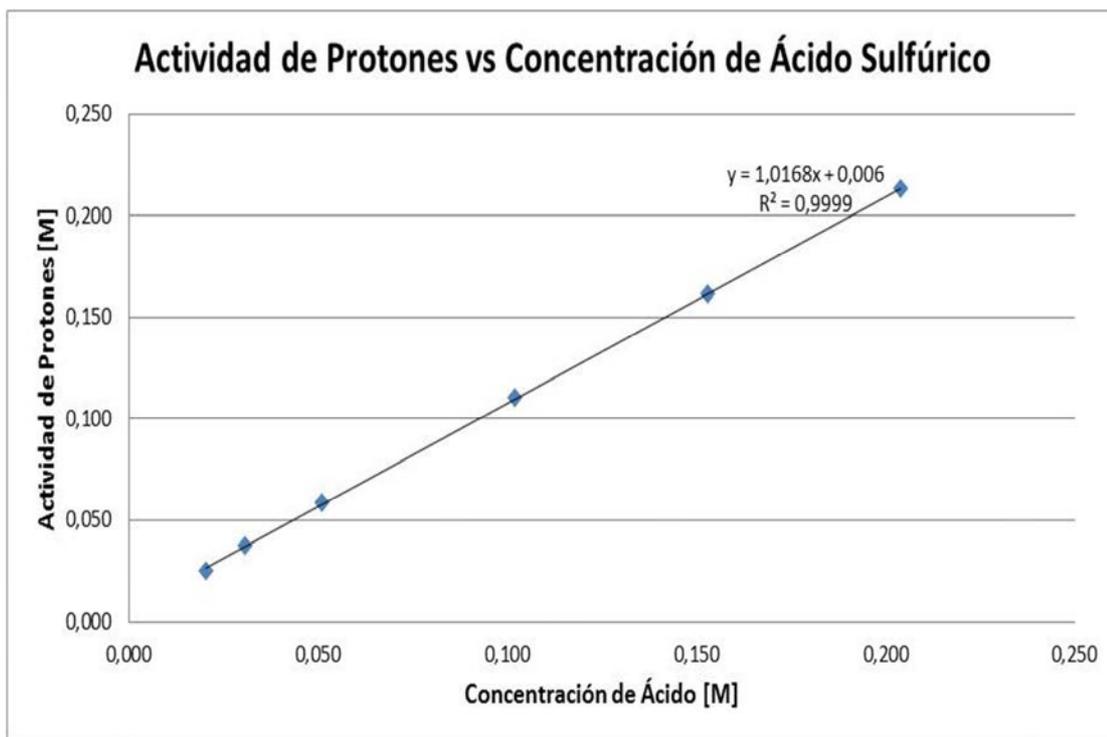


Gráfico 4.32 - Actividad vs Concentración de Ácido Sulfúrico

En el Gráfico 4.32 se observa una relación lineal entre concentración de ácido sulfúrico y actividad de H^+ . Esta relación tiene la forma de una recta que pasa por el origen y que tiene pendiente cercana a 1. De manera que para el rango de concentraciones utilizado, el análisis de la velocidad de disolución respecto a la concentración de ácido es equivalente a que si se hubiese hecho con la actividad de H^+ , entendida esta última como la concentración efectiva de la especie.

5 Discusión

Este trabajo presenta un estudio cinético de los principales procesos involucrados en la lixiviación de minerales oxidados de cobre: la disolución de cobre y el consumo de ácido sulfúrico. Estos procesos corresponden a los dos criterios indispensables que pueden decidir la viabilidad económica de un proyecto minero que contemple a la hidrometalurgia como vía principal. Ambos criterios tienen relación con el costo/beneficio de una empresa minera, de manera que es de suma importancia entender y estudiar previamente el comportamiento de ambos procesos.

En la actualidad, la carencia de una herramienta adecuada que tome en cuenta la fenomenología de la extracción de cobre y del consumo de ácido para minerales oxidados de cobre hace pensar que el proceso de lixiviación en pilas no es eficiente, por ejemplo, el manejo de la dosificación de ácido mantiene una gran distancia entre el óptimo y el que se consume en la práctica. De manera que se necesita un estudio que determine las condiciones óptimas de operación para la mineralogía específica que se encuentre en el yacimiento en cuestión. De esta forma, un estudio basado en la química mineralógica, como el que se plantea en este trabajo, podría ayudar a mitigar una serie de problemas operacionales, tales como el aumento de la carga iónica en las soluciones, además de optimizar el consumo de ácido sulfúrico, que corresponde a un gasto importante en estas plantas, y aumentar la recuperación de cobre.

Por lo que en este trabajo se pretende dar un enfoque sobre bases conceptuales teóricas que permitan comprender a fondo la influencia de la concentración de ácido sobre la cinética de lixiviación del cobre y cinética de consumo de ácido sulfúrico.

La metodología experimental utilizada en esta memoria corresponde a las típicas pruebas realizadas a nivel laboratorio que permiten evaluar de forma rápida, confiable y de bajo costo los dos criterios antes mencionados. Cabe destacar que los resultados obtenidos solo son válidos para la mineralogía y granulometría utilizada para las pruebas, cualquier otro mineral o tamaño de partícula deberá ser estudiado y analizado de forma independiente.

En cuando al análisis cinético realizado para los resultados experimentales, se puede decir que en general, la investigación y modelación de los procesos de lixiviación tiene dificultades las cuales son típicas para la mayoría de los sistemas de reacción multifase. El número de fenómenos químicos y físicos que participan es bastante grande y solo el más relevante de ellos puede ser incluido en el modelo. Más aun, los modelos de este fenómeno incluyen muchas simplificaciones y supuestos, de manera de obtener expresiones matemáticas simples y fáciles de manejar

El modelo fenomenológico utilizado para el análisis de las cinéticas obtenidas en este trabajo, el Modelo del Núcleo sin Reaccionar, corresponde al más utilizado para describir reacciones heterogéneas, en este caso, para una reacción sólido – líquido [10]. Este modelo asume que existen distintas etapas que participan en las cinéticas heterogéneas, siendo las más importantes para el caso de la lixiviación, la reacción química superficial y la difusión de protones.

A través del ajuste de parámetros realizado con las expresiones de las etapas controlantes del Modelo del Núcleo sin Reaccionar, se busca encontrar los mecanismos cinéticos que determinan la disolución de cobre y del consumo de ácido sulfúrico.

5.1 Resultados Experimentales

De acuerdo al Análisis Mineralógico de la Tabla 4.1, la mayor cantidad de cobre (85%) se encuentra como cuprita (Cu_2O), de manera que este mineral oxidado va a determinar la cinética de disolución de este metal. A diferencia de la mayoría de los minerales oxidados, la lixiviación de cuprita es difícil de interpretar, ya que además de necesitar un agente lixivante como es el ácido sulfúrico, también se necesita de un agente oxidante como es el sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$) [18].

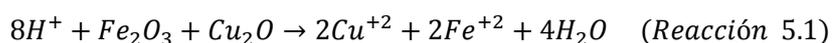
Según algunos autores [18], la disolución de cuprita tiene dos etapas. La primera, es consecuencia del ataque ácido, como se muestra en la Reacción 1.10, donde la mitad del cobre presente en la cuprita quedaría en solución. Durante esta etapa se formaría una capa de cobre metálico, que sería la responsable de bloquear una futura disolución de cobre desde el mineral no reaccionado [18]. Por otro lado, la segunda etapa de disolución sería activada por la presencia de un oxidante, como se muestra en la reacción 1.11, el cual se encargaría de disolver esta capa de cobre metálico, permitiendo nuevamente que el ácido pueda alcanzar el resto de la cuprita sin reaccionar.

Por otro lado, de acuerdo a trabajos anteriores, se espera que exista una concentración cercana a 5 $[\frac{g}{l}]$ sobre la cual la velocidad de lixiviación de cobre es independiente de la concentración de ácido [21]. Esto permitiría minimizar el consumo de ácido logrando recuperaciones de cobre máximas.

De acuerdo al Gráfico 4.3 y excluyendo la prueba para 3 $[\frac{g}{l}]$, la velocidad de disolución de cobre aumenta a medida que la concentración de ácido es mayor, incluso sobre concentraciones superiores a 5 $[\frac{g}{l}]$, lo que se contrapone a lo esperado. De manera que la explicación más aceptable para este comportamiento es la intervención de otro agente, que para este caso sería el hierro en solución.

En el Gráfico 4.7, se observa que a medida que se aumenta la concentración de ácido, la disolución de hierro es más rápida. Como la disolución ácida de hierro desde la hematita (Fe_2O_3) y limonita ($FeO(OH) \cdot n(H_2O)$) produce Fe^{+3} , y de acuerdo a los valores de potencial presentados en el Gráfico 4.8, el estado más probable del hierro es como Fe^{+2} , por lo que se deduce que una gran parte del hierro se redujo producto de reacciones de oxidación con la ganga y eventualmente con el cobre metálico formado en la primera etapa de disolución de la cuprita. De manera que un aumento en la disolución de Fe^{+3} gatillaría un aumento en la disolución de la capa de cobre metálico, permitiendo a su vez que una mayor superficie de cuprita quede expuesta al ataque ácido, lo que explicaría el aumento de la velocidad de disolución de cobre respecto a la concentración de ácido sobre los 5 $[\frac{g}{l}]$.

De esta forma, la reacción global del proceso de lixiviación sería:



En la Reacción 5.1 no aparece explícitamente el Fe^{+3} , debido a que esta especie es utilizada como oxidante de forma instantánea una vez que ha sido lixiviada desde la hematita y limonita, produciendo Fe^{+2} .

La existencia de distintas etapas en las cinéticas de disolución de cobre desde minerales oxidados ha sido comprobada [22], y se ha reconocido que la ganga juega un rol importante al recubrir las especies con cobre. Esto provoca que la superficie de reacción esté cada vez más alejada de la superficie exterior de la partícula mientras se completa la reacción, por lo que el ácido toma más tiempo en desplazarse a través del interior del mineral, provocando una disminución de la velocidad de disolución de cobre. Para el caso particular de la cuprita, este comportamiento recién expuesto se ve incrementado ya que la reacción inicial de la cuprita con el ácido sulfúrico forma una capa de cobre, haciendo aún más lenta la velocidad de disolución en el tiempo. A esto se le suma, que la velocidad de la segunda etapa de la disolución de cobre, donde interviene el agente oxidante eliminando la capa de cobre metálico, se ha encontrado que es más lenta que la primera [18]. De esta forma, las tres razones antes expuestas explicarían la rápida disminución de velocidad de disolución de cobre observada en el Gráfico 4.4.

En cuanto al comportamiento inesperado de la cinética de disolución de cobre para la concentración de 3 $\left[\frac{g}{l}\right]$, esta podría explicarse por interacciones entre los productos de las reacciones del ácido sulfúrico con la ganga y la disolución de cobre. Según algunos estudios [16] [23], la disolución de la ganga por el ataque ácido conduciría al agrietamiento de las partículas de mineral que envuelven a los minerales de cobre, exponiendo nueva superficie, la cual sería atacada por el ácido sulfúrico, produciéndose un efecto positivo en la disolución de cobre. Pero por otro lado, el efecto de la disolución de la ganga podría afectar negativamente la disolución de cobre, generando productos precipitados como el yeso, que bloquearían el acceso del ácido hacia la superficie de los minerales oxidados de cobre. De todas maneras, no existe evidencia concluyente para decir cuál de los dos efectos prevaleció en las pruebas experimentales, pero es un hecho que existieron tales interacciones.

Respecto a la cinética de consumo de ácido sulfúrico, se observa que mientras más concentrada es la solución, más acelerado es el consumo de ácido. Esto último calza con lo expuesto en la sección 1.3.2., donde se menciona que la mayoría de los minerales que forman parte de la ganga aumentan su velocidad de disolución al disminuir el pH [4].

En ninguna de las pruebas se llega al consumo de ácido máximo, lo que se podría explicar por el hecho de que muchas de las especies reactivas de la ganga no se encuentran lo suficientemente expuestas para ser atacadas por el ácido. Esto se debe principalmente por el tamaño de partículas que se utiliza en las pruebas, que es de 1,1 [cm] de diámetro en promedio, lo que está muy por encima del diámetro de liberación⁵ de la mayoría de las especies mineralógicas presentes en el mineral. Cabe recordar que para obtener el consumo de ácido máximo, el mineral se pulveriza bajo un tamaño de 0,01

⁵ El diámetro de liberación corresponde al tamaño que hay que moler para que un mineral se “libere” de la matriz de la roca. Este tamaño puede variar entre 0,01 y 0,001 [cm].

[cm], por lo que la mayoría de las especies se encuentran liberadas, quedando expuestas al ataque del ácido sulfúrico. Esto se debe al hecho de que la penetración del ácido al interior de grandes partículas de mineral necesita más tiempo que para las pequeñas [11], por ende, el tiempo que duraron las pruebas no fue el suficiente para llegar a completar la reacción.

Por último, en el Gráfico 4.7 se aprecia que la velocidad de disolución de hierro aumenta a medida que la concentración de ácido es mayor, lo que calza con lo propuesto en trabajos anteriores [17]. Para el rango de concentraciones utilizado no se logran altas recuperaciones de hierro, esto se debe principalmente a que los óxidos de hierro son considerados especies de ganga moderadamente reactivas [4]. De esta forma, la cinética de lixiviación del hierro demuestra que la disolución de las especies de la ganga, como lo es la hematita, aumenta a mayores concentraciones de ácido.

5.2 Ajuste de Parámetros

El ajuste de parámetros en esta memoria se utiliza para encontrar el mejor modelo que represente los datos experimentales obtenidos. Así, el modelo que mejor se ajusta es aceptado como la ecuación que describe la cinética experimental del proceso.

Para la cinética del consumo de ácido, disolución de cobre y disolución de hierro, la etapa controlante de acuerdo al modelo del núcleo sin reaccionar corresponde a la difusión de protones. Esto quiere decir que la reacción química superficial en comparación con el proceso físico de difusión es mucho más rápida.

Trabajos anteriores [20] llegaron a resultados similares para el caso de la disolución de cobre, concluyéndose que la difusión de los protones a través de la porosidad del mineral corresponde al mecanismo que explica el comportamiento de la cinética. Esta razón explica en parte que la lixiviación de minerales de cobre oxidados sea más rápida que la de otros minerales, donde la reacción química pasa a ser una etapa controlante, además de la misma difusión como es el caso de los minerales mixtos (mezcla de óxidos y sulfuros de cobre) [20].

Esto se ve respaldado aún más, ya que al probar el modelo cinético propuesto por Wadsworth, no se observa un buen ajuste de los datos experimentales. Esto se debe principalmente a que este modelo supone que la reacción química superficial es la etapa controlante y que el ácido penetra rápidamente por el mineral a través de canales microscópicos.

Los valores de los tiempos máximos de reacción (τ_D) con sus respectivos intervalos de confianza para el caso del ácido y del cobre, que se pueden observar en las Tablas 4.5 y 4.7 respectivamente, fueron bastante más elevados en comparación con los encontrados en otro trabajo [21], donde se utilizaron las mismas condiciones para el experimento, es decir, misma granulometría, volumen de solución, masa de mineral, etc. La diferencia entre este trabajo y el anterior radica principalmente en la mineralogía de las especies con cobre y de la ganga. El mineral utilizado tenía un menor consumo de ácido máximo en comparación con el utilizado en este trabajo, lo que significa una menor proporción de especies reactivas

de la ganga, y los minerales oxidados de cobre que se encontraban en mayor proporción eran crisocola y malaquita. Estos dos últimos hechos explican las cinéticas más rápidas obtenidas, ya que al haber menos especies reactivas de la ganga, el ácido se consume menos en su camino hacia el interior de la partícula, lográndose una reacción completa en menos tiempo. En cuanto a la cinética de disolución del cobre, la malaquita y la crisocola, a diferencia de la cuprita, no necesitan de un oxidante para su lixiviación completa, lo que explicaría el menor tiempo para lograr una lixiviación total observado en el trabajo anterior. Además, como se mencionó anteriormente, en la lixiviación de la cuprita se forma una capa de cobre metálico, que bloquea la interacción con el ácido, aumentando el τ_D . De esta forma, se demuestra que la mineralogía es determinante en los parámetros que caracterizan las cinéticas de lixiviación de un mineral.

Por otro lado, los supuestos que se incorporan en el modelo, como asumir que las cinéticas son de primer orden respecto a la concentración de ácido sulfúrico, calzan perfectamente con los resultados obtenidos, ya que los Gráficos 4.15, 4.22 y 4.31 muestran una tendencia lineal del inverso del tiempo de reacción completa (τ_D) respecto a la concentración de ácido sulfúrico, lo que calza con la Ecuación 1.15.

Los parámetros que determinan la calidad de los ajustes, como es el coeficiente de determinación (R^2), oscila entre 0,94 y 0,99, lo que se puede observar en las Tablas 4.4, 4.6 y 4.8. Es decir, que para el peor de los casos, el modelo explica el 94% de la variabilidad de los datos. Esto significa que los ajustes son bastantes satisfactorios. Cabe recalcar que los porcentajes de la variabilidad de los datos que no son explicados por el modelo, se pueden deber principalmente al error asociado a las distintas mediciones hechas en el laboratorio, ya que las metodologías para calcular la concentración de cobre, hierro y el consumo de ácido sulfúrico tienen asociadas un porcentaje de error cercano al 5%, hecho que se comprobó al realizar la mayoría de las mediciones en duplicado.

Observando los Gráficos de Residuos del Anexo C, entendiendo que éstos son la diferencia entre los datos reales y los valores del ajuste, se puede decir que no existe una tendencia clara de éstos y que están distribuidos al azar en torno a cero, lo que significa que el modelo ajusta bien los datos [24]. Además el test de normalidad mostrado en el mismo Anexo muestra que los residuos siguen esta distribución con una media 0 para todos los casos, reafirmando lo dicho anteriormente.

Finalmente, las Imágenes 4.2, 4.3 y 4.4 son evidencia física de que efectivamente existen dos zonas en las partículas lixiviadas, ambas separadas por una superficie de reacción, la cual marca el avance de los procesos. Estas imágenes respaldan el resultado encontrado a través de los ajustes, mostrando el mecanismo que controla las cinéticas en la lixiviación ácida de este mineral.

5.3 General

Con el fin de realizar un mejor estudio para determinar las condiciones óptimas de operación para este mineral, se podrían realizar pruebas incorporando un análisis respecto a la concentración de sulfato férrico ($Fe_2(SO_4)_3$), de manera de evaluar para una misma concentración de ácido el efecto que tiene este agente oxidante en la cinética de disolución de cobre. Este estudio llevaría a disminuir el consumo de ácido sulfúrico, ya con la ayuda de este agente oxidante no se necesitarían grandes concentraciones

de ácido ($20 \frac{g}{l}$) para acelerar la velocidad de disolución de cobre, lo que significaría una mejora importante en la economía del proceso.

Finalmente, recalcar que el análisis realizado en este trabajo corresponde a los estudios preliminares del comportamiento de un mineral, ya que para confiar en los resultados obtenidos a nivel laboratorio, deben ser corroborados en una planta piloto, como por ejemplo, en columnas donde se ponga a prueba una mayor masa de mineral. Las pruebas realizadas a nivel laboratorio, como las que se hicieron en este trabajo, aportan información representativa de la operación industrial, de manera que el manejo de los datos experimentales debe tomar en cuenta las diferencias propias de pasar de una prueba pequeña a una pila real.

6 Conclusiones

Se logró caracterizar de forma experimental las cinéticas de los procesos involucrados en la lixiviación ácida de un mineral oxidado de cobre, cuya especie principal es la cuprita (Cu_2O). Se obtuvo que la velocidad de consumo de ácido, disolución de cobre y disolución de hierro aumentó a medida que la concentración de ácido crecía, para el rango de 2 – 20 [g/l]. Para la velocidad de disolución de cobre se esperaba que existiese una concentración inferior a 5 [g/l] sobre la cual no habría un aumento en la velocidad de disolución.

Se estableció a través del ajuste de parámetro y con evidencia física cual es el mecanismo que controla las dos cinéticas estudiadas, es decir, el consumo de ácido sulfúrico y la disolución de cobre que tienen como etapa controlante la difusión de protones a través de la ganga porosa para todas las concentraciones de ácido utilizadas en las pruebas experimentales. De manera, que este es el modelo fenomenológico que explica de mejor forma los mecanismos de reacción en los procesos de lixiviación para el mineral y tamaño de partícula utilizado.

El parámetro característico de este modelo que es el valor del tiempo de reacción completa, τ_D , está dado por la expresión: τ_D [h] = 52.549 / ($[H_2SO_4]$ [g/l]), para el caso de la cinética de consumo de ácido y por la expresión: τ_D [h] = 19.503 / ($[H_2SO_4]$ [g/l]), para el caso de la cinética de lixiviación de cobre.

A diferencia de otros minerales oxidados de cobre, la cuprita necesita de un agente oxidante como el férrico para su disolución completa. El férrico se produce por la lixiviación de especies de la ganga como la hematita (Fe_2O_3), y el aumento de la acidez gatilla un aumento de la solubilización de hierro, provocando a su vez un aumento en la velocidad de disolución de cobre. Este mecanismo impide que en este caso se pueda controlar el consumo de ácido durante la lixiviación de este mineral sin afectar la disolución de cobre.

El ajuste cinético realizado representa en gran parte la variabilidad de los datos experimentales, obteniéndose un mínimo de 94% del comportamiento de las cinéticas explicado por el modelo del núcleo sin reaccionar con control difusional. Dada la generalidad de este modelo, pueden presentarse diferencias entre los valores propuestos por el ajuste y la cinética obtenida experimentalmente debido a diversos factores. Entre ellos pueden nombrarse otros fenómenos no incorporados en el modelo o la influencia de los errores experimentales asociados a las metodologías para obtener los datos.

Un estudio cinético, como el que se realizó en este trabajo, es de vital importancia en la caracterización de un mineral, ya que brinda información relevante sobre el comportamiento de éste en un proceso industrial. En este caso, concluir la necesidad de un agente oxidante como el férrico para lixiviación ayuda a diseñar de mejor forma las soluciones que intervienen en la ruta hidrometalúrgica de la producción de cobre, disminuyendo el consumo de ácido sulfúrico y aumentando la disolución de cobre, es decir, mejorando la economía de todo el proceso.

7 Referencias

- [1] **Codelco**
http://www.codelco.cl/la_corporacion/fr_corporacion.html
[En Línea]
- [2] **Comisión Chilena del Cobre (COCHILCO)**. *Anuario de estadísticas del cobre y otros minerales. 1990-2009*
- [3] **Bartlett R.** *Solution Mining: Leaching and Fluid Recovery of Minerals*, 2nd ed. 1998. pág 77 - 86
- [4] **Domic E.** *Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones*, 2001. pág 140
- [5] **Butts A.** *Copper: The science and technology of the metal, its alloys and compounds*, 1970. págs 300 – 311
- [6] **CEPAL**. *El proceso hidrometalúrgico de la lixiviación en pilas y el desarrollo de la minería cuprífera en Chile. 2000*
- [7] **Marín L.** *Aglomeración y curado en el proceso de lixiviación de minerales*. Metsolver (Simulación de Procesos Metalúrgicos). 2007
- [8] **Jergensen G.** *Copper Leaching, Solvent Extraction, and Electrowinning Technology*. s.l.: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc, 1999. págs 123 – 130
- [9] **Miller G., Newton T.** *Copper heap leach testing, interpretation and scale up*. ALTA Copper Hydrometallurgy Forum, QLD, 1999.
- [10] **Levenspiel O.** *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. 1987. pp. 397 – 411. Capítulo 12: Reacciones sólido – fluido.
- [11] **Benner B., Roman R.** *Determination of the Effective Diffusivity of H⁺ Ions in a Copper Ore*. Society of Mining Engineers, Vol. 256, 1974. págs 103– 105
- [12] **Hsu C., Murr L.** *A Simple Kinetic Model for Sulfuric Acid Leaching of Copper from Chrysocolla*. Metallurgical Transactions B, Vol. 6B, 1975. págs 434 – 440.
- [13] **Alfaro M.** *Introducción al Muestreo Minero*. 2002
- [14] **Jeraldo C.** *Caracterización Mineralógica del Yacimiento Radomiro Tomic – Chuqui Norte*. Geólogo Subgerencia de Geología y Geotecnia, Codelco Norte. 2002
- [15] **Emery X.** *Comunicación Personal*. Académico Departamento Ingeniería en Minas, Universidad de Chile. 2010
- [16] **Canterford J., Davey P., Tsambourakis G.** *Gangue Mineral Dissolution and Jarosite Formation in Copper Solution Mining*. Hidrometallurgy 13, 1985. págs 327 – 343.

- [17] **Majima M., Awakura Y., Mishima T.** *The Leaching of Hematite in Acids Solutions.* Metallurgical Transactions 16B, 1985. págs 23 – 30.
- [18] **Majima M., Awakura Y., Enami K.** *Kinetic Study of the Dissolution of Cuprite in Oxyacid Solutions.* Metallurgical Transactions 20B, 1989. págs 573 – 580
- [19] **Casas J.** *Especiación de Soluciones con Electrolitos y Sistemas Geo-Hidro-Metalúrgicos: Aguas – Mineral.* Fisicoquímica Metalúrgica, Universidad de Chile.
- [20] **Silva H.** *Aplicación de un Modelo Cinético para la Lixiviación de Minerales de Cobre Oxidados.* Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Químico. Universidad de Chile, 1999.
- [21] **Urrutia J.** *Influencia de la Concentración de Ácido sobre la Cinética de Lixiviación de un Mineral Oxidado de Cobre.* Memoria para optar al título de Ingeniero Civil en Minas. Universidad de Chile, 2001.
- [22] **Sun Xi-liang, Chen Bai-zhen, Yang Xi-yun.** *Technological conditions and kinetic of leaching copper from complex copper oxide ore.* Journal of Central South University of Technology, 2009.
- [23] **Canterford J., Davey P., Tsambourakis G.** *The Influence of Ferric Iron on the Dissolution of Copper from Lump Oxide Ore: Implications in Solutions Mining.* Hydrometallurgy 15, 1985. págs 93 – 112.
- [24] **Matlab 2009.** *Curve Fitting Toolbox 3: User's Guide.* The MathWorks, Inc. 2001 – 2009.

Anexo A – Metodologías Experimentales

Preparación de Soluciones de Lixiviación

Se prepararán 8 [l] de solución a una concentración de $10 \frac{[g]}{[l]}$ (por ejemplo) con que se lleva a cabo la prueba. El ácido sulfúrico concentrado utilizado es $1840 \frac{[g]}{[l]}$ con una pureza del 96%, con lo que la concentración real del ácido sulfúrico es de $1766,4 \frac{[g]}{[l]}$. De esta forma, se calcula la cantidad de ácido sulfúrico concentrado que se necesita para lograr la concentración deseada:

$$10 [g] \rightarrow 1 [l]$$

$$x [g] \rightarrow 8 [l]$$

$$\rightarrow x = 80 [g]$$

Con esto, se calcula el volumen de ácido sulfúrico concentrado necesario para la solución de $10 \frac{[g]}{[l]}$:

$$v = \frac{m}{\rho} = \frac{80 [g]}{1766,4 \frac{[g]}{[l]}} = 0,0453 [l]$$

Finalmente, para la preparación de la solución, se agrega siempre primero el agua destilada y luego el volumen de ácido calculado, y se termina ajustando el volumen nuevamente con agua destilada.

Titulación Ácido – Base

La metodología usada es la siguiente:

- La muestra a titular de 2 [ml] (alícuota) se extrae con una pipeta total, la cual se encuentra previamente ambientada con la misma solución a titular.
- La alícuota se deposita en una matraz, para luego agregar agua desionizada hasta completar un volumen de 100 [ml]. La solución se agita para homogenizarla. Luego se agrega aproximadamente 1 [ml] de un indicador, que en este caso es Anaranjado de Metilo, de manera que la solución queda de color rojo debido a la acidez de ésta. El Anaranjado de Metilo da un viraje en el pH de 3,8 a 4,4.
- Para titular se utiliza una solución de NaOH 0,1 N preparada con agua desionizada en el mismo laboratorio. Éste se agrega a la solución con una bureta graduada en centésimas de [ml].

- La función del NaOH es subir el pH de la solución, hasta llegar al viraje. El pH del viraje lo indica el cambio de color que tiene la solución titulada, dada principalmente por el Anaranjado de Metilo, que pasa de color rojizo a un amarillo claro marcando el punto final de la titulación.
- De manera que el consumo de NaOH total para la titulación se contabiliza una vez alcanzado este color amarillo.
- Cabe destacar que cada titulación se realiza en duplicado, de manera de tener una medición lo más certera posible.

Para determinar la cantidad de ácido de la muestra se usa la siguiente expresión:

$$\left[\frac{g}{l}\right] \text{ de la solución} = \frac{[ml] \text{ de NaOH} \times 49 \times \text{Normalidad de NaOH}}{\text{Volumen de la Alicuota}}$$

(El valor 49 representa el peso equivalente del ácido sulfúrico)

Consumo Máximo de Ácido del Mineral

El protocolo del análisis es el siguiente:

- Se toman 10 [g] del mineral y se pulverizan con la ayuda de un mortero a un tamaño bajo 150 mallas (0,1 [mm]).
- Se prepara una solución de 50 [ml] de ácido sulfúrico concentrado y agua destilada con una concentración de 50 $\left[\frac{g}{l}\right]$.
- Se mezclan los 50 [ml] de la solución preparada de ácido sulfúrico con los 10 [g] de mineral en una matraz manteniendo una agitación manual por 30 [s] aproximadamente.
- El matraz se coloca en un shaker orbital por 1 hora a 30 °C.
- Se extrae una muestra del matraz, la cual se filtra para eliminar los finos que contiene la solución. Esta muestra filtrada se titula (Ácido – Base) con NaOH 1N.
- Del resultado de la titulación, se calcula la concentración de ácido de la muestra, y como se conocía la concentración inicial (50 [gpl]) se puede calcular el consumo por parte del mineral, que según este procedimiento, corresponde al Consumo Máximo de Ácido Sulfúrico.
- Este procedimiento se realiza en duplicado para tener una total certeza del resultado.

Determinación de la Concentración de Cobre

La determinación de la concentración de cobre se hace mediante Absorción Atómica. Este método instrumental se basa en la absorción, emisión y fluorescencia de radiación electromagnética por partículas atómicas. Básicamente, la absorción atómica consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular. La especie atómica se logra por atomización de la muestra. La técnica de atomización utilizada es través de una llama, que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire de acetileno.

En el laboratorio de Hidrometalurgia se encuentra un Espectrómetro de Absorción Atómica, el cual está compuesto de una lámpara del tipo cátodo hueco, un mechero o quemador, compuesto a su vez por un nebulizador de la muestra, y dispositivos para la selección de las longitudes de onda.

De esta forma, la metodología seguida para la medición de la concentración de cobre en solución fue la siguiente:

- De cada muestra, se extraen 2 [ml] y se diluyen 12,5 veces con agua ácida pH 1,6 en un matraz aforado de 25 [ml]. Esta solución se agita con el fin de homogenizarla. Se hace esta dilución ya que el Espectrómetro no es capaz de medir soluciones concentradas de cobre.
- Se preparan los estándares con el fin de calibrar el Espectrómetro. Estos corresponden a soluciones de sulfato de cobre con agua ácida, de manera de tener distintas concentraciones de cobre en solución.
- Una vez que se tiene el equipo calibrado, se procede a la medición de las muestras, entregando el resultado en [ppm].
- Finalmente, se calcula la concentración de cobre multiplicando el valor que entrega el equipo por 12,5, que corresponde a la dilución hecha inicialmente.

Determinación de la Concentración de Hierro

Para la determinación de la concentración de hierro total en la solución, se utiliza un método colorimétrico en el que se adiciona hidroxilamina, la cual reduce el ión férrico a ión ferroso, permitiendo la determinación de todo el hierro presente por coloración con orto-fenantrolina, la que forma un complejo con el ión ferroso, coloreando anaranjada la solución.

La metodología es la siguiente:

- Se toman 0,2 [ml] de cada muestra y se diluyen 15 veces con agua ácida hasta completar 3 [ml].

- Se toman 0,1 [ml] de la muestra diluida y se mezclan con 0,1 [ml] de hidroxilamina. Esta solución se agita.
- Se agregan 0,4 [ml] de Fenantrolina y se agita.
- Se agregan 1,9 [ml] de agua destila y se agita nuevamente.
- Se lee la absorbancia a 510 [nm] con un Espectrofotómetro U.V., y se calcula la concentración de fierro total multiplicando el valor entregado por el equipo por la dilución inicial y la dilución asociada al método, que da un factor total de dilución de 375.

Anexo B – Metodologías de Cálculo

Teoría de Muestreo de Pierre Gy

Casi todas las decisiones que se hacen respecto de un Proyecto Minero, desde la exploración hasta el cierre de la mina, están basadas en valores obtenidos de material muestreado. Para una óptima caracterización de un yacimiento se requiere de un acabado conocimiento de la Mena de interés, para lo cual se deben obtener una serie de muestras extraídas sistemáticamente, es decir, que sean lo más representativas posibles. Las muestras obtenidas deben ser lo más cercano a las propiedades reales del mineral en el sentido de obtener y extrapolar sus propiedades a todo el yacimiento.

Uno de los principales problemas que existe al analizar un grupo de varios trozos de rocas seleccionados al azar de una masa de mineral, es la obtención de diferentes resultados de análisis entre uno y otro trozo debido a una distribución no uniforme de minerales de un fragmento a otro.

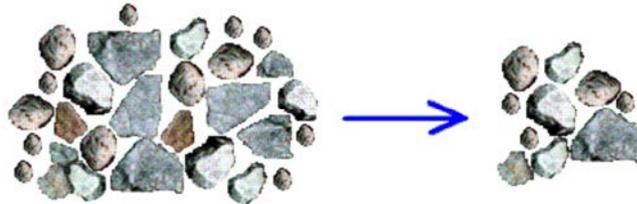


Figura B.1 – Muestreo de Mineral Quebrado

Así, la fórmula de Pierre Gy proporciona, en el caso de material quebrado, la varianza relativa del error fundamental del muestreo (la varianza relativa corresponde a la varianza del error fundamental dividida por la ley media del lote elevada al cuadrado, luego es una varianza sin dimensión). Antes de presentar la fórmula de Gy, es necesario destacar que se trata de una fórmula aproximada cuya demostración es difícil. Además ha mostrado debilidades en el caso de minerales de baja ley, que no es el caso de los minerales de cobre oxidados.

La ecuación de Pierre Gy es:

$$\sigma_{FE}^2 = \left(\frac{1}{M_S} - \frac{1}{M_L} \right) \cdot C \cdot d^3 \approx \left(\frac{1}{M_S} \right) \cdot C \cdot d^3 \quad (\text{Ecuación B.1})$$
$$\sigma_{FE}^2 < 0,0025$$

σ_{FE}^2 = Varianza del error fundamental [adimensional]

M_S = Masa de muestra en gramos [g]

M_L = Masa del lote en [g]

C = Constante de muestreo en $\left[\frac{g}{cm^3} \right]$

d = Diámetro (d_{95}) de partículas en [cm]

Por otro lado:

$$C = f \cdot g \cdot c \cdot l \quad (\text{Ecuación B.2})$$

f = Factor de forma de las partículas [adimensional]

g = Factor de distribución de tamaño [adimensional]

c = Factor de composición mineralógica [$\frac{g}{cm^3}$]

l = Factor de liberación ($0 < l < 1$) [adimensional]

Valores de los factores:

- **f** = 0,5 (Roca común)

- **g** = 0,25 (Caso general)

- **c** = $\frac{(1-a_L)^2}{a_L} \cdot \lambda_M + \lambda_G \cdot (1 - a_L)$ (Ecuación B.3)

a_L = Proporción en peso del componente crítico o con valor comercial (mena)

λ_M = Densidad del componente crítico (mena)

λ_G = Densidad de la Ganga

- **l** = $(\frac{d_l}{d})^b$ (Ecuación B.4)

d_l = Diámetro de liberación del componente crítico [cm] (El diámetro de liberación corresponde al diámetro que hay que moler para que la mena se “libere” de la ganga)

b = 1,2 (Para minerales de cobre)

Corrección por Volumen

Debido a que durante las pruebas se realizan muestreos, hay que corregir las concentraciones que se encuentran dentro de los reactores debido a estas pérdidas, de manera que se utiliza la siguiente Ecuación:

$$\text{Pérdida} = V_i^e \cdot M_i \quad (\text{Ecuación B.5})$$

V_i^e : Volumen Extraído [l]

M_i : Concentración del ion en el reactor [$\frac{g}{l}$]

Esta pérdida se suma a la concentración en el reactor para los iones de hierro y cobre.

Cálculo de Actividad del Protón

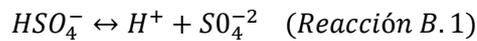
Para este procedimiento se utiliza un método iterativo con la ayuda de Excel 2010, siguiendo los siguientes pasos:

- Para una concentración de ácido (concentración molar), se estima la concentración de ion bisulfato (HSO_4^-)
- Se resuelven los balances de masas para calcular las concentraciones de protones y sulfato (H^+, SO_4^{2-}):

$$H_T = [H^+] + [HSO_4^-] \quad (\text{Ecuación B.6})$$

$$SO_{4T} = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] \quad (\text{Ecuación B.7})$$

- Resolver la Relación de Equilibrio para calcular la Concentración de bisulfato:



$$\log K_D = \log[H^+] + \log[SO_4^{2-}] - \log[HSO_4^-] \quad (\text{Ecuación B.8})$$

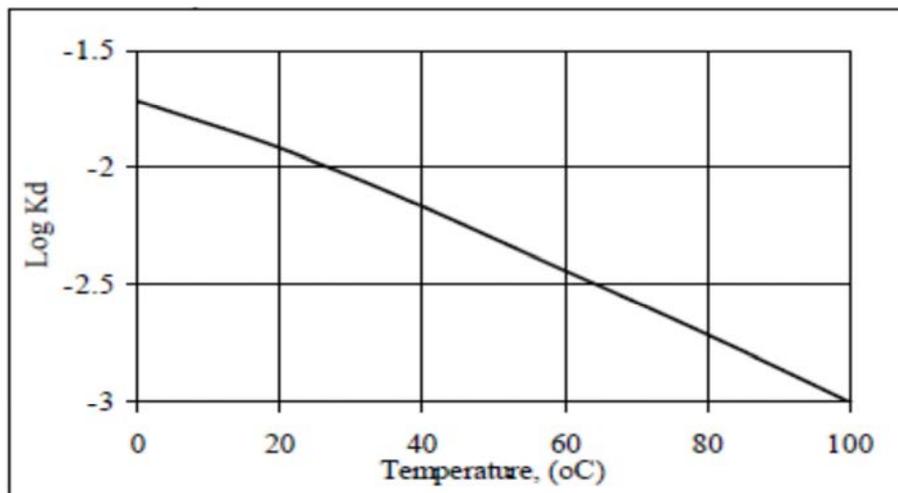


Gráfico B.1 - Constante de Equilibrio Estándar en función de la temperatura [19]

Para 22 °C: $\log K_D = -2$, de manera que:

$$-2 = \log[H^+] + \log[SO_4^{2-}] - \log[HSO_4^-] \quad (\text{Ecuación B.9})$$

- Finalmente, se itera hasta lograr que el valor estimado y el valor calculado de la concentración del ion bisulfato sean iguales.

Anexo C – Residuos del Modelo

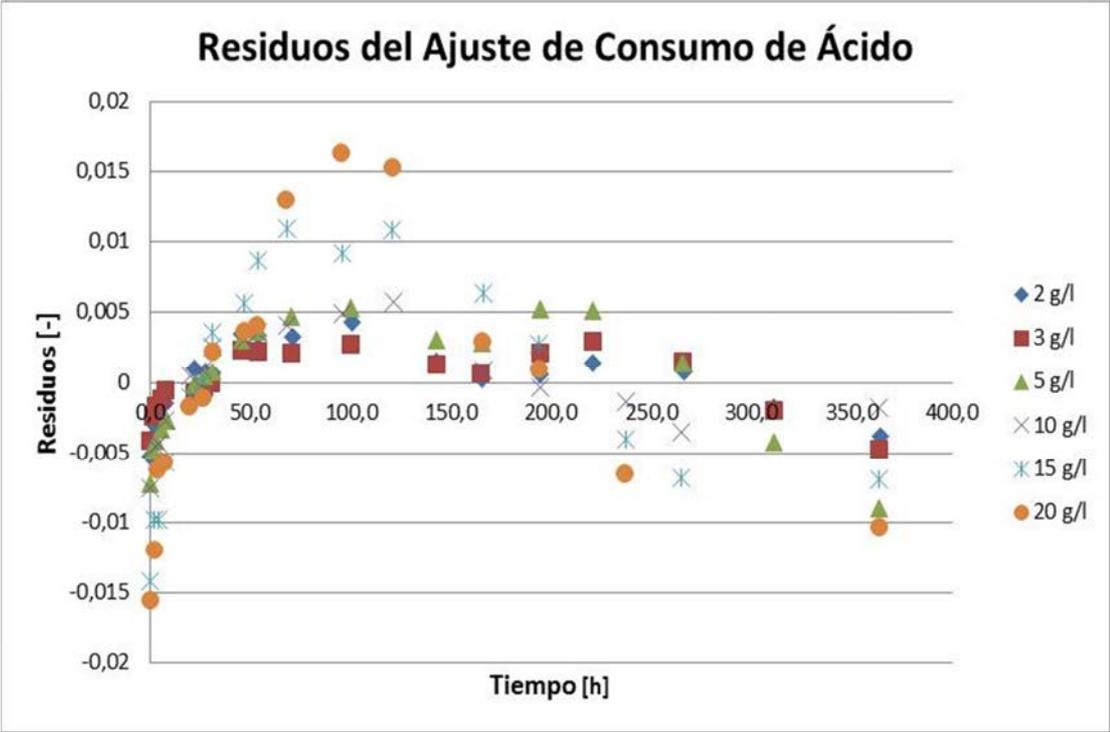


Gráfico C.1 - Residuos para el ajuste de consumo de ácido

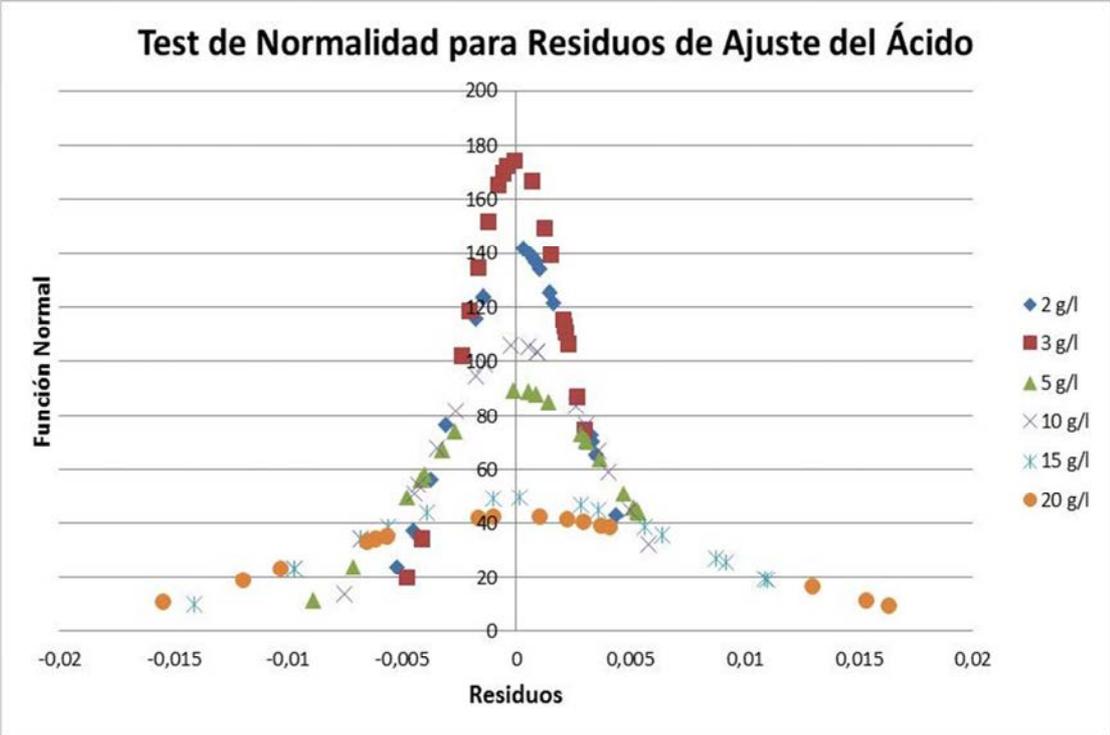


Gráfico C.2 - Test de normalidad para residuos de ajuste del ácido

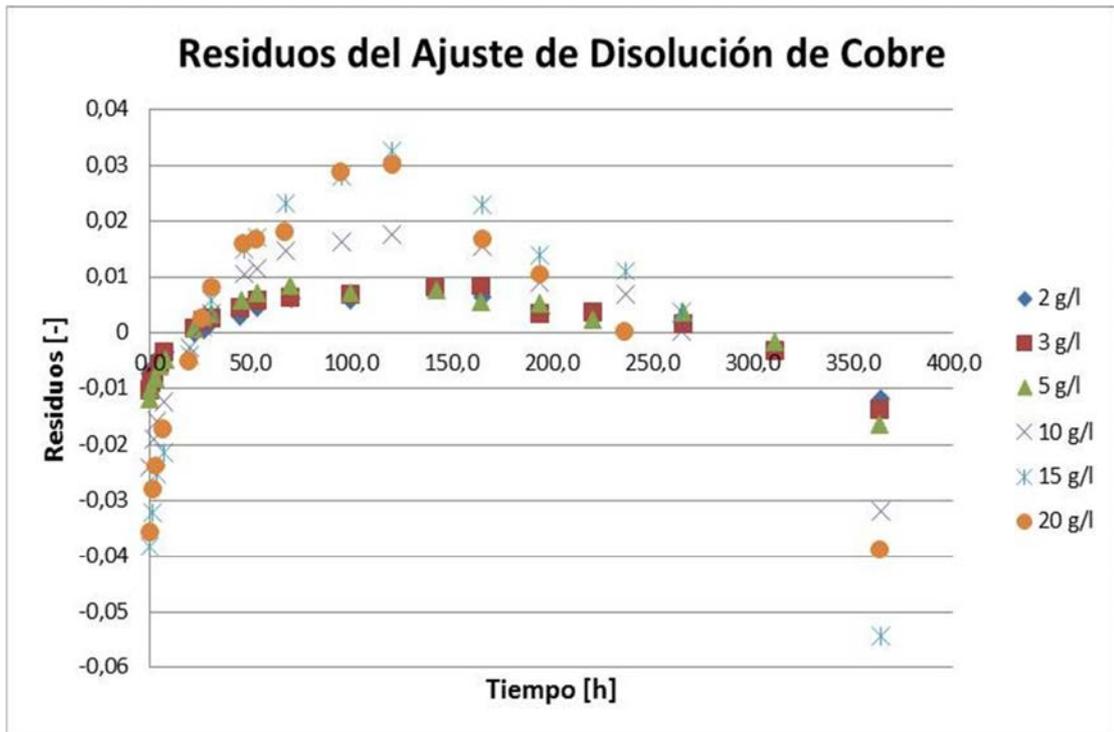


Gráfico C.3 - Residuos para el ajuste de disolución de cobre

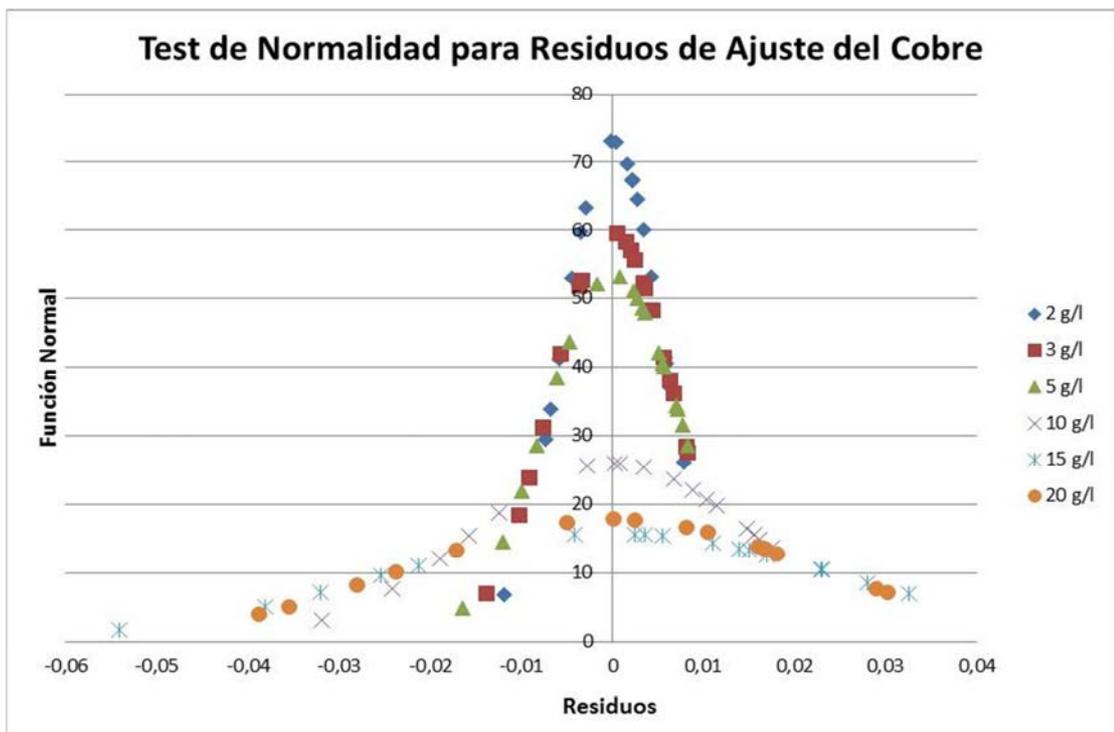


Gráfico C.4 - Test de normalidad para residuos de ajuste del cobre

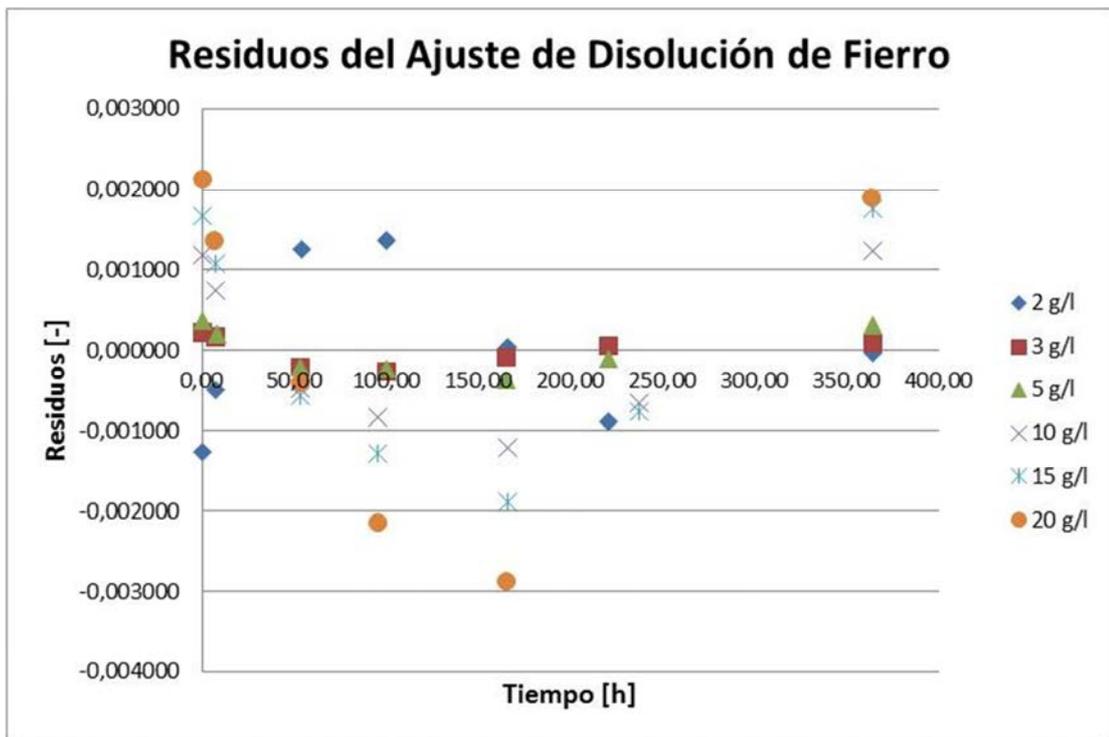


Gráfico C.5 - Residuos para el ajuste de disolución de hierro

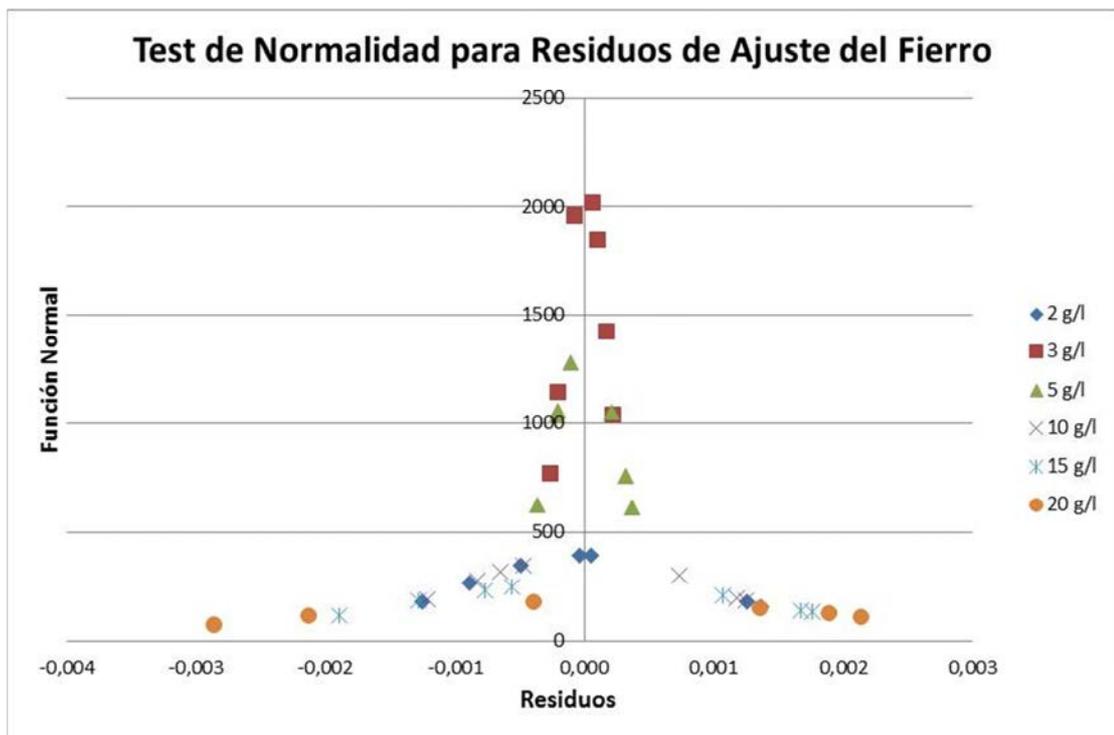


Gráfico C.6 - Test de normalidad para residuos de ajuste del hierro

Anexo D – Datos Experimentales

Tabla D.1 - Datos iniciales de la prueba de 2 [$\frac{g}{l}$]

Concentración de Solución [$\frac{g}{l}$]	2
Volumen de Solución [l]	7,5
Masa de Mineral [g]	1000
Ley de Cobre Soluble (%)	1,2
Ley de Fierro (%)	1,86
Máximo Consumo de Ácido [$\frac{kg \text{ de ácido}}{T \text{ de mineral}}$]	95
Tamaño de Partícula [cm]	1,1
Temperatura de la Solución [°C]	22

Tabla D.2 - Datos experimentales para prueba de 2 [$\frac{g}{l}$]

Tiempo [h]	Concentración de Ácido [g/l]	Masa de Ácido Agregada [g]	Masa de Ácido Acumulada [g]	Concentración de Cobre [mg/l]	Concentración de Fierro [mg/l]	Eh [mV]
0,0	2,00	0,00	0,00	0	0	-
1,0	1,39	4,61	4,61	79	-	-
2,8	1,55	3,38	7,99	128	-	-
5,3	1,66	2,55	10,54	177	-	-
7,8	1,96	0,30	10,84	205	10	743
22,0	1,50	3,75	14,59	298	-	-
27,3	1,96	0,30	14,89	318	-	-
31,2	1,97	0,23	15,11	340	-	741
45,4	1,60	3,00	18,11	381	-	-
54,0	1,94	0,45	18,56	411	48	753
70,7	1,87	0,97	19,54	453	-	749
100,3	1,70	2,25	21,79	499	73	746
142,5	1,90	0,75	22,54	568	-	736
165,8	1,93	0,53	23,06	589	98	732
194,8	1,80	1,50	24,56	609	-	727
220,9	1,80	1,50	26,06	633	120	723
266,0	1,79	1,58	27,64	679	-	718
311,5	1,90	0,75	28,39	703	-	712
364,1	1,84	1,20	29,59	718	200	707

Tabla D.3 - Datos iniciales de la prueba de 3 [$\frac{g}{l}$]

Concentración de Solución [$\frac{g}{l}$]	3
Volumen de Solución [l]	7,5
Masa de Mineral [g]	1000
Ley de Cobre Soluble (%)	1,2
Ley de Fierro (%)	1,86
Máximo Consumo de Ácido [$\frac{kg \text{ de ácido}}{T \text{ de mineral}}$]	95
Tamaño de Partícula [cm]	1,1
Temperatura de la Solución [°C]	22

Tabla D.4 - Datos experimentales para prueba de 3 [$\frac{g}{l}$]

Tiempo [h]	Concentración de Ácido [g/l]	Masa de Ácido Agregada [g]	Masa de Ácido Acumulada [g]	Concentración de Cobre [mg/l]	Concentración de Fierro [mg/l]	Eh [mV]
0,0	3,00	0,00	0,00	0	0	-
1,0	2,06	7,07	7,07	114	-	-
2,6	2,79	1,55	8,62	172	-	-
5,4	2,84	1,19	9,80	232	-	-
7,6	2,84	1,19	10,99	275	28	740
21,9	2,74	1,95	12,94	391	-	-
26,5	2,87	0,97	13,91	421	-	-
30,5	2,90	0,75	14,66	440	-	743
45,2	2,56	3,30	17,96	503	-	-
53,8	2,90	0,75	18,71	536	70	735
70,4	2,81	1,43	20,14	585	-	730
100,1	2,65	2,63	22,76	658	122	725
142,5	2,70	2,25	25,01	748	-	717
165,2	2,84	1,19	26,20	788	183	712
194,4	2,70	2,25	28,45	820	-	708
220,6	2,77	1,73	30,17	860	220	723
265,7	2,77	1,74	31,91	916	-	718
311,2	2,87	1,00	32,91	961	-	712
363,8	2,80	1,50	34,41	999	285	707

Tabla D.5 - Datos iniciales de la prueba de 5 $\frac{g}{l}$

Concentración de Solución $\frac{g}{l}$	5
Volumen de Solución [l]	7,5
Masa de Mineral [g]	1000
Ley de Cobre Soluble (%)	1,2
Ley de Fierro (%)	1,86
Máximo Consumo de Ácido $[\frac{kg \text{ de ácido}}{T \text{ de mineral}}]$	95
Tamaño de Partícula [cm]	1,1
Temperatura de la Solución [°C]	22

Tabla D.6 - Datos experimentales para prueba de 5 $\frac{g}{l}$

Tiempo [h]	Concentración de Ácido [g/l]	Masa de Ácido Agregada [g]	Masa de Ácido Acumulada [g]	Concentración de Cobre [mg/l]	Concentración de Fierro [mg/l]	Eh [mV]
0,0	5,00	0,00	0,00	0	0	-
1,1	3,90	8,25	8,25	135	-	-
2,7	4,80	1,50	9,75	184	-	-
5,4	4,79	1,58	11,33	237	-	-
7,8	4,85	1,13	12,45	266	23	767
21,9	4,40	4,50	16,95	375	-	-
26,8	4,85	1,13	18,08	405	-	-
31,0	4,90	0,75	18,83	420	-	761
45,5	4,60	3,00	21,83	473	-	-
53,7	4,85	1,13	22,95	499	113	753
70,4	4,72	2,10	25,05	540	-	745
100,0	4,63	2,78	27,83	588	180	735
142,7	4,68	2,40	30,23	658	-	723
165,3	4,80	1,50	31,73	681	239	716
194,5	4,65	2,63	34,35	719	-	709
220,6	4,80	1,50	35,85	741	290	702
265,7	4,80	1,50	37,35	798	-	696
311,3	4,87	0,97	38,33	830	-	691
363,7	4,80	1,50	39,83	841	386	687

Tabla D.7 - Datos iniciales de la prueba de 10 $\frac{g}{l}$

Concentración de Solución $\frac{g}{l}$	10
Volumen de Solución [l]	7,5
Masa de Mineral [g]	1000
Ley de Cobre Soluble (%)	1,2
Ley de Fierro (%)	1,86
Máximo Consumo de Ácido $[\frac{kg \text{ de ácido}}{T \text{ de mineral}}]$	95
Tamaño de Partícula [cm]	1,1
Temperatura de la Solución [°C]	22

Tabla D.8 - Datos experimentales para prueba de 10 $\frac{g}{l}$

Tiempo [h]	Concentración de Ácido [g/l]	Masa de Ácido Agregada [g]	Masa de Ácido Acumulada [g]	Concentración de Cobre [mg/l]	Concentración de Fierro [mg/l]	Eh [mV]
0,0	10,00	0,00	0,00	0	0	-
2,3	8,70	9,75	9,75	215	-	-
3,8	9,90	0,75	10,50	271	-	-
7,3	9,64	2,70	13,20	330	33	764
19,8	9,33	5,03	18,23	461	-	-
26,3	9,82	1,35	19,58	506	-	-
30,8	9,78	1,65	21,23	535	-	738
47,1	9,67	2,48	23,70	614	-	-
53,4	9,86	1,05	24,75	634	191	722
67,8	9,75	1,88	26,63	680	-	715
95,6	9,57	3,23	29,85	741	284	707
121,0	9,65	2,60	32,45	791	-	697
166,0	9,70	2,25	34,70	858	395	693
194,7	9,75	1,88	36,58	881	-	685
237,2	9,64	2,69	39,27	934	495	682
265,1	9,83	1,31	40,58	954	-	678
363,9	9,20	6,00	46,58	1001	641	670

Tabla D.9 - Datos iniciales de la prueba de 15 $\frac{g}{l}$

Concentración de Solución $\frac{g}{l}$	15
Volumen de Solución [l]	7,5
Masa de Mineral [g]	1000
Ley de Cobre Soluble (%)	1,2
Ley de Fierro (%)	1,86
Máximo Consumo de Ácido $[\frac{kg \text{ de ácido}}{T \text{ de mineral}}]$	95
Tamaño de Partícula [cm]	1,1
Temperatura de la Solución [°C]	22

Tabla D.10 - Datos experimentales para prueba de 15 $\frac{g}{l}$

Tiempo [h]	Concentración de Ácido [g/l]	Masa de Ácido Agregada [g]	Masa de Ácido Acumulada [g]	Concentración de Cobre [mg/l]	Concentración de Fierro [mg/l]	Eh [mV]
0,0	15,00	0,00	0,00	0	0	-
1,6	13,50	11,25	11,25	232	-	-
3,8	14,90	0,75	12,00	328	-	-
7,2	14,40	4,50	16,50	388	53	761
19,8	14,28	5,40	21,90	561	-	-
26,3	14,78	1,65	23,55	614	-	-
30,8	14,70	2,25	25,80	643	-	734
47,1	14,60	3,00	28,80	730	-	-
53,4	14,75	1,88	30,68	753	244	721
67,8	14,69	2,33	33,00	809	-	711
95,5	14,70	2,25	35,25	885	350	703
120,9	14,63	2,77	38,03	945	-	697
165,9	14,65	2,62	40,64	1004	483	693
194,0	14,82	1,35	41,99	1031	-	688
237,1	14,78	1,69	43,68	1090	607	682
265,1	14,82	1,35	45,03	1115	-	677
363,9	14,20	6,00	51,03	1155	777	671

Tabla D.11 - Datos iniciales de la prueba de 20 $\left[\frac{g}{l}\right]$

Concentración de Solución $\left[\frac{g}{l}\right]$	20
Volumen de Solución [l]	7,5
Masa de Mineral [g]	1000
Ley de Cobre Soluble (%)	1,2
Ley de Fierro (%)	1,86
Máximo Consumo de Ácido $\left[\frac{kg \text{ de ácido}}{T \text{ de mineral}}\right]$	95
Tamaño de Partícula [cm]	1,1
Temperatura de la Solución [°C]	22

Tabla D.12 - Datos experimentales para prueba de 20 $\left[\frac{g}{l}\right]$

Tiempo [h]	Concentración de Ácido [g/l]	Masa de Ácido Agregada [g]	Masa de Ácido Acumulada [g]	Concentración de Cobre [mg/l]	Concentración de Fierro [mg/l]	Eh [mV]
0,00	20,00	0,00	0,00	0	0	-
1,58	18,60	10,50	10,50	260	-	-
3,33	19,20	6,00	16,50	328	-	-
6,83	19,80	1,50	18,00	426	50	751
19,42	19,26	5,57	23,57	591	-	-
26,00	19,77	1,73	25,30	661	-	-
30,58	19,70	2,25	27,55	706	-	720
46,83	19,55	3,37	30,92	803	-	-
53,08	19,85	1,12	32,05	830	284	710
67,50	19,38	4,65	36,70	883	-	700
95,08	19,45	4,13	40,82	990	382	691
120,50	19,67	2,47	43,30	1056	-	688
165,50	19,75	1,88	45,17	1131	536	683
194,08	19,70	2,25	47,42	1176	-	680
236,58	19,70	2,27	49,69	1235	699	677
363,50	18,88	8,40	58,09	1365	866	673