



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

# CALIBRACIÓN, VALIDACIÓN Y APLICACIÓN DEL MODELO HEAPSIM PARA ESTIMAR LA PRODUCCIÓN DE COBRE DE LOS BRONCES Y COLLAHUASI

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA

MARÍA PAZ MARTÍNEZ BARRIOS

PROFESOR GUÍA:  
TOMÁS VARGAS VALERO

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
CRISTIAN SALGADO HERRERA  
GABRIEL ZÁRATE CEBALLOS

SANTIAGO DE CHILE

OCTUBRE 2012

## Resumen

Chile es el principal productor de cobre a nivel mundial. Dado que hoy en día se está buscando explotar minerales sulfurados de baja ley por medio de la biolixiviación, se hace necesario tener herramientas para poder comprender los fenómenos que ocurren en las pilas o botaderos, para así poder diseñar un proceso rentable que optimice la recuperación de cobre. Para esto, Anglo American cuenta con el modelo HeapSim, que es capaz de simular el proceso de biolixiviación.

El objetivo de este trabajo fue determinar el valor de los parámetros empíricos para calibrar el modelo de biolixiviación HeapSim y de esta forma estimar las producciones de Cobre de Los Bronces y Collahuasi, que son las divisiones de mayor producción de la empresa.

La calibración se realizó utilizando un método iterativo. Luego de esto, se realizó un análisis de sensibilidad para determinar la influencia de los parámetros de operación en el porcentaje de recuperación de cobre.

Los resultados obtenidos indicaron que los parámetros más influyentes en el proceso de biolixiviación son la temperatura de operación, que afecta tanto al desarrollo de las bacterias como a la cinética de disolución de los sulfuros, y la distribución granulométrica, que afecta al transporte de las especies dentro de la columna. El espacio entre los aspersores de la solución ácida también influye pero en una medida mucho menor.

Se comprobó el efecto de la temperatura de operación, pues al variar este parámetro de 23 a 28°C en el caso de Collahuasi, se obtuvo un aumento en la conversión de 2 puntos porcentuales, llegando a un 83,7%. En el caso del mineral de Los Bronces, se obtuvo que al aumentar la temperatura de operación a 28°C, aumentar la tasa de riego a 15 [l/m<sup>2</sup>/h], disminuir el espacio entre los regadores a 0,1 [m] y disminuir la altura a 3 [m], se aumenta la extracción de cobre de 40,4% a 60,8%. Sin embargo, considerando los tonelajes involucrados en la lixiviación en botaderos se considera muy poco probable operar a alturas de 3 [m].

Además de lo anterior, se comprobó que por sobre 10<sup>6</sup> [cel/l], un aumento en la concentración inicial de bacterias no influye en el porcentaje de recuperación de cobre.

Finalmente, a pesar de ser posible la calibración del modelo sin tener datos directos de la población bacteriana, se sugiere realizar más estudios en columnas midiendo este parámetro, para corroborar los resultados obtenidos. También sería importante comprobar la calibración utilizando un set de datos de un mayor número de columnas que estudien el efecto de variables distintas a las analizadas en el presente trabajo.

*“La información que esta Memoria recoge y contiene respecto de las operaciones y actividades de Anglo American Chile Ltda. y/o de cualquiera de las divisiones mineras e industriales operativas, así como la integridad e interpretación de la información, los análisis y conclusiones derivadas de ella, sólo corresponden a su autor y, en consecuencia son de su exclusiva responsabilidad, por lo que no comprometen en forma alguna a Anglo American Chile Limitada, sus divisiones operativas o empresas propietarias, como tampoco a sus ejecutivos profesionales o técnicos. Anglo American Chile Ltda. Únicamente ha colaborado con el autor en facilitarle acceso a sus instalaciones e información para la realización de esta tesis y no tiene opinión ni participación alguna en su contenido.”*

## Agradecimientos

Al terminar mi vida universitaria, quisiera agradecer a todas las personas que de una u otra forma me acompañaron y sin las cuales no habría sido posible finalizar esta etapa.

A mi mamá, por ser un ejemplo como persona y profesional, apoyarme siempre, confiar en mí y darme las herramientas necesarias para crecer y desarrollarme, ¡te quiero mucho, eres la mejor!

A mi hermana Carolina y a mi abuela María Teresa que han sido un gran apoyo, confiando siempre en mis capacidades y dándome todo su cariño, me siento muy afortunada por la familia que tengo.

A mis tíos Francisco, Jorge y Verónica, por todas sus enseñanzas y consejos, y por creer siempre en mí.

A Francisco, Lorena, Loreto, Valeria, Rosita y Samuel por estar siempre preocupados por mí y darme todo su apoyo y buena onda.

A Domingo, que ha sido mi amigo desde el primer día en esta facultad, gracias por tu amistad, tus consejos y sobre todo por la paciencia que has tenido conmigo.

A Isabel, Daniela, Kimie, Sebastián, Roberto y Maximiliano, con quienes he compartido la mayoría de los años en esta facultad, gracias por las risas y los buenos momentos que hemos pasado.

A Camilo y Esteban (más conocidos como Los Importantes). Gracias por su amistad durante los años de especialidad, estoy muy feliz de haberlos conocido, en estos años he aprendido mucho de ustedes.

A mis compañeros de departamento: Pablo, Curotto, Richard, Eduardo, Loreto, Javier, Camila's, Gabriela, Reynaldo, Nicolas's y Yerko (aunque ahora sea minero). Gracias por hacer de estos años de universidad y de las horas de estudio, un tiempo lleno de risas y alegría.

A mi profesor guía Tomás Vargas y al profesor co-guía Cristian Salgado por las sugerencias y correcciones entregadas para la realización de este trabajo.

A Gabriel Zárate de Anglo American, por permitirme desarrollar este tema y por toda la ayuda entregada para poder terminar este trabajo de forma exitosa.

A Gina por su disposición para ayudar no sólo a mí, sino que a todos los alumnos de este departamento.

## Índice de contenido

1	Introducción .....	1
1.1	Antecedentes Generales .....	1
1.2	Antecedentes Bibliográficos .....	2
1.2.1	Minería del cobre en Chile .....	2
1.2.2	Los minerales de cobre y su tratamiento .....	2
1.2.3	La lixiviación.....	3
1.2.4	La biolixiviación.....	5
1.3	Modelos de biolixiviación .....	7
1.4	El modelo HeapSim .....	9
1.5	Descripción del modelo HeapSim .....	10
1.5.1	Reacciones químicas y biológicas .....	10
1.5.2	Transporte de Solute.....	16
1.5.3	Transporte de Calor .....	19
1.5.4	Transporte de Oxígeno .....	21
1.5.5	Resolución del modelo .....	23
1.6	Factores que afectan a la biolixiviación.....	23
1.6.1	Aireación .....	24
1.6.2	Irrigación .....	25
1.6.3	Temperatura.....	25
1.6.4	pH .....	25
1.6.5	Potencial redox (Eh).....	26
1.6.6	Granulometría.....	26
1.6.7	Altura de la Pila .....	26
1.6.8	Curado .....	26
1.7	Descripción y justificación del proyecto .....	27
2	Objetivos .....	28
2.1	Objetivo General.....	28
2.2	Objetivos Específicos .....	28
3	Metodología .....	29
3.1	Datos experimentales.....	29

3.2	Procedimiento .....	31
3.2.1	Calibración del modelo HeapSim.....	31
3.2.2	Determinación de parámetros .....	36
3.2.3	Análisis de sensibilidad .....	39
3.2.4	Efecto del cambio de las condiciones de operación .....	40
4	Resultados .....	41
4.1	Calibración del modelo para mineral de Collahuasi.....	41
4.2	Calibración del modelo para mineral de Los Bronces.....	48
4.3	Parámetros empíricos obtenidos .....	54
4.4	Análisis de sensibilidad de los parámetros de operación.....	57
4.4.1	Temperatura de la solución de riego.....	58
4.4.2	Altura .....	59
4.4.3	Tasa de riego.....	60
4.4.4	Aireación .....	61
4.4.5	Espacio entre los regadores de la solución .....	62
4.4.6	Temperatura de operación .....	64
4.4.7	Concentración inicial de bacterias .....	65
4.5	Efecto del cambio de las condiciones de operación.....	67
5	Discusión.....	70
5.1	Resultado calibración Collahuasi.....	70
5.1.1	Efecto del curado en la columna 2.....	71
5.2	Resultado calibración Los Bronces.....	72
5.2.1	Efecto del cambio de parámetros en columna 4.....	73
5.3	Análisis de Sensibilidad.....	73
5.3.1	Temperatura de solución .....	74
5.3.2	Altura de la pila .....	74
5.3.3	Tasa de riego.....	75
5.3.4	Aireación .....	75
5.3.5	Radio columna.....	76
5.3.6	Temperatura de operación .....	76
5.3.7	Concentración inicial de bacterias .....	77
5.4	Efecto del cambio de las condiciones de operación.....	77

5.5	Discusiones generales .....	78
6	Conclusión.....	80
7	Nomenclatura .....	81
7.1	Subíndices .....	82
8	Bibliografía.....	83
9	Anexos.....	86
	Anexo A) Mecanismos de biolixiviación .....	86
	Anexo B) Comparación entre distintos modelos de biolixiviación .....	89
	Anexo C) Detalle metodología de calibración y análisis de sensibilidad.....	91
	Anexo D) Curvas obtenidas para columna 2 Collahuasi .....	93
	Anexo E) Curvas obtenidas para columna 4 Los Bronces.....	95

## Índice de Figuras

Figura 1: Diagrama de flujo del proceso de biolixiviación en pilas o botaderos. (Pradhan, 2008)	4
Figura 2: Modelo conceptual de la pila de biolixiviación y detalle de la estructura de Turner. ...	19
Figura 3: Esquema del mecanismo de tiosulfato y polisulfuro en biolixiviación de sulfuros metálicos. MS: sulfuro metálico. $M^{+2}$ : ión metálico. $S_2O_3^{-2}$ : tiosulfato. $S_n^{-2}$ : polisulfuro con largo de cadena n. $S_8$ : azufre elemental. Af, Lf, At.: reacciones enzimáticas por A. ferroxidans, L. ferroxidans y/o A. thiooxidans. (Sand, 2001).....	87
Figura 4: Mecanismos de biolixiviación propuestos por Crundwell. a) Mecanismo indirecto. b) mecanismo indirecto de contacto. c) Mecanismo directo de contacto (Crundwell, 2003).....	88



## Índice de Gráficos

Gráfico 1: Ejemplo de las funciones de crecimiento $f_g(T)$ y muerte $f_d(T)$ microbiana. (Dixon y Petersen 2003) .....	14
Gráfico 3: Conversión de minerales y porcentaje de extracción de cobre en función del tiempo, columna 2 Collahuasi .....	42
Gráfico 2: Conversión de minerales y porcentaje de extracción de cobre en función del tiempo, columna 1 Collahuasi .....	42
Gráfico 4: Conversión de minerales y porcentaje de extracción de cobre con curado 2 kg ácido/ton mineral, columna 1, Collahuasi .....	43
Gráfico 5: Concentración de cobre en el efluente versus tiempo, calibración columna 1 Collahuasi .....	44
Gráfico 6: Concentración de ferroso en el efluente versus tiempo, calibración columna 1 Collahuasi .....	45
Gráfico 7: pH en el efluente versus tiempo, calibración columna 1 Collahuasi .....	46
Gráfico 8: Potencial versus tiempo, calibración columna 1 Collahuasi .....	47
Gráfico 9: Concentración de bacterias en el efluente columna 1, Collahuasi .....	48
Gráfico 10: Conversión de minerales y porcentaje de extracción de cobre en función del tiempo, columna 3 Los Bronces .....	49
Gráfico 11: Conversión de minerales y porcentaje de extracción de cobre en función del tiempo, columna 4 Los Bronces .....	50
Gráfico 12: Concentración de Cu en el efluente versus tiempo, calibración columna 3 de Los Bronces .....	51
Gráfico 13: Ferroso en el efluente versus tiempo, calibración de la columna 3 de Los Bronces..	52
Gráfico 14: pH en el efluente versus, calibración columna 3 de Los Bronces.....	52
Gráfico 15: Potencial versus tiempo, calibración columna 3 Los Bronces .....	53
Gráfico 16: Concentración de bacterias en el efluente en función del tiempo columna 3, Los Bronces .....	54
Gráfico 17: Efecto en la extracción de cobre de la variación en la temperatura de la solución de riego columna 1 Collahuasi .....	58
Gráfico 18: Efecto de la variación de la temperatura de la solución de riego columna 3 Los Bronces .....	58

Gráfico 19: Efecto de la variación de la altura de operación columna 1, Collahuasi.....	59
Gráfico 20: Efecto de la variación de la altura de la pila columna 3 Los Bronces.....	59
Gráfico 21: Efecto de la variación de la tasa de solución de riego columna 1 Collahuasi.....	60
Gráfico 22: Efecto de la variación en la tasa de riego de solución columna 3 Los Bronces.....	60
Gráfico 23: Efecto del cambio en la aireación de la pila, columna 1 Collahuasi.....	61
Gráfico 24: Efecto del cambio en la aireación de la pila, columna 3 Los Bronces.....	61
Gráfico 25: Efecto de la variación del radio de la columna, columna 1, Collahuasi.....	62
Gráfico 26: Efecto de la variación del radio de la columna, columna 3 Los Bronces.....	63
Gráfico 27: Efecto de la variación en la temperatura de operación columna 1 Collahuasi.....	64
Gráfico 28: Efecto de la variación de la temperatura de operación columna 3 Los Bronces.....	65
Gráfico 29: Efecto de la variación de la concentración inicial de bacterias en la columna 1, Collahuasi.....	66
Gráfico 30: Efecto de la variación de la concentración inicial de bacterias en la columna 3, Los Bronces.....	66
Gráfico 31: Efecto en la conversión de aplicar los parámetros encontrados en el análisis de sensibilidad columna 1 Collahuasi.....	68
Gráfico 32: Efecto en la conversión de aplicar los parámetros encontrados en el análisis de sensibilidad columna 3 Los Bronces.....	69
Gráfico 33: Concentración de cobre en el efluente versus tiempo columna 2 Collahuasi.....	93
Gráfico 34: Concentración de ferroso en el efluente versus tiempo columna 2 Collahuasi.....	93
Gráfico 35: pH en el efluente versus tiempo columna 2 Collahuasi.....	94
Gráfico 36: Potencial en el efluente versus tiempo columna 2 Collahuasi.....	94
Gráfico 37: Concentración de cobre en el efluente versus tiempo columna 4 Los Bronces.....	95
Gráfico 38: Concentración de ferroso en el efluente versus tiempo columna 4 Los Bronces.....	95
Gráfico 39: pH en el efluente versus tiempo columna 4 Los Bronces.....	96
Gráfico 40: Potencial en el efluente versus tiempo columna 4 Los Bronces.....	96

## Índice de Tablas

Tabla 1: Velocidades de disolución de las principales especies de cobre, al ser expuestas a una solución de ácido sulfúrico, ordenadas según su cinética relativa. (Domic, 2001).....	5
Tabla 2: Bacterias asociadas a la lixiviación de sulfuros y rango de temperatura y acidez óptimos para su desarrollo (Domic, 2001) .....	6
Tabla 3: Resumen de los factores y parámetros principales que afectan a la biolixiviación y a la recuperación de cobre (Brandl, 2001) .....	24
Tabla 4: Granulometría, mineralogía y condiciones de operación de las muestras empleadas.....	30
Tabla 5: Concentración inicial de especies en la solución de entrada.....	30
Tabla 6: Parámetros físicos utilizados en la calibración de Collahuasi y Los Bronces.....	32
Tabla 7: Constantes utilizadas en la calibración de Collahuasi y Los Bronces.....	34
Tabla 8: Parámetros fundamentales relativos al mineral utilizados en la calibración de Collahuasi y Los Bronces .....	34
Tabla 9: Parámetros fundamentales relativos a las bacterias mesófilas sulfo y ferroxidantes ....	34
Tabla 10: Parámetros empíricos iniciales [22] .....	37
Tabla 11: Constantes cinéticas determinadas en las calibraciones de Collahuasi y Los Bronces.	54
Tabla 12: Exponentes topológicos determinados en las calibraciones de Collahuasi y Los Bronces. ....	55
Tabla 13: Constantes de crecimiento (kg) de las bacterias mesófilas sulfo y ferroxidantes determinadas en las calibraciones de Collahuasi y Los Bronces.....	55
Tabla 14: Constantes de Monod relativas al S o al Fe (kgFe o (kg(S)) para las bacterias mesófilas sulfo y ferroxidantes determinadas en las calibraciones de Collahuasi y Los Bronces. ....	56
Tabla 15: Constantes de crecimiento de Monod (kgO <sub>2</sub> ) relativas al O <sub>2</sub> determinadas en las calibraciones de Collahuasi y Los Bronces. ....	56
Tabla 16: Rendimiento de las células por mol de Fe o S oxidado determinados en las calibraciones de Collahuasi y Los Bronces. ....	56
Tabla 17: Resumen del análisis de sensibilidad de las condiciones de operación .....	67
Tabla 18: Parámetros de operación obtenidos en el análisis de sensibilidad que mejoran el porcentaje de recuperación de cobre .....	67
Tabla 19: Extracción alcanzada modificando los parámetros de operación.....	68

Tabla 20: Comparación de los factores considerados los modelos de biolixiviación en términos de los fenómenos de las pilas de lixiviación (Watling, 2006).....	90
Tabla 21: Resumen de los pasos realizados para la calibración del modelo HeapSim con datos de Collahuasi.....	91
Tabla 22: Resumen de los pasos realizados para la calibración del modelo HeapSim con datos de Los Bronces .....	92

# 1 Introducción

## 1.1 Antecedentes Generales

La minería de cobre es la principal actividad económica del país, habiendo empresas estatales y privadas dedicadas a la explotación y obtención de este mineral. La principal empresa estatal es CODELCO y entre las empresas privadas se destaca Anglo American, que cuenta con cinco divisiones productivas en cuatro regiones del país y una oficina central en Santiago. Estas divisiones son: Los Bronces, Mantoverde, Mantos Blancos, El Soldado y el 44% de Collahuasi, además de la fundición Chagres [1]. De estas divisiones, las más importantes son Los Bronces y Collahuasi, que produjeron 221.800 [2] y 199.500 [3] toneladas de cobre fino durante el año 2011, respectivamente.

Anglo American, junto con las Universidades de Ciudad del Cabo y British Columbia desarrollaron el modelo de biolixiviación HeapSim [4] que permite obtener la biolixiviación en pilas y botaderos para poder estimar la producción de cobre.

Obtener el porcentaje de conversión en el tiempo por medio de esta herramienta permite realizar los ajustes y mejoras al funcionamiento de las pilas y botaderos de forma más rápida y mucho más económica, pues es posible disminuir el número de pruebas experimentales o bien guiar el desarrollo experimental para evaluar el impacto en la biolixiviación de cambios en las condiciones de operación. Esto podría ser de gran utilidad para Los Bronces, que actualmente utiliza el proceso de biolixiviación en botaderos, y Collahuasi, que está evaluando su aplicación en pilas, como método de obtención de cobre y además son las divisiones de Anglo American con mayor producción.

En las siguientes secciones se explica la importancia del cobre en nuestro país, en qué consiste el modelo de biolixiviación HeapSim realizado por Anglo American, cuáles son los fenómenos e interacciones que ocurren dentro de una pila o botadero y que factores pueden ser analizados utilizando el modelo HeapSim para mejorar el porcentaje de extracción de cobre en los minerales de Los Bronces y Collahuasi.

## 1.2 Antecedentes Bibliográficos

### 1.2.1 Minería del cobre en Chile

Chile es un país de grandes reservas minerales. En la minería metálica del país se destaca la producción de cobre, hierro, molibdeno, manganeso, plomo, zinc, oro y plata. De estos productos, los de mayor interés son el cobre y molibdeno, siendo este último un subproducto de la producción de cobre [5].

Los Andes chilenos son considerados el principal depósito cuprífero mundial, con cerca del 28% de las reservas identificadas, estimadas en 190 millones de TM [6]. Como resultado de esta abundancia, la minería ha sido desde siempre la principal actividad económica del país, representando cerca del 20% del PIB nacional [7].

Además de ser el país con las mayores reservas mundiales, Chile también es el principal productor de cátodos y concentrados de cobre, los que son exportados para ser procesados y obtener productos manufacturados [5]. En el año 2011 se produjeron en Chile 5,4 millones de TM de cobre estimado, que representan el 34% de la producción de cobre de mina mundial [6]. El principal país consumidor de cobre es China, el cual demandó aproximadamente 7,7 millones de TM durante el año 2010, seguido por la Unión Europea (2,9 millones de TM estimadas) y Estados Unidos (1,7 millones de TM estimadas) [8].

### 1.2.2 Los minerales de cobre y su tratamiento

Un mineral es un cuerpo cristalino de origen natural, inorgánico, sólido y con una composición química definida o que varía entre límites muy estrechos [9]. Los minerales de cobre son una mezcla heterogénea de compuestos de cobre, entre los cuales se destacan los óxidos y sulfuros, que son los compuestos más utilizados para su explotación comercial.

Los óxidos son todos aquellos que integran en su fórmula química el oxígeno como elemento constitutivo principal. Esta particularidad les otorga una especial facilidad para su disolución en soluciones ácidas o alcalinas [10]. Los minerales oxidados de cobre más importantes de acuerdo a su abundancia e importancia económica son la malaquita ( $Cu_2CO_3(OH)_2$ ), la crisocola ( $CuSiO_3 \cdot 2H_2O$ ) y la atacamita ( $Cu_2Cl(OH)_3$ ).

Los sulfuros son aquellas especies minerales que, además de su contenido de azufre en forma de sulfuro (valencia -2), tienen la particularidad de estar exentos de oxígeno en la especie mineralógica propiamente tal [10]. Los minerales sulfurados más importantes económicamente hablando son la calcosina ( $Cu_2S$ ), la covelina ( $CuS$ ), la bornita ( $Cu_5FeS_4$ ) y la calcopirita ( $CuFeS_2$ ).

También existen otros compuestos de cobre en un mineral, tales como carbonatos, cloruros, silicatos, etc.

Dependiendo de las características químicas de los minerales es la tecnología que se utiliza para extraer el cobre, las comúnmente utilizadas son concentración por flotación para tratar los sulfuros y la hidrometalurgia, para tratar los óxidos y mixtos. La flotación es un proceso físico-químico en el que el mineral molido se adhiere superficialmente a burbujas, lo que determina la separación del mineral de interés. Por otra parte, la hidrometalurgia es el proceso de refinación del cobre que utiliza tecnologías de lixiviación, extracción por solventes (SX) y electroobtención [11].

La ventaja principal de los procesos hidrometalúrgicos es que pueden ser aplicados tanto a óxidos como a sulfuros, además de ser procesos más económicos y de menor gasto energético.

### 1.2.3 La lixiviación

La lixiviación es la disolución preferente de uno a más componentes de una mezcla sólida por contacto con un disolvente líquido [12]. En el caso de la disolución del cobre, este se disuelve en una solución ácida (generalmente ácido sulfúrico).

Dependiendo de las condiciones de concentración del mineral (concentrado, mineral de alta ley o mineral de baja ley), y de sus características químicas y mineralógicas, (sulfuros, óxidos o mixtos) la lixiviación puede realizarse utilizando procesos basados en la irrigación (en pilas, botaderos o in situ) o basados en la agitación (en reactores) [13]. Actualmente, los procesos más utilizados son la lixiviación en pilas y en botaderos. La lixiviación en botaderos se aplica en minerales de cobre de ley marginal (ROM) mientras que la lixiviación en pilas se aplica a minerales chancados y apilados sobre un terreno previamente impermeabilizado. En ambos casos, la solución lixivante es aplicada sobre la superficie, percolando por gravedad. La solución drenada se colecta en piscinas, para luego ser enviada a la etapa de recuperación del metal de interés, obteniéndose una solución agotada, la cual es acondicionada y recirculada a la lixiviación [14]. La figura 1 muestra un diagrama de flujo del proceso de lixiviación:

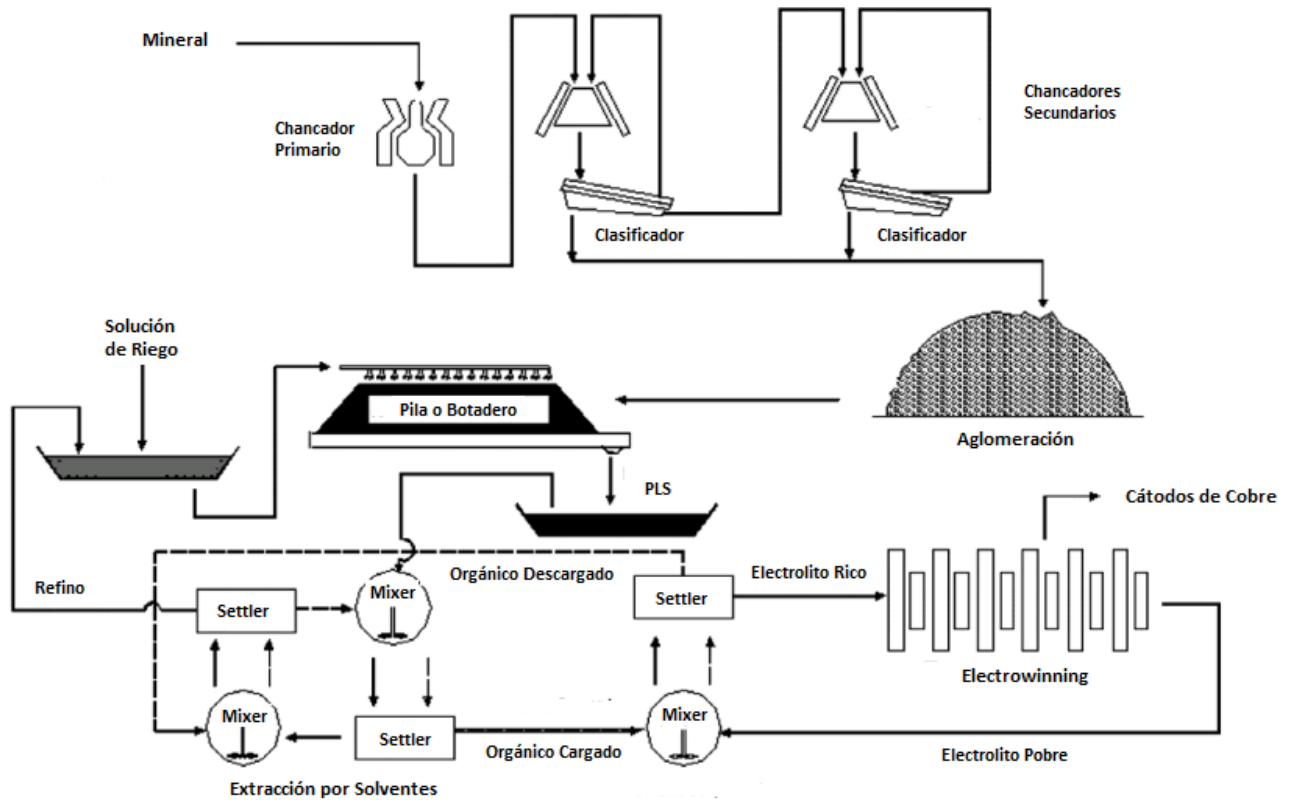


Figura 1: Diagrama de flujo del proceso de biolixiviación en pilas o botaderos. (Pradhan, 2008)

No todos los minerales presentes en una pila de lixiviación tienen la misma velocidad de disolución. La tabla 1 muestra la cinética de disolución de las distintas especies de minerales. El tiempo de lixiviación puede variar desde algunas semanas, en el caso de los minerales oxidados, hasta más de un año, para el caso de los sulfurados.

La recuperación de cobre desde un mineral sulfurado por la vía hidrometalúrgica requiere de la disolución de las especies sulfuradas de cobre contenidas en el mineral. En un ambiente abiótico, esta disolución es demasiado lenta como para ser de interés comercial. Sin embargo, la velocidad de lixiviación del mineral es fuertemente catalizada en presencia de microorganismos lixiviantes, este proceso de lixiviación que involucra microorganismos se conoce como biolixiviación [15].



Especies minerales de cobre	Cinética relativa	Tiempo de referencia
Carbonatos (malaquita, azurita) Sulfatos (calcantita, brochantita) Cloruros (atacamita)	Muy rápida (temperatura ambiente)	Segundos a minutos Disolución es completa
Óxidos cúpricos (tenorita) Silicatos (crisocola y dioptasa)	Rápida (requiere mayor acidez)	Horas Disolución es completa
Cobre nativo, óxidos cuprosos (cuprita) y algunos óxidos complejos con manganeso (copper wad y pitch)	Moderada (requiere oxidante)	Días a semanas Disolución puede no ser completa
Sulfuros simples (calcosina, covelina)	Lenta (requiere oxidante)	Semanas a meses Disolución puede no ser completa
Sulfuros complejos (bornita, calcopirita, enargita)	Muy lenta (requiere oxidante)	Años Disolución es incompleta

**Tabla 1: Velocidades de disolución de las principales especies de cobre, al ser expuestas a una solución de ácido sulfúrico, ordenadas según su cinética relativa. (Domic, 2001)**

#### 1.2.4 La biolixiviación

La biolixiviación es el proceso convencional de lixiviación pero catalizado biológicamente, es decir, se emplean microorganismos para disolver los minerales sulfurados, ante la necesidad de aumentar su cinética de disolución, liberando un metal de valor presente en un mineral o en un concentrado, que con métodos convencionales sería muy difícil de extraer. De esta manera, es un proceso químico, mediado por el agua y oxígeno atmosférico, y también un proceso biológico, mediado por microorganismos [16].

Las bacterias que intervienen en los procesos de biolixiviación son generalmente autótrofas, aeróbicas y quimiosintéticas [16]. Su capacidad autótrofa les permite sintetizar sus componentes celulares a partir de compuestos inorgánicos, como la fijación del  $CO_2$  de la atmósfera. También se caracterizan por ser organismos que viven en condiciones extremas (extremófilos), en este caso, las normales de los minerales: pH ácido y altas concentraciones de metales [16].

Todas estas características les confieren la clasificación de bacterias y arqueas quimiolitotróficas ferro-sulfo oxidantes. Uno de sus principales exponentes es la bacteria

*Acidithiobacillus ferrooxidans*, aislada por primera vez desde las aguas de una mina de carbón y cuyo descubrimiento se dio a conocer en 1947 [16].

Las bacterias quimiolitotróficas comenzaron a ser utilizadas en nuestro país en 1970, cuando se comenzó a experimentar en Chuquicamata con unos microorganismos capaces de obtener cobre de pilas de ripio que contenían mineral de muy baja ley y que no era posible extraer con los métodos tradicionales. Este fenómeno se estudió en terreno, aislándose y cultivándose estos microorganismos para luego sembrarlos en pilas de rípios, como una forma de mejorar el proceso que se da en forma natural [17].

Los microorganismos involucrados en la biolixiviación juegan un rol catalítico en la producción de ión férrico ( $\text{Fe}^{+3}$ ), pues participan en la oxidación del ión ferroso ( $\text{Fe}^{+2}$ ). El ión férrico es un agente fuertemente oxidante, que permite oxidar los minerales de sulfuro de cobre a sulfato de cobre, el que es soluble. Además de esto, las bacterias sulfooxidantes catalizan la oxidación del azufre a sulfato, regenerando el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Los posibles mecanismos de reacción utilizados por las bacterias están explicados en el anexo A.

Las pilas y los botaderos de minerales sulfurados tienen una composición mineralógica variable y distintas condiciones climáticas determinadas por el medio ambiente, por lo tanto representan un hábitat microbiológico complejo. Dependiendo de las condiciones que presente la pila, serán las bacterias que se desarrollarán en su interior. La tabla 2 muestra algunas de las bacterias asociadas a la oxidación de minerales sulfurados, la fuente de carbono y la temperatura y pH adecuados para su desarrollo.

Microorganismo	Crece por oxidación de:				Fuente de carbono		Temperatura	Acidez
	$\text{Fe}^{+2}$	$\text{S}^{-2}$	$\text{S}^0$	$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	$\text{CO}_2$	Levadura	°C	pH
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	+	+	+	+	+	-	20 – 35	1,5 - 2,5
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	-	-/+	+	+	+	-	21 – 35	1,5 - 2,6
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	+	+	-	-	+	-	30	1,2 - 2,0
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	+	+	+	+	+	+	45 – 60	3,0
<i>Sulfobacillus thermoferrooxidans</i>	+	+	-	-	+	+	46 – 60	3,0
<i>Leptospirillum thermoferrooxidans</i>	+	+	-	-	+	-	47 – 60	3,0
<i>Sulfolobus acidocaldarius</i>	+	+	+	+	+	+	60 – 80	3,0
<i>Acidianus archae</i>	+	+	+	+	+	+	61 – 80	2,5
<i>Metallosphaera archae</i>	+	+	+	+	+	+	62 – 80	2,5
<i>Sulfurococcus archae</i>	+	+	+	+	+	+	63 – 80	2,5

Nota: + señala que esta reacción procede habitualmente en términos positivos.  
- indica que la reacción normalmente no ocurre.

**Tabla 2: Bacterias asociadas a la lixiviación de sulfuros y rango de temperatura y acidez óptimos para su desarrollo (Domic, 2001)**

### 1.3 Modelos de biolixiviación

Los sub-procesos presentes en una pila de biolixiviación tienden a interactuar siguiendo ciertos patrones que, en la mayoría de los casos, son demasiado complejos para ser comprendidos intuitivamente. Cada sub-proceso puede controlar la velocidad de lixiviación bajo ciertas circunstancias, y este control puede cambiar de un proceso a otro en el curso de la biolixiviación dependiendo de las condiciones en las que esta se desarrolle. Con todo esto, determinar los efectos de ciertas variables en el desempeño de una pila o botadero de biolixiviación se hace prácticamente imposible sin la ayuda de una herramienta de modelación [18].

Dado que hoy en día se está buscando explotar minerales sulfurados por medio de la biolixiviación, se hace necesario tener herramientas para poder comprender los fenómenos que ocurren en las pilas o los botaderos, para así poder diseñar un proceso rentable y que optimice la recuperación de cobre.

El diseño de los procesos y la operación de las operaciones metalúrgicas puede ser facilitado por modelos matemáticos, que son una herramienta útil para entender la interacción de las variables más importantes en el comportamiento del proceso [19].

La idea es incrementar la velocidad de oxidación de los sulfuros, garantizar que haya una oxidación uniforme en la pila, evitar los “hot spots”, evitar la formación de azufre elemental (u oxidar completamente el azufre elemental formado) controlar la precipitación del hierro y asegurarse que la pila permanezca permeable a la solución de riego y al aire.

Para poder satisfacer los criterios anteriormente mencionados, se pueden utilizar dos aproximaciones: la empírica o la fundamental. La aproximación empírica sugiere que una ecuación empírica matemática multivariable puede ser desarrollada usando datos de pruebas de un grupo de columnas. El usuario debe entregar los valores de altura de la pila, tasa de riego, ley del mineral, aireación, entre otros, y el modelo genera instantáneamente perfiles de recuperación de cobre versus tiempo. La calidad de las predicciones del modelo depende de la calidad y el rango de los parámetros probados en las columnas. Esta aproximación no incluye necesariamente principios fundamentales o de ingeniería.

Por otra parte, la aproximación fundamental comienza con una representación conceptual de las reacciones y los fenómenos de transporte que ocurren dentro de la pila, expresando cada fenómeno matemáticamente por medio de ecuaciones fundamentales y resolviendo estas ecuaciones numéricamente [20].

A pesar de que en la industria se utilizan mucho más los modelos empíricos que los fundamentales, estos últimos tienen la gran ventaja de ser capaces de simular fenómenos que pueden ocurrir en terreno y no necesariamente en columnas. Entre estos fenómenos se encuentra la oxidación química de la pirita, que libera gran cantidad de calor durante la oxidación de sulfuro a sulfato, lo que hace que se catalice térmicamente. Este aumento de temperatura que puede ocurrir en las pilas, no es apreciable en las columnas.

El modelo fundamental también puede ayudar a la interpretación de las pruebas de laboratorio o a escala piloto y es una herramienta económica para evaluar rápidamente el resultado de variar parámetros sin la necesidad de probar más columnas.

En la literatura se han analizado y comparado 15 modelos fundamentales, algunos más simples que otros. De estos, cinco modelos corresponden al proceso de lixiviación abiótico, ocho a la biolixiviación en pilas y columnas, y dos a la predicción del drenaje de aguas ácidas de minas [21] (el detalle de la comparación entre los modelos de biolixiviación se encuentra en el anexo B). Dentro de los modelos de biolixiviación, se destaca el modelo HeapSim, el cual no se limita a simular un mineral en particular, de hecho ya se ha probado exitosamente en minerales refractarios de oro, minerales de sulfuro secundario de cobre, y minerales de blenda o esfalerita.

Además de lo anterior, HeapSim incorpora un modelo para el crecimiento bacteriano aplicable a seis tipos de microorganismos distintos, distinguiendo entre su función (sulfooxidante o ferrooxidante) y el rango de temperatura en el que viven (mesófilas, termófilas moderadas y termófilas extremas). Lo que más distingue al modelo HeapSim de los otros desarrollados, es su concepto único de hidrología de la pila, el cual dice que la solución de riego tiende a fluir a través de canales discretos separados por zonas estancas.

Finalmente HeapSim es el único modelo de biolixiviación que da cuenta explícitamente de la significativa resistencia a la difusión que resulta de la separación de la solución que fluye y la superficie reactiva del mineral en pilas regadas por goteo [21].

Sin embargo, al comparar el modelo HeapSim con otros modelos similares se observa que este no considera la convección natural en el transporte de gas, ni los efectos de la composición del gas que fluye de abajo hacia arriba en la pila. Además de esto, tampoco considera las pérdidas por conducción en la base de la pila, la distribución espacial de la ley del mineral y los cambios en la permeabilidad de la pila, ni efectos no lineales como el cambio en la porosidad del pellet [21].

En la siguiente sección se explican las ecuaciones fundamentales y los supuestos que toma en cuenta este modelo.

## 1.4 El modelo HeapSim

El modelo HeapSim es una herramienta que permite simular la biolixiviación. Este programa surgió como resultado del proyecto AMIRA P768A desarrollado por el Dr. David Dixon de la Universidad de British Columbia en colaboración con el Dr. Jochen Petersen de la Universidad de Ciudad del Cabo.

HeapSim combina el transporte de fluido, las reacciones químicas, la transferencia de masa, la transferencia de calor y modelos de cinética microbiana para generar una descripción global del proceso de biolixiviación. El programa consiste en una interfaz de Microsoft Excel que es usada para introducir las variables y presentar los resultados, además del modelo numérico en FORTRAN [22].

Los autores identificaron cuatro fenómenos principales que interactúan en una pila de biolixiviación. Estos fenómenos son:

- *Fenómenos a escala de grano/microbio:* Incluyen el mecanismo y la dinámica de oxidación y disolución de los tipos de mineral individual, la deposición y remoción de los productos de sulfuro intermedios, el anclaje microbial y la oxidación de ferroso a férrico y de los compuestos de sulfuro, la precipitación de la jarosita y otros fenómenos superficiales.
- *Fenómenos a escala de partículas:* Se refiere a la difusión de las especies disueltas por la matriz porosa de partículas y la distribución de los granos en la matriz de mineral, así como la interacción de la ganga con la solución.
- *Fenómenos del aglomerado/solución:* Consideran la dinámica del transporte de microbios y de las especies disueltas, la colonización de los microorganismos y el transporte de masa gas-líquido de oxígeno y dióxido de carbono.
- *Fenómenos a escala de la pila:* Incluyen los patrones y la dinámica del flujo de solución y por lo tanto el transporte de las especies disueltas a través del mineral, el transporte de gas y la transferencia de calor [23].

## 1.5 Descripción del modelo HeapSim

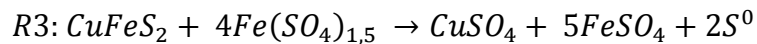
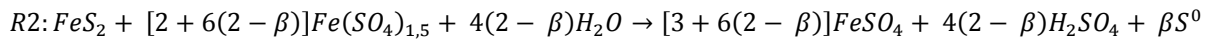
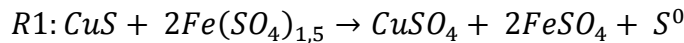
El modelo de biolixiviación HeapSim toma en cuenta la dinámica microbiana, el transporte por difusión, la hidrología de la pila y otros procesos a gran escala. Para poder utilizar el programa se hace necesario entender las interacciones entre los procesos de transporte y las reacciones que ocurren en las fases sólida, líquida y gaseosa.

A continuación se describen los cuatro niveles incorporados en el modelo.

### 1.5.1 Reacciones químicas y biológicas

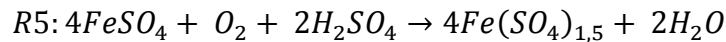
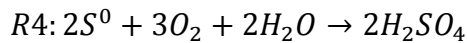
Para simular las reacciones químicas, se considera la presencia de siete minerales distintos, estos son: óxido de cobre, limonita, bornita, idaita, covelina, pirita y calcopirita.

Para efectos de la explicación, se tomarán como ejemplo las siguientes reacciones químicas:

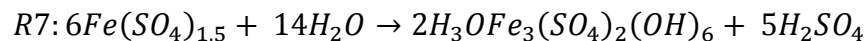
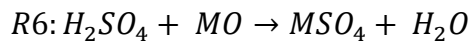


Siendo  $R1$ ,  $R2$  y  $R3$  las reacciones entre la covelina, la pirita y la calcopirita contenidas en el mineral y el férrico de la solución de lixiviación, respectivamente.

El término  $\beta$  puede tomar valores entre 0,5 y 1, dependiendo del potencial redox [24].



$R4$  y  $R5$  corresponden a las reacciones de oxidación de sulfuro y hierro respectivamente, que son consideradas reacciones biológicas.



Finalmente, los autores del modelo han planteado la reacción  $R6$  para describir el consumo de ácido sulfúrico por la ganga (siendo  $M$  un ión metálico divalente) y la reacción  $R7$  para la producción de jarosita.

La velocidad de cada reacción heterogénea de lixiviación ( $R1$ ,  $R2$  y  $R3$ )  $j$  está dada por:

$$r_j = \frac{1}{\epsilon_s} \frac{dg_j}{dt} = \frac{g_{j,o}}{\epsilon_s} \frac{dX_j}{dt} \quad (1)$$

Siendo  $g$  la ley del mineral y  $X_j$  la conversión de la reacción  $j$ . La ecuación se divide por el término  $\epsilon_s$  que representa la fracción de líquido estanco, para cambiar las unidades a las de velocidad de reacción ([mol/kg(líquido estanco)/s]).

La velocidad de conversión del mineral, para las reacciones  $R1$ ,  $R2$  y  $R3$ , incorpora funciones para el efecto de la temperatura, la composición de la solución y el tipo de mineral:

$$\frac{dX_i}{dt} = k_j(T) f_j(C) W_j (1 - X) \quad (2)$$

Donde  $k_j(T)$  es la constante dada por la ecuación de Arrhenius que se define de la siguiente forma:

$$k_j(T) = k(T_o) \exp \left[ -\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \right] \quad (3)$$

Siendo  $T_o$  la temperatura de referencia y  $T$  la temperatura de trabajo.

La función de la concentración implementada en el modelo para las reacciones  $R1$ ,  $R2$  y  $R3$  es la siguiente:

$$f_j(C) = \frac{C_{Fe^{+3}}}{(k_A + C_{Fe^{+3}})^{(1-m)} (k_B + C_{Fe^{+2}})^m} \quad (4)$$

Siendo  $C_{Fe^{+3}}$  la concentración de férrico,  $C_{Fe^{+2}}$  la concentración de ferroso,  $k_A$  el parámetro para la transferencia de masa del férrico y  $k_B$  el parámetro de reducción del ferroso.

Esta ecuación puede representar cualquiera de las tres más comunes formas de control electroquímico de velocidad dependiendo de los valores de  $k_A$  y  $k_B$ . Cuando ambos son cero y  $m \approx 0,5$ , entonces controla la descomposición anódica del mineral. Cuando  $k_A = 0$  y  $k_B \gg C_{Fe^{+2}}$ , controla la reducción de férrico. Finalmente cuando  $k_A \gg C_{Fe^{+3}}$  y  $k_B \gg C_{Fe^{+2}}$  lo que controla es la transferencia de masa del férrico.

El término  $W_j(1 - X)$  da cuenta del cambio del área superficial que reacciona en el tiempo. Los autores del modelo justifican su uso pues, el modelo convencional de aproximación del “shrinking sphere” funciona sólo para partículas compuestas exclusivamente de mineral lixiviable, y el modelo del núcleo sin reaccionar (“shrinking core model”) funciona sólo para partículas de ganga que son porosas en forma homogénea y que tienen las partículas de mineral bien distribuidas.

En la realidad, el mineral puede encontrarse como partículas libres o agrupadas en la superficie de la ganga o dentro de la misma, así como también en vetas permeando la matriz de la ganga [18].

La forma general de este término, es la siguiente:

$$W_j(1 - X) = (1 - X)^\phi \quad (5)$$

Siendo  $(1 - X)$  la fracción de mineral no reaccionada y  $\phi$  un parámetro empírico que toma valores desde 0,5 a 3, dependiendo de cómo se suponga la forma del mineral, que puede ir desde esferas uniformes hasta una amplia gama de tamaños.

La velocidad de las reacciones R4 y R5 (oxidaciones microbianas) depende de la población de microorganismos y toma la siguiente forma:

$$r = \frac{1}{y} \frac{dN}{dt} + k_m \cdot f(N) \quad (6)$$

Donde

$$\frac{dN}{dt} = N \cdot \{crecimiento - muerte\} \quad (7)$$

Siendo  $N$  la población microbiana.

El término “*crecimiento*” de la ecuación 7 está definido por la velocidad específica de crecimiento de los microorganismos  $k_g$ . El crecimiento de estos depende de la disponibilidad de nutrientes, la temperatura y de la presencia de factores inhibidores de crecimiento.

El efecto de los nutrientes en la velocidad de crecimiento específico está descrito por el modelo de Monod, es decir:

$$k_g = k_g^{max} \cdot f_{L,b} = k_g^{max} \cdot \frac{C_L}{K_{L,b} + C_L} \quad (8)$$

Donde  $k_g^{max}$  es la velocidad de crecimiento específico máximo alcanzable cuando la concentración de nutriente limitante no impide el crecimiento,  $C_L$  es la concentración del sustrato limitante del crecimiento y  $K_{L,b}$  es la constante de saturación/Monod para especies de bacterias  $b$ .

El efecto de los factores inhibidores de crecimiento se expresa como:

$$f_{I,b} = \frac{K_{I,b}}{K_{I,b} + C_I} \quad (9)$$



Donde  $K_{I,b}$  es la constante de inhibición de crecimiento para las especies  $b$  de bacterias y  $C_I$  representa la concentración del factor inhibidor de crecimiento. Para  $C_I \ll K_{I,b}$ ,  $f_{I,b} \rightarrow 1$  y la inhibición de crecimiento es baja. Por otra parte, para  $C_I \gg K_{I,b}$ ,  $f_{I,b} \rightarrow 0$  la inhibición de crecimiento es alta.

El término “*muerte*” de la ecuación 7 depende de la temperatura de la pila, asumiendo que un aumento de la temperatura por sobre cierto límite resulta en una rápida muerte de los microorganismos.

Se sabe que  $k_g$  va variando de acuerdo a la función de crecimiento, que es dependiente de la temperatura  $f_g(T)$ , de la temperatura de muerte  $f_d(T)$  y del factor endógeno de decaimiento  $k_e$ , por lo que se utiliza el siguiente modelo para el cambio en la población microbiana:

$$\frac{dN}{dt} = N k_g^{max} [f_g(T)(\Pi(1 + k_e) - k_e) - f_d(T)] \quad (10)$$

Donde

$$\Pi = \prod_i f_{L,i} \prod_j f_{I,j} \quad (11)$$

La muerte natural de los microbios ( $k_e$ ) afecta cuando  $\Pi \neq 1$ . Esto quiere decir que los microorganismos mueren cuando las condiciones de crecimiento no son las ideales.

Los términos  $f_{L,b}$  y  $f_{I,b}$  para las bacterias sulfo y ferrooxidantes respectivamente, se definen de la siguiente forma:

$$f_{L,S} = \frac{C_{O_2}}{K_{L,S,O_2} + C_{O_2}} \cdot \frac{g_{S^0}}{K_{L,S,S^0} + g_{S^0}} \quad (12)$$

$$f_{I,S} = \frac{K_{I,S,O_2}}{K_{I,S,O_2} + N_S} \quad (13)$$

$$f_{L,Fe} = \left[ 1 - \exp\left(\frac{C_{H_2SO_4}}{K_{L,Fe,H_2SO_4}}\right) \right] \cdot \left[ \frac{C_{Fe^{+2}}}{K_{L,Fe,Fe^{+2}} + C_{Fe^{+2}}} \right] \cdot \left[ \frac{C_{O_2}}{K_{L,Fe,O_2} + C_{O_2}} \right] \quad (14)$$

$$f_{I,S} = \frac{K_{I,Fe}}{K_{I,Fe} + N_{Fe}} \quad (15)$$

Donde  $S$  y  $Fe$  se refieren a los microorganismos sulfo y ferrooxidantes respectivamente.

De esta forma, se tiene que  $K_{L,S,O_2}$  corresponde a la constante de Monod relativa al oxígeno para las bacterias sulfooxidantes,  $K_{L,S,S^0}$  es la constante de Monod relativa al azufre para las bacterias sulfooxidantes,  $K_{L,Fe,H_2SO_4}$  es la constante de Monod relativa al ácido sulfúrico para las bacterias ferrooxidantes,  $K_{L,Fe,Fe^{+2}}$  es la constante de Monod relativa al ferroso para las bacterias

ferrooxidantes y  $K_{L,Fe,O_2}$  es la constante de Monod relativa al oxígeno para las bacterias ferrooxidantes.

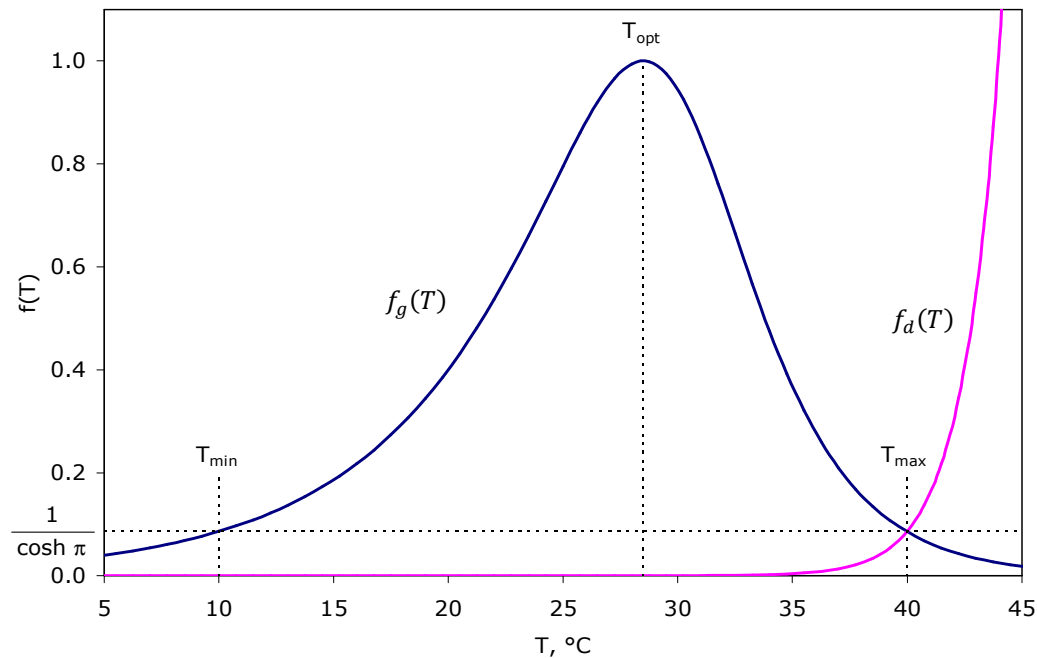
Por otra parte,  $K_{I,S,O_2}$  corresponde a la constante de inhibición de crecimiento para las bacterias sulfooxidantes,  $K_{I,Fe}$  es la constante de inhibición de crecimiento para las bacterias ferrooxidantes,  $N_{Fe}$  es la población de bacterias ferrooxidantes y  $N_S$  es la población de bacterias sulfooxidantes.

Por lo tanto, la velocidad de las reacciones biológicas (reacciones R4 y R5) se describe de acuerdo a la siguiente expresión:

$$r = \sum_{b=1}^B N_b f_{g,b}(T) \left[ \frac{\prod_b k_{g,b}^{max}}{y_b} + k_{m,b} \right] \quad (16)$$

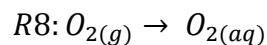
Siendo  $b$  la especie microbiana y  $B$  el número total de especies.

El gráfico a continuación muestra la forma de la función de crecimiento  $f_g(T)$ , de la función de muerte  $f_d(T)$  y la posición relativa de  $T_{min}$ ,  $T_{max}$  y  $T_{opt}$ .



**Gráfico 1: Ejemplo de las funciones de crecimiento  $f_g(T)$  y muerte  $f_d(T)$  microbiana. (Dixon y Petersen 2003)**

Las reacciones R4 y R5 hacen uso del oxígeno disuelto el cual es absorbido de la fase gas:



La concentración de saturación del oxígeno disuelto se calcula a partir de la ley de Henry.

$$C_{O_2}^* = k(T, C) P_{O_2} = k^{\otimes}(T) \sigma(C) P_{O_2} \quad (17)$$

Donde  $P_{O_2}$  es la presión parcial de oxígeno y  $k(T, C)$  es la solubilidad del oxígeno disuelto por unidad de presión parcial [molal/atm], esta expresión puede ser escrita como el producto entre la solubilidad del oxígeno en agua pura  $k^{\otimes}(T)$  y el factor de salinidad  $\sigma(C)$ , que da cuenta de la disminución de la solubilidad del oxígeno en presencia de sales en solución, aunque este fenómeno no es considerado en el modelo [25].

La solubilidad del oxígeno en agua pura, toma la siguiente forma:

$$k^{\otimes}(T) = \left( \frac{A + BT + CT^2 + DT \ln T}{RT} \right) \quad (18)$$

Siendo A, B, C y D constantes empíricas y R la constante universal de los gases.

Por lo tanto, la velocidad de producción de oxígeno disuelto se modela como:

$$r_8 = k_L a (C_{O_2}^* - C_{O_2}) \quad (19)$$

Donde  $k_L a$  es el coeficiente de transferencia gas-líquido.

El término  $C_{O_2}^*$  representa la concentración de equilibrio de oxígeno en la solución [26] y puede ser determinado por correlaciones termodinámicas [25], mientras que  $C_{O_2}$  corresponde a la concentración de oxígeno en la fase líquida [18].

El sistema gas-líquido puede imponer una seria limitación en la velocidad de biolixiviación de la pila, especialmente cuando la ley y/o la reactividad del sulfuro es alta.

Dado que el oxígeno es poco soluble en agua, se puede asumir que la acumulación de oxígeno en la solución es despreciable. Por lo tanto, se hace una aproximación al estado estacionario asumiendo que la producción neta de oxígeno es cero. Es decir, la velocidad de producción de oxígeno disuelto se modela como:

$$r_8 = k_{La} (C_{O_2}^* - C_{O_2}) = 3r_4 + r_5 \quad (20)$$

La velocidad de consumo de ácido por la ganga se modela como una reacción de primer orden para la concentración de ácido sulfúrico (ver R6), asumiendo que no hay un consumo importante durante el transcurso de la lixiviación, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$r_6 = k_{H_2SO_4} C_{H_2SO_4} \quad (21)$$

La precipitación de la jarosita se aproxima asumiendo equilibrio lineal entre el ácido libre y el férrico [4].

$$k_7(T) = \frac{C_{H_2SO_4}}{C_{Fe^{+3}}} \quad (22)$$

Siendo  $k_7(T)$  la constante de precipitación de equilibrio [4].

### 1.5.2 Transporte de Solutos

Para modelar esta parte, la pila es dividida conceptualmente en columnas cilíndricas. Se asume que la solución lixiviante gotea de igual forma en todas las columnas, por lo tanto es posible modelar la pila considerando solo una columna cilíndrica. De estudios experimentales anteriores, se sabe que las soluciones tienden a fluir en la pila en canales discretos separados por regiones estancas que son accesibles solo por difusión. En el caso de usarse riego por goteo, la separación entre el fluido y la solución estanca es mucho más notoria. Por lo tanto, para modelar el transporte de soluto se adoptó la “estructura de Turner” que modela los canales verticales de flujo separados por vías de difusión estancadas que describen la convección y la difusión en la pila.

Las especies transportables corresponden a las especies que son de interés en la solución de lixiviación. De acuerdo a las reacciones químicas mencionadas anteriormente, las especies consideradas son: sulfato de cobre [ $CuSO_4$ ], sulfato ferroso [ $FeSO_4$ ], sulfato férrico [ $Fe(SO_4)_{1,5}$ ], ácido sulfúrico [ $H_2SO_4$ ], bacterias sulfooxidantes [*mesófilas, termófilas moderadas, termófilas extremas*] y bacterias ferrooxidantes [*mesófilas, termófilas moderadas, termófilas extremas*] [4].

Cabe señalar que el efecto de las reacciones químicas en el balance del agua es ignorado. Además de lo anterior, en este caso no se ha intentado dar cuenta de los productos de la disolución de la ganga [24].

El transporte de las especies químicas y biológicas ocurre en ambas direcciones en las siguientes interfaces: mineral-solución estanca, solución estanca-solución que fluye y gas-solución estanca. El movimiento de las especies ocurre por difusión en la solución estanca, por convección en la solución que fluye y en el gas [27].

Definiendo el largo efectivo como  $\tilde{R} = \tau R$  y un poro adimensional dado por  $\xi = r/R$ , siendo  $\tau$  el factor de tortuosidad,  $r$  la distancia al centro y  $R$  el radio total, es posible obtener un balance de masa adimensional para las especies químicas y biológicas en la solución estanca, este balance se muestra en la ecuación 23:

$$\left(1 + \frac{1}{\rho \epsilon_s} \frac{S_i}{C_{S,i}}\right) \frac{\partial C_{S,i}}{\partial t} = \left\{\frac{D_i}{\tilde{R}^2}\right\} \left[\frac{1}{\xi^n} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi^n \frac{\partial C_{S,i}}{\partial \xi}\right)\right] + \Gamma_i \quad (23)$$

Donde  $S_i$  es la concentración adsorbida de especies  $i$  en el mineral,  $C_{S,i}$  es la concentración de especies  $i$  en la solución estanca,  $D_i$  es la difusividad de la especie  $i$  en la pila. Por otra parte,  $n$  corresponde al factor geométrico (0 si se usan coordenadas cartesianas, 1 cilíndricas y 2 para las esféricas).

El término a la izquierda de la ecuación corresponde a la acumulación en el tiempo, mientras que el primer término a la derecha corresponde a la difusión de acuerdo a la ley de Fick y el segundo a la generación de especies.

Esta ecuación corresponde a una aproximación pseudo 2D, que ha sido empleada por Dixon y Petersen para el modelo HeapSim, el cual considera la difusión de las especies disueltas dentro y fuera de los poros estancos (ya sea en grandes partículas o en el líquido estanco en el lecho de la pila adyacente a los canales de flujo) para representar la dimensión lateral, mientras que la solución que fluye domina en la dimensión vertical.

La ecuación 23 puede escribirse de distinta forma, dependiendo si se trata de especies químicas (ecuación 24) o de microorganismos (ecuación 25), estas dos formas se muestran en las siguientes expresiones:

$$\frac{\partial C_{S,i}}{\partial t} = \left\{ \frac{D_i}{\tilde{R}^2} \right\} \left[ \frac{1}{\xi^n} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^n \frac{\partial C_{S,i}}{\partial \xi} \right) \right] + \sum_j v_{ij} r_j \quad (24)$$

$$\left( 1 + \frac{1}{\rho \epsilon_s} \left( \frac{S_{i,max} K_{L,i}}{1 + K_{L,i} C_i} \right) \right) \frac{\partial C_{S,i}}{\partial t} = \left\{ \frac{D_i}{\tilde{R}^2} \right\} \left[ \frac{1}{\xi^n} \frac{\partial}{\partial \xi} \left( \xi^n \frac{\partial C_{S,i}}{\partial \xi} \right) \right] + \frac{dN}{dt} \quad (25)$$

La diferencia entre las ecuaciones 24 y 25 se debe a que en el caso de las especies químicas la fracción  $\frac{S_i}{C_{S,i}}$  es cero, mientras que para los microorganismos, la fracción se calcula a partir del modelo de adsorción de Langmuir reemplazado en la ecuación 25, donde  $S_{i,max}$  es el número máximo de bacterias que pueden ser adsorbidas por kg de mineral y  $K_{L,i}$  es la constante de equilibrio de adsorción para la especie  $i$ .

Por otra parte, el término que da cuenta de la generación de especies también es distinto. Para las especies químicas, la generación corresponde a la sumatoria del producto entre el coeficiente estequiométrico de la especie  $i$  en la reacción  $j$  que corresponde a  $v_{ij}$  y la velocidad de la reacción  $j$  que corresponde a  $r_j$ .

Para el caso de las bacterias, el término relativo a la generación de especies corresponde a  $\frac{dN}{dt}$  mostrado en la ecuación 10.

Las condiciones de borde para la ecuación 23 se muestran a continuación.

En  $\xi = 0$  se tiene no hay flujo a través del borde, es decir:

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial \xi} \right|_{\xi=0} = 0 \quad (26)$$

En  $\xi = 1$  el borde coincide con el canal del seno de la solución. Por lo tanto se considera transporte de especies en la solución en ese punto [24].

Las condiciones iniciales/de borde son [27]:

$$C_{s,i}(\xi, 0) = C_{s,i,0} \quad (27)$$

$$C_{s,i}(\xi = 1, t) = C_{f,i} \quad (28)$$

La convección hacia abajo de las especies transportables llevadas por la solución que fluye y la transferencia lateral de estas especies en la mezcla estanca en la entrada de las vías estancas puede ser escrita como:

$$\frac{\partial C_{f,i}}{\partial t} = -\frac{u_f}{\epsilon_f Z} \frac{\partial C_{f,i}}{\partial \zeta} - (n+1) \frac{\epsilon_s D_i}{\epsilon_f \tilde{R}^2} \left. \frac{\partial C_{s,i}}{\partial \xi} \right|_{\xi=1} \quad (29)$$

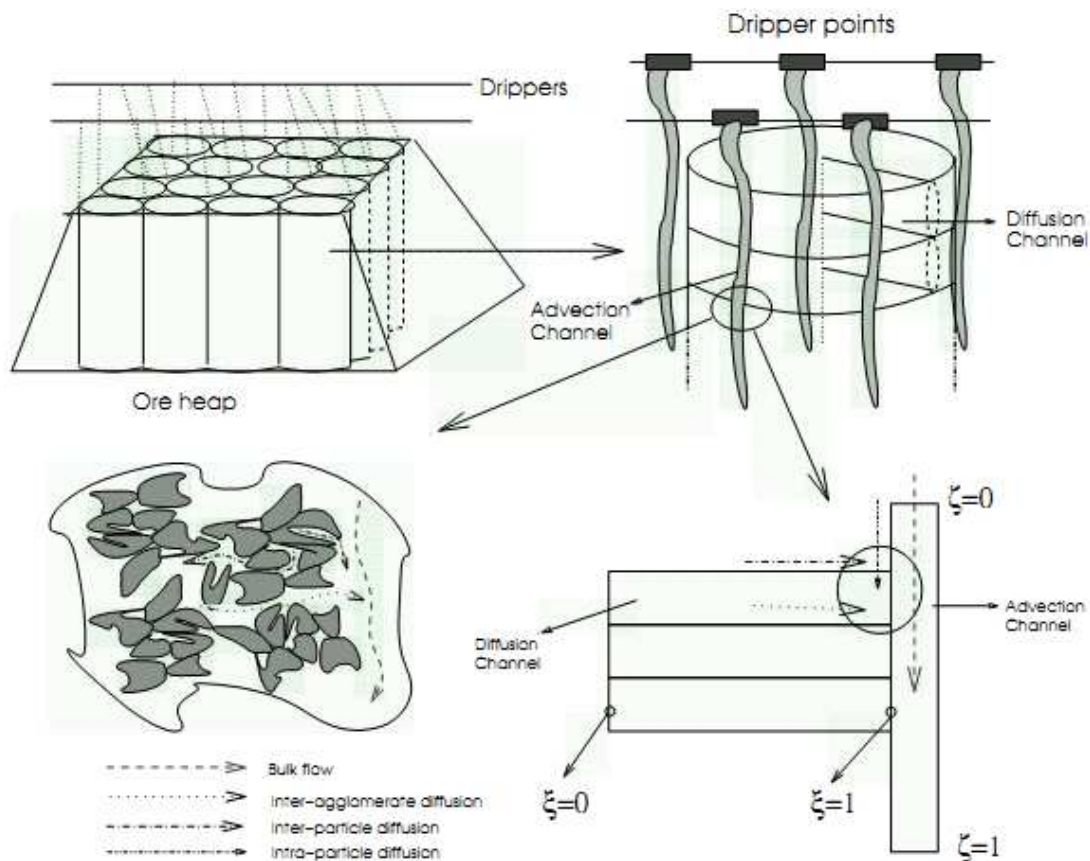
Donde  $u_f$  corresponde a la velocidad superficial del flujo líquido,  $Z$  es la altura de la columna,  $\epsilon_f$  es la fracción másica de líquido. Además de esto se ha definido la altura adimensional de la pila como  $\zeta = z/Z$ .

Las condiciones iniciales/de borde de la ecuación son las siguientes:

$$C_{f,i}(\zeta, 0) = C_{f,i,0} \quad (30)$$

$$C_{f,i}(0, t) = C_{f,i,feed} \quad (31)$$

La figura 2 muestra como se divide la pila y como se modelan los canales de convección y difusión de las especies transportables.



**Figura 2: Modelo conceptual de la pila de biolixiviación y detalle de la estructura de Turner. (Dixon y Petersen, 2003)**

### 1.5.3 Transporte de Calor

El modelo de transporte de calor es importante en la lixiviación de los sulfuros de cobre pues, las bacterias que catalizan las reacciones de oxidación son sensibles a la temperatura. Además, la velocidad de las reacciones claves en la pila es dependiente de la temperatura.

Para realizar el modelo del transporte de calor, se tomaron en consideración los siguientes supuestos:

1. La pila está compuesta de las siguientes tres fases:
  - Una fase estanca compuesta por todos los sólidos y la solución estanca.
  - Una fase líquida fluyendo hacia abajo.
  - Una fase gaseosa fluyendo hacia arriba.
2. Las tres fases están en equilibrio térmico a cualquier profundidad de la pila.
3. La fase gaseosa está saturada con vapor de agua en todos los puntos de la pila.
4. Todas las propiedades físicas y térmicas de la pila permanecen constantes y uniformes a lo largo de cada ciclo de lixiviación.

Tomando en cuenta lo anterior, se consideró que el transporte de calor a través de la pila es a través de las siguientes vías:

- Conducción a través de los sólidos y de la solución estanca.
- Convección por la solución de lixiviación fluyendo hacia abajo y la fase gaseosa (incluyendo vapor de agua) fluyendo hacia arriba [4].

En términos adimensionales, el balance de entalpía puede escribirse de la siguiente manera:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau_c} \frac{\partial^2 T}{\partial \zeta^2} - \left[ \frac{F_f(T)}{\tau_f} - \frac{F_v(T)}{\tau_a} \right] \frac{\partial T}{\partial \zeta} + \tilde{Q} \quad (32)$$

El término de la izquierda representa la acumulación de calor, mientras que los términos a la derecha corresponden al calor por conducción, al calor por convección de la fase líquida, al calor por convección de la fase gas y al calor generado por las reacciones respectivamente.

La generación de calor ( $\tilde{Q}$ ) se calcula por las reacciones  $R_4$  y  $R_5$  [28]. De acuerdo a la estequiometría, el calor generado es:

$$Q = 1200r_4 + 400r_5 \quad (33)$$

La ecuación anterior es integrada en coordenadas radiales para obtener el calor generado promedio  $\bar{Q}$  a lo largo de las vías de difusión. El término  $\tilde{Q}$  de la ecuación 32 esta dado por:

$$\tilde{Q} = \frac{\bar{Q}}{(\overline{\rho C_p})_h} \quad (34)$$

En la ecuación 32,  $\tau_c$ ,  $\tau_f$  y  $\tau_a$  son las escalas de tiempo de conducción, convección en la fase líquida y convección en la fase gaseosa respectivamente. Estos términos tienen la siguiente forma:

$$\tau_c = \frac{(\overline{\rho C_p})_h Z^2}{\bar{k}} \quad (35)$$

$$\tau_f = \frac{(\overline{\rho C_p})_h Z}{G_f C_{pf}} \quad (36)$$

$$\tau_a = \frac{(\overline{\rho C_p})_h Z}{G_a C_{pa}} \quad (37)$$

Siendo  $\overline{C_p}$  la capacidad calorífica promedio de la pila,  $\rho$  la densidad de la pila,  $Z$  la altura de la pila,  $\bar{k}$  la conductividad térmica,  $G_f$  el flujo másico de líquido,  $G_a$  el flujo másico de aire seco,  $C_{pf}$  la capacidad calorífica del líquido y  $C_{pa}$  la capacidad calorífica del aire seco.



Por otra parte, la función  $F_f(T)$  incorpora la evaporación de la solución de lixiviación y  $F_v(T)$  representa el grado de presencia del vapor de agua en la fase gaseosa.

Las condiciones de borde son:

$$-\frac{1}{\tau_c} \frac{\partial T}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=0} = \sum \tilde{q} + \frac{1}{\tau_f} [T_f - T|_{\zeta=0}] \quad (38)$$

$$-\frac{1}{\tau_c} \frac{\partial T}{\partial \zeta} \Big|_{\zeta=1} = \frac{1}{\tau_a} \left\{ \left[ 1 + \frac{c_{pv}}{c_{pa}} \omega_a \psi(T_a) \right] [T|_{\zeta=1} - T_a] + \frac{\lambda}{c_{pa}} [\psi(T|_{\zeta=1}) - \omega_a \psi(T_a)] \right\} \quad (39)$$

La ecuación 38 da cuenta del flujo de calor en la superficie de la pila y del calor que entra durante la aplicación de la solución de lixiviación. Por otra parte, la ecuación 39 da cuenta de la pérdida de calor debido a la saturación (con vapor de agua) o al aire aplicado en la base de la pila.

El término de flujo se escribe como:

$$\sum \tilde{q} = \frac{\sum q}{(\rho C_p)_h Z} \quad (40)$$

Donde

$$\sum q = q_{convección} + q_{evaporación} + q_{radiación} \quad (41)$$

#### 1.5.4 Transporte de Oxígeno

Aunque el flujo de gas está usualmente bien distribuido en las pilas aireadas, asegurando un suministro abundante de oxígeno, el suministro de CO<sub>2</sub> puede ser limitado. Además, en pilas sin aireación o con poca permeabilidad la disponibilidad de oxígeno puede ser limitada. En el modelo solo se considera el balance de masa del oxígeno [18].

Para el transporte de oxígeno a través de la pila, se tomaron los siguientes supuestos:

1. El flujo total de aire seco no disminuye significativamente por el consumo de oxígeno (Aproximación de Boussinesq)
2. La difusión de oxígeno es despreciable comparada con la convección.
3. Se puede asumir estado estacionario (la velocidad neta del oxígeno de entrada por convección es igual a la velocidad neta del oxígeno consumido) [4].

Además de esto, y debido a las presiones en las que trabajan comúnmente las pilas, la concentración y la densidad del gas pueden ser obtenidas de la ecuación de gases ideales.

Ecuación de estado estacionario:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{G_g C_{g,O_2}}{\rho_g} \right) = \epsilon_s r_8 \rho_h \quad (42)$$

Siendo  $\rho_h$  la densidad de la pila,  $\rho_g$  la densidad del gas,  $G_g$  el flujo másico de gas y  $C_{g,O_2}$  la concentración de oxígeno en el gas en [mol/m<sup>3</sup>]. El subíndice  $g$  hace referencia al gas total presente, es decir: aire seco (N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> + otros) y vapor.

Aproximación de Boussinesq se escribe de la siguiente forma:

$$G_g = G_a(1 + \psi) \quad (43)$$

Donde  $G_a$  representa el flujo másico de aire seco y  $\psi$  es la humedad de saturación.

De la ley de los gases ideales, es posible expresar la densidad del gas y la concentración de la siguiente forma:

$$\rho_g = \frac{P_g M_g}{RT} \quad (44)$$

$$C_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{RT} \quad (45)$$

Siendo  $M_g$  la masa molar del gas.

Reemplazando las ecuaciones 43, 44 y 45 en la ecuación 42 se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{G_a}{P_g} \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{(1 + \psi)}{M_g} P_{O_2} \right) = \epsilon_s r_8 \rho_h \quad (46)$$

Gracias a la aproximación de Boussinesq, el peso molecular puede ser definido de acuerdo a la ecuación [27]:

$$\frac{(1 + \psi)}{M_g} = \frac{1}{M_a} + \frac{\psi}{M_v} \quad (47)$$

Donde  $M_a$  corresponde a la masa molar del aire seco y  $M_v$  a la masa molar del vapor de agua.

Si se reemplaza la ecuación anterior en la ecuación 46 se obtiene:

$$\frac{G_a}{P_g} \frac{\partial}{\partial z} \left( \left( \frac{1}{M_a} + \frac{\psi}{M_v} \right) P_{O_2} \right) = \epsilon_s r_8 \rho_h \quad (48)$$

Luego, derivando los términos de la ecuación, reordenando y expresando la distancia en forma adimensional como  $\zeta = z/Z$  se tiene la siguiente ecuación para el transporte de gas.

$$\frac{\partial P_{O_2}}{\partial \zeta} = \frac{\frac{Z \rho_h P_g \epsilon_s r_8}{G_a} - \frac{\psi'}{M_v} \frac{\partial T}{\partial \zeta} P_{O_2}}{\frac{1}{M_a} + \frac{\psi}{M_v}} \quad (49)$$

La condición de borde de esta ecuación en la base de la pila es:

$$P_{O_2} |_{\zeta=1} = 0,21 \left( \frac{M_v}{M_v + M_a \psi |_{\zeta=1}} \right) P_{\infty} \quad (50)$$

### 1.5.5 Resolución del modelo

Resolviendo la ecuación 16 y la ecuación 20 en forma iterativa hasta que la solución converja, se obtiene la concentración de oxígeno, la velocidad de producción del férrico y la velocidad de producción del ácido. Las ecuaciones 1, 21 y 22 son evaluadas para obtener las velocidades de las reacciones  $R1 - R3$ ,  $R6$  y  $R7$  respectivamente. Estas velocidades son luego usadas en la ecuación de transporte de soluto para obtener la concentración de las especies, mientras que  $r_8$  calculado de la ecuación 19 es usado para la ecuación de transporte de gas.

Para poder analizar los resultados entregados por el modelo, se hace necesario estudiar la influencia de los factores que afectan el proceso de biolixiviación en las pilas y botaderos, estos factores se describen en la siguiente sección.

## 1.6 Factores que afectan a la biolixiviación

En el caso de la biolixiviación, la recuperación de cobre depende, dentro de cierto rango, de la actividad bacteriana, la que se ve aumentada o disminuida dependiendo de las condiciones ambientales en las que se encuentre la pila o el botadero. Condiciones óptimas de humedad, pH, temperatura, fuentes de energía y nutrientes a lo largo de la pila, además de la ausencia de inhibidores del crecimiento son algunos de los factores que permiten una óptima recuperación de cobre.

La tabla 3 muestra la mayoría de los parámetros que influyen en la recuperación de cobre en una pila de biolixiviación.

Factor	Parámetros
<b>Fisicoquímicos</b>	Temperatura, pH, potencial redox, presencia de $O_2$ y $CO_2$ , disponibilidad de nutrientes, transferencia de masa, concentración de $Fe(III)$ , presencia de inhibidores, etc.
<b>Biológicos</b>	Diversidad microbiana, densidad de población, actividad microbiana, tolerancia a metales, distribución espacial de los microorganismos, adhesión de los microorganismos a las partículas de mineral, habilidades de adaptación e inoculo.
<b>Características del mineral</b>	Composición y tipo de mineral, consumo de ácido, granulometría, disgregación del mineral, área superficial, porosidad, interacciones galvánicas, formación de sulfuros secundarios [29].
<b>Condiciones de operación</b>	Flujo, distribución y temperatura de la solución ácida que entra. Flujo, distribución y temperatura de la aireación, altura de la pila.

**Tabla 3: Resumen de los factores y parámetros principales que afectan a la biolixiviación y a la recuperación de cobre (Brandl, 2001)**

A continuación se detallan algunos de los factores relacionados con las condiciones de operación que pueden influir en la biolixiviación:

### 1.6.1 Aireación

La aireación aporta con el oxígeno ( $O_2$ ) y el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) necesario para las bacterias, las cuales necesitan un ambiente aeróbico y  $CO_2$  para la regeneración de biomasa. Si las pilas no son apropiadamente aireadas, se pueden producir condiciones anaeróbicas en el interior. La aireación puede acelerar las reacciones y por lo tanto disminuir el tiempo del ciclo de lixiviación [13].

## 1.6.2 Irrigación

Existen dos tipos de irrigación, continua y discontinua. Se cree que la irrigación discontinua favorece la disolución del metal pues, con este tipo de riego, se pueden encontrar distintas vías para que la solución fluya a través del mineral. Estudios han demostrado que la irrigación diaria en presencia de bacterias es más efectiva que una vez a la semana [30]. En la industria, la frecuencia de la irrigación se determina por la velocidad de evaporación y de concentración del metal en la fase líquida de salida.

El ácido de la solución de riego, no solo interacciona con las especies que contienen cobre, sino que también con especies reactivas de la ganga. El consumo de ácido por la ganga es directamente proporcional a la concentración de ácido y este puede ser reducido sin afectar necesariamente la extracción de cobre.

Al regar la pila debe tenerse en cuenta la necesidad de que la solución se distribuya uniformemente sobre su superficie. La selección del sistema de riego es un punto clave para el éxito del proceso, ya que, si se elige bien, se puede evitar que la solución se canalice en la superficie y en el lecho interno de la pila, permitiendo que por todo el mineral pase la cantidad de ácido necesaria para obtener el cobre [31].

## 1.6.3 Temperatura

Los microorganismos presentes en las pilas o botaderos pueden ser clasificados por el rango de temperatura en el que pueden sobrevivir. Por debajo de esas temperaturas, los microorganismos se inactivan y por sobre ese rango se destruyen. La biolixiviación de minerales es un proceso exotérmico, controlar la temperatura en las pilas es complicado. Dixon y Petersen establecieron que existe una correlación entre la temperatura, la aireación y la tasa de irrigación, los cuales determinan la distribución de la temperatura en el interior de las pilas.

## 1.6.4 pH

Los microorganismos que participan en la biolixiviación son acidófilos, siendo incapaces de desarrollarse a un pH mayor a 3. Por ejemplo, el pH óptimo para la biolixiviación utilizando *A. ferrooxidans* se encuentra entre 2 y 2,5. Algunas consideraciones pueden producir que se opere a un pH distinto del óptimo, por ejemplo, se ha observado que a un pH mayor a 2 ocurre la precipitación de jarosita, dificultando la oxidación de los sulfuros del mineral. Tanto la oxidación del ión ferroso como la de los sulfuros reducidos tienden a hacer variar el pH de la solución, tanto por consumo de protones, como por generación de ellos [32].

### **1.6.5 Potencial redox (Eh)**

La oxidación de las especies reducidas depende del movimiento o transferencia de electrones, por lo tanto influye en el metabolismo de las bacterias, el potencial redox corresponde a la relación entre férrico y ferroso. De esta manera, la medida del potencial es un indicador de la actividad microbiana. Normalmente, la extracción de los sulfuros alcanza sus mayores velocidades una vez que el Eh de la solución ácida ha superado los 400-450 [mV] [32], encontrándose el óptimo entre 600 y 800 [mV] [16].

### **1.6.6 Granulometría**

La cinética de la biolixiviación puede mejorar cuando el tamaño de las partículas es menor, pues los microorganismos tienen una mayor área de contacto. Sin embargo, se debe tener en cuenta que partículas muy finas pueden afectar a la permeabilidad de la pila y a la distribución del oxígeno que entra por aireación.

### **1.6.7 Altura de la Pila**

La altura de las pilas depende en primer lugar de si estas son ROM o de mineral chancado. Las pilas ROM normalmente tienen grandes alturas, la altura de las pilas de mineral chancado depende de las características físicoquímicas del mineral. Se debe tomar en cuenta también que la aireación disminuye con la profundidad del lecho, afectando la recuperación de cobre.

### **1.6.8 Curado**

Consiste en un pretratamiento con ácido concentrado al mineral que se va a colocar en la pila a lixiviar. Su objetivo es producir una condición favorable para la 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. Este pretratamiento neutraliza la ganga y al hacerlo permite una mejor concentración de ácido a lo alto de la columna de mineral.

## 1.7 Descripción y justificación del proyecto

El presente proyecto consistió en la calibración, validación y aplicación del modelo HeapSim para estimar las producciones de cobre de los minerales de Los Bronces y Collahuasi.

El modelo de biolixiviación HeapSim desarrollado por Jochen Petersen y David Dixon en conjunto con Anglo American, surge como una alternativa para realizar estos estudios, que de otra manera tomarían un largo tiempo. Para poder utilizar el modelo se hace necesario realizar la calibración de los parámetros para que estos reflejen el comportamiento del mineral que se desea estudiar. Esto se realiza buscando los parámetros que reproduzcan el comportamiento de los datos experimentales tomados de estudios realizados en columnas.

La calibración y posterior validación de los resultados, se realizó utilizando datos experimentales de estudios en columnas de las divisiones Collahuasi y Los Bronces, que son las divisiones de mayor producción de Anglo American. Para cada mineral se utilizaron datos experimentales de dos columnas, una base para la calibración y la otra para validar los parámetros empíricos encontrados.

La calibración del modelo, no solo permite la estimación de las producciones de cobre, sino que también la evaluación del impacto que tendrían cambios en las condiciones de operación, sin tener que recurrir a largos estudios. Para estimar este impacto, se realizó un análisis de sensibilidad de los parámetros de operación del modelo, se determinó cuales eran los más influyentes, y se estimó la variación en la extracción de cobre al aplicar los nuevos parámetros de operación.

## **2 Objetivos**

### **2.1 Objetivo General**

- Determinar el valor de los parámetros empíricos para calibrar el modelo de biolixiviación HeapSim para estimar producciones de Cobre de Los Bronces y Collahuasi.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Reconocer los parámetros del modelo y la influencia de las condiciones de operación en el porcentaje de extracción de cobre.
- Evaluar la fidelidad del modelo al ser comparado con resultados obtenidos en columnas y pilas de Los Bronces y Collahuasi.
- Determinar el diseño y las condiciones de operación que aumentan el porcentaje de extracción de cobre para las pilas de biolixiviación para distintas mineralogías y distribuciones granulométricas.



### 3 Metodología

El trabajo realizado consistió en el ajuste de los parámetros del modelo de biolixiviación HeapSim utilizando muestras de distintas mineralogías de Los Bronces y Collahuasi, para poder estimar la producción de cobre de las pilas. Además, se realizó un análisis de sensibilidad de los parámetros de operación que permitió estimar la influencia de estos en el porcentaje de recuperación de Cobre.

Los parámetros del programa se ajustaron a partir de datos experimentales de columnas que funcionaron en condiciones estándar (caso base). En un principio, el programa se ejecutó con los datos obtenidos de una calibración anterior realizada por Anglo American para un mineral de Los Bronces. Realizando un procedimiento iterativo de ajuste manual, se variaron los valores de los parámetros de acuerdo a las curvas de extracción de cobre, férrico, pH y potencial redox en el efluente en función del tiempo, obtenidos de las pruebas experimentales.

Los datos experimentales empleados y el detalle del procedimiento, se describe en las secciones siguientes.

#### 3.1 Datos experimentales

Para la realización de la calibración y el posterior análisis de sensibilidad de los parámetros, se recibieron dos conjuntos de resultados de estudios de lixiviación realizados con muestras de mineral ROM de la división Los Bronces y de Collahuasi, pertenecientes al conglomerado Anglo American Chile.

Para la calibración y análisis de sensibilidad de Collahuasi, se utilizaron los datos de las columnas 1 y 2, siendo la columna 1 el caso base, pues trabajó en condiciones estándar y la columna 2 una columna con las mismas condiciones que el caso base pero con 2 [kg de ácido/ton de mineral] de curado. Ambas columnas tenían la misma granulometría (<44 [mm]) y estaban compuestas principalmente de covelina y calcopirita.

Para el caso de las muestras de Los Bronces, la columna 3 corresponde a la condición estándar de operación, mientras que la columna 4 tiene distinto diámetro, altura, granulometría y temperatura con respecto al caso base. Cabe destacar que las muestras de Los Bronces corresponden a un botadero, por lo tanto la distribución granulométrica es mucho mayor que en el caso de Collahuasi, lo que afecta la permeabilidad de la columna. Además de esto, las muestras de Los Bronces contenían más tipos de minerales que las de Collahuasi.

La tabla 4 muestra el detalle de la granulometría y la mineralogía de las muestras, además de las condiciones de operación. La tabla 5 muestra la concentración de la solución de entrada a las columnas. Es importante destacar que las concentraciones en la solución de entrada variaron levemente en función del tiempo, esta situación está considerada en el modelo HeapSim.

Descripción	Unidades	Collahuasi		Los Bronces		
		col 1	col 2	col 3	col 4	
Altura de carga real	[m]	5,91	6,01	5,40	6,20	
Altura de carga nominal	[m]	6,00	6,00	5,40	6,20	
Diámetro columna	[m]	0,2	0,2	0,5	0,2	
Densidad aparente de carga (base seca)	[TMS/m <sup>3</sup> ]	1,54	1,56	1,80	1,50	
Especies	CuO	[%]	-	-	0,01	0,01
	Fe(OH) <sub>3</sub>	[%]	-	-	0,26	0,26
	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	[%]	-	-	0,04	0,04
	Cu <sub>3</sub> FeS <sub>4</sub>	[%]	-	-	0,04	0,04
	CuS	[%]	0,20	0,20	0,01	0,01
	FeS <sub>2</sub>	[%]	-	-	1,74	1,74
	CuFeS <sub>2</sub>	[%]	0,07	0,05	0,21	0,21
Granulometría	[mm]	<44	<44	<203	<25	
Curado	[kg/ton]	-	2	-	-	
Temperatura de operación	[°C]	23	23	16	12	
Temperatura de la solución de riego	[°C]	11	11	16	12	
Tasa de riego	[l/m <sup>2</sup> /h]	4,9	4,8	5	5	
Aireación	[m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h]	-	-	-	-	

Tabla 4: Granulometría, mineralogía y condiciones de operación de las muestras empleadas

Especies en la solución de entrada	Unidades	Collahuasi		Los Bronces	
		col 1	col 2	col 3	Col 4
[H <sup>+</sup> ]	[g/l]	9,8	9,8	6,3	6,3
[Fe <sup>+2</sup> ]	[g/l]	3,4	3,4	0,0	0,0
[Fe <sup>+3</sup> ]	[g/l]	0,9	0,9	0,3	0,3
[Cu <sup>+2</sup> ]	[g/l]	0,1	0,1	1,0	1,0
[meso FeOx]	[bact/l]	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>
[meso SOx]	[bact/l]	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>

Tabla 5: Concentración inicial de especies en la solución de entrada

Para poder comparar los resultados entregados por el modelo y de esta forma realizar la calibración y validación, se utilizaron los siguientes datos experimentales en función del tiempo:

- Porcentaje de extracción de cobre (%)
- Concentración de cobre en el efluente (g/l)
- Concentración de ferroso en el efluente (g/l)
- pH en el efluente
- Potencial en el efluente (mV)

Es importante señalar que la curva que corresponde al porcentaje de extracción de cobre se calcula a partir de la concentración de cobre en el efluente para el caso de los datos experimentales.

## 3.2 Procedimiento

### 3.2.1 Calibración del modelo HeapSim

En esta sección se muestra como calibrar el modelo ajustando una serie de parámetros en forma manual hasta que los resultados coincidan con los datos experimentales anteriormente mencionados.

Los parámetros presentes en el modelo pueden dividirse en tres categorías básicas:

- Físicos
- Fundamentales
- Empíricos

Los llamados “físicos” se refieren a los definidos por el usuario del programa y varían con cada aplicación. Estos corresponden a los parámetros de diseño y sus efectos en los resultados pueden ser determinados mediante un análisis de sensibilidad, como el que se realizó en el presente trabajo. Entre los parámetros físicos se pueden mencionar las condiciones de operación tales como la altura, temperatura, flujo y temperatura de la solución de riego, aireación, densidad de la columna, aglomeración, curado, la concentración inicial de especies en la solución de entrada y el porcentaje de cada especie presente en la muestra. También se incluyen en esta categoría parámetros como el tiempo total de simulación y el largo en horas de cada paso de la iteración que resuelve el modelo.

La tabla 6 muestra los parámetros físicos utilizados en la calibración de Los Bronces y de Collahuasi.

Parámetros Físicos	Unidad	Columna 1 Collahuasi	Columna 3 Los Bronces
Paso de tiempo para la simulación	[h]	12	12
Tiempo total de simulación	[d]	360	450
Nodos activos de la pila	[nodo]	12	12
Nodos para radio de la pila	[nodo]	8	8
Factor de forma	[ ]	1	1
Altura de la pila	[m]	5,9	5,4
Capa de drenaje	[m]	0,1	0
Densidad del mineral	[kg/m3]	1540	1800
Temperatura de operación	[°C]	23	16

Humedad	[t agua/t mineral]	0,07	0,07
Aireación	[m3/m2hr]	-	-
Velocidad de aplicación de la solución	[l/m2h]	4,9	5
Temperatura solución ácida	[°C]	11	16
Espacio regadores	[m]	0,01	0,23
Curado ácido	[kg acido/t mineral]	0	0
[H+]	[g/l]	9,8	6,3
[Fe+2]	[g/l]	3,4	0
[Fe+3]	[g/l]	0,9	0,3
[Cu+2]	[g/l]	0,1	1
[meso FeOx]	[bact/l]	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>
[meso Sox]	[bact/l]	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>
CuO	[%]	-	0,01
Fe(OH) <sub>3</sub>	[%]	-	0,26
Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	[%]	-	0,04
Cu <sub>3</sub> FeS <sub>4</sub>	[%]	-	0,04
CuS	[%]	0,20	0,01
FeS <sub>2</sub>	[%]	-	1,74
CuFeS <sub>2</sub>	[%]	0,07	0,21
Coeficiente de transf. Gas-liq de oxígeno	[1/h]	38	38
Velocidad de disolución de la ganga	[l/molh]	0,001	0,001
Latitud	[°]	-21	-30
Elevación	[m]	4400	1700
Humedad relativa	[%]	70%	70%
Temp. Ambiente mínima	[°C]	-10	-5
Temp. Ambiente máxima	[°C]	20	20
Atenuación solar promedio	[%]	85%	85%
Declinación solar	[°]	0	0

**Tabla 6: Parámetros físicos utilizados en la calibración de Collahuasi y Los Bronces**

En la categoría de los “fundamentales” se encuentran parámetros tales como constantes u otros que se estén disponibles en la literatura, y que no se espera varíen significativamente de una aplicación a otra. Entre los parámetros fundamentales se puede mencionar la energía de activación de las especies presentes, el peso molecular, algunos parámetros relativos a las bacterias presentes tales como la temperatura óptima para su crecimiento o la relación  $k_e/k_g$ , entre otros.

La tabla 7 muestra los los parámetros fundamentales (constantes), mientras que las tablas 8 y 9 muestran los parámetros fundamentales relativos a las especies minerales y a las bacterias respectivamente. Todos estos parámetros fueron utilizados tanto en la calibración de Los Bronces como en la de Collahuasi.

Parámetros Fundamentales (Constantes)	Unidad	Valor
Difusividad Cu	[m <sup>2</sup> /s]	0,00000001
Difusividad Fe(II)	[m <sup>2</sup> /s]	0,00000001
Difusividad Fe(III)	[m <sup>2</sup> /s]	0,00000001
Difusividad H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[m <sup>2</sup> /s]	0,00000001
Difusividad mesoFeOx	[m <sup>2</sup> /s]	0,00000001
Difusividad mesoSOx	[m <sup>2</sup> /s]	0,00000001
Peso molecular Cu	[g/mol]	63,54
Peso molecular Fe(II)	[g/mol]	55,85
Peso molecular Fe(III)	[g/mol]	55,85
Peso molecular H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[g/mol]	98,07
Peso mesoFeOx	[g/mol]	10 <sup>12</sup>
Peso mesoSOx	[g/mol]	10 <sup>12</sup>
Constante de vel. oxidación de ferroso	[ ]	1870
Temperatura de referencia ox. Ferroso	[°C]	100
Energía activación ox. Ferroso	[J/mol]	68600
Temperatura mínima (noche)	[°C]	-60
Temperatura máxima (madrugada)	[°C]	40
Capacidad calórica del mineral	[J/kg-°C]	1000
Capacidad calórica de la solución	[J/kg-°C]	4184
Capacidad calórica del aire seco	[J/kg-°C]	1000
Capacidad calórica del vapor de agua	[J/kg-°C]	1840
Calor latente de vaporización del agua	[J/kg]	2360000
Conductividad de la pila sólida	[W/m-K]	3
Coef. De transferencia pila-aire	[W/m <sup>2</sup> -K]	2

Número de Lewis de agua en aire	[ ]	1,25
Absorbancia solar de la sup. de la pila	[ ]	0,5
Emisividad de la superficie de la pila	[ ]	0,3
Factor de vista al cielo de la pila	[ ]	0,75

**Tabla 7: Constantes utilizadas en la calibración de Collahuasi y Los Bronces**

Parámetros fundamentales (relativos al mineral)	T <sup>0</sup> [°C]	E <sub>a</sub> [J/mol]	n [molal]	k <sub>A</sub> [molal]	k <sub>B</sub> [molal]	Potencial de pasivación [mV]	Rend. pirita/ Pre-pas. calcopirita [mol S <sup>0</sup> /mol]
óxido de cobre	25	20000					
limonita	25	20000					
bornita	35	25000	0,15	0,15	0,00001	2000	
idaíta	75	80000	0,5	0,015	0,00001	2000	
covelina	25	80000	0,5	0,00001	0,00001	2000	
pirita	55	75000	0,5	0,00001	0,00001	2000	0
calcopirita	25	60000	0,5	0,00001	0,00001	550	50

**Tabla 8: Parámetros fundamentales relativos al mineral utilizados en la calibración de Collahuasi y Los Bronces**

Parámetros Fundamentales (Relativos a las bacterias)	Unidad	mesófilas ferroox.	mesófilas sulfoox
Tasa de decaimiento, k <sub>e</sub> /k <sub>g</sub>	[1/h]	10%	10%
Factor de inhibición de crecimiento, K <sub>g</sub> (Y)	[cel molal]	1	1
Límite de ácido	[molal]	0,007	-
Constante de mantenimiento, k <sub>m</sub>	[1/h]	0	0
Coefficiente de partición Sólido - Líquido	[attached/free]	100	100
Adsorción máxima	[cel molal]	10	10
Constante de adsorción	[L/teracel]	10	10
Temperatura min, viable, T <sub>min</sub>	[°C]	10	5
Temp. Máxima viable, T <sub>max</sub>	[°C]	45	48
Temperatura óptima, T <sub>opt</sub>	[°C]	38	38

**Tabla 9: Parámetros fundamentales relativos a las bacterias mesófilas sulfo y ferrooxidantes**

Finalmente, los parámetros llamados “empíricos” son todos los parámetros desconocidos y su valor debe ser determinado por ajuste.

En este trabajo se determinaron por ajuste los parámetros empíricos que se enumeran a continuación:

- La constante cinética ( $k_o$ ) de cada mineral presente en las muestras.
- El exponente topológico ( $\phi$ ), de los minerales presentes.
- La constante de crecimiento ( $k_g$ ) para las bacterias mesófilas sulfo y ferrooxidantes.
- La constante de Monod para las bacterias mesófilas sulfo y ferrooxidantes relativas al  $S$  o al  $Fe$  ( $k_g(Fe)$  o  $k_g(S)$ ).
- La constante de crecimiento de Monod ( $k_g(O_2)$ ) relativa al  $O_2$ .
- El rendimiento de las células por mol de  $Fe$  o  $S$  oxidado.

Dado que en las muestras de Collahuasi sólo hay 2 tipos de minerales (covelina y calcopirita) se debió determinar 12 parámetros. Por otra parte, para el caso de Los Bronces los parámetros a determinar son 22. El cambio en la cantidad de parámetros se debe a que en Collahuasi solo se tuvieron que determinar 2 constantes cinéticas y 2 exponentes topológicos, mientras que en Los Bronces se tuvieron que determinar 7 constantes cinéticas y 7 exponentes topológicos. Con respecto a los parámetros relativos a las bacterias, en ambos casos se determinó igual cantidad de parámetros, que corresponden a 8 en total, 4 relativos a las bacterias sulfooxidantes y 4 relativos a las bacterias ferrooxidantes.

Además de los parámetros anteriormente mencionados, el modelo HeapSim permite incluir eventos, que corresponden al cambio de uno o varios parámetros en un momento particular durante las pruebas experimentales [24]. Estos parámetros pueden ser:

- Flujo de irrigación
- Flujo de aireación
- Temperatura de operación
- Concentración de alimentación de los componentes disueltos. Estos son:  $Cu$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $H^+$  y microorganismos.

Al incluir estos eventos en la simulación, se puede determinar el efecto que pueden tener los periodos de inoculación; cambiando la concentración de alimentación de los microorganismos, los cambios en la irrigación, las fallas en las bombas, etc.

## 3.2.2 Determinación de parámetros

### 3.2.2.1 Consideraciones

Para calibrar el mineral de Collahuasi se tomaron en cuenta sólo dos especies, la covelina y la calcopirita, pues estas eran las presentes en el mineral estudiado. Para el caso de Los Bronces se tomaron en cuenta las siete especies con las que trabaja el modelo.

El valor inicial de los parámetros empíricos fue tomado de una calibración anterior realizada por Anglo American para una muestra de Los Bronces [22].

Generalmente, los inóculos de los laboratorios contienen entre  $10^7$  y  $10^8$  [cel/ml] [33]. En este caso no se realizaron experimentos relacionados con las bacterias, por lo que se tiene muy poca información. Por lo tanto, se asumió que estas se encontraban en una menor concentración ( $10^6$  [cel/l]) dentro de las columnas al inicio de la lixiviación. Esta condición se asumió para todos los tipos de bacterias, pero, dada la temperatura de operación de las pilas estudiadas, se asumió constantes de crecimiento igual a 0 para las termófilas moderadas y las termófilas extremas. Si bien la concentración de bacterias asumida es baja comparada con la concentración de los inóculos en los laboratorios, se tienen antecedentes de trabajos anteriores donde se ha asumido este mismo valor en columnas con características similares a las empleadas en el presente trabajo [22].

### 3.2.2.2 Condición inicial

Se simuló el modelo utilizando los parámetros físicos provenientes de las condiciones de operación de los estudios en las columnas. Los parámetros fundamentales se obtuvieron de la literatura y los empíricos iniciales fueron sacados de una calibración anterior realizada en Anglo American con un set de 14 columnas con muestras de mineral de Los Bronces [22]. Además de esto, para la condición inicial no se consideraron los eventos.

En la tabla 10 se muestran los valores de los parámetros empíricos iniciales utilizados en la calibración de la columna 1 de Collahuasi y la columna 3 de Los Bronces.



Parámetros Empíricos iniciales	Unidad	Columna 1 Collahuasi	Columna 3 Los Bronces
Constante cinética $k_0$ (CuO)	[1/h]	-	1
Constante cinética $k_0$ (Fe(OH) <sub>3</sub> )	[1/h]	-	0,3
Constante cinética $k_0$ (Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> )	[1/h]	-	0,08
Constante cinética $k_0$ (Cu <sub>3</sub> FeS <sub>4</sub> )	[1/h]	-	0,01
Constante cinética $k_0$ (CuS)	[1/h]	0,00005	0,00005
Constante cinética $k_0$ (FeS <sub>2</sub> )	[1/h]	-	0,00001
Constante cinética $k_0$ (CuFeS <sub>2</sub> )	[1/h]	0,00004	0,00004
Exponente topológico $\phi$ (CuO)	[ ]	-	1
Exponente topológico $\phi$ (Fe(OH) <sub>3</sub> )	[ ]	-	2
Exponente topológico $\phi$ (Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> )	[ ]	-	1,5
Exponente topológico $\phi$ (Cu <sub>3</sub> FeS <sub>4</sub> )	[ ]	-	1
Exponente topológico $\phi$ (CuS)	[ ]	1	1
Exponente topológico $\phi$ (FeS <sub>2</sub> )	[ ]	-	1,5
Exponente topológico $\phi$ (CuFeS <sub>2</sub> )	[ ]	1,5	1,5
Cte. crecimiento (MesoFeOx)	[1/h]	0,1	0,1
Cte. crecimiento (MesoSOx)	[1/h]	0,06	0,06
Cte. Monod (Fe) mesoFeOx	[molal]	0,0001	0,0001
Cte. Monod (S) mesoFeOx	[molal]	0,2	0,2
Cte. Monod (O <sub>2</sub> ) mesoFeOx	[molal]	0,00005	0,00005
Cte. Monod (O <sub>2</sub> ) mesoSOx	[molal]	0,00005	0,00005
Rendimiento $y$ (MesoFeOx)	[teracel/mol]	1	1
Rendimiento $y$ (MesoSOx)	[teracel/mol]	6	6

Tabla 10: Parámetros empíricos iniciales [22]

### 3.2.2.3 Iteraciones

Como el objetivo es estimar las producciones de cobre, la curva que se pretende ajustar es la que corresponde al porcentaje de extracción de cobre. Las otras curvas utilizadas para la calibración sirven para mejorar este ajuste y sobre todo para comprobar que los parámetros seleccionados dan cuenta de las condiciones de la columna y de la actividad bacteriana.

Para ajustar las curvas se utilizó un criterio de inspección visual. Lo que se buscó fue reproducir los datos experimentales de forma tal que visualmente disminuyera el error entre estos y los resultados entregados por el modelo, privilegiando el ajuste de los últimos días de simulación por sobre los primeros.

Para poder determinar los parámetros empíricos, se utilizó un método iterativo por ajuste manual que se dividió en siete pasos principales. El detalle de cada paso realizado se describe a continuación:

- Condición Inicial: Corresponde a los parámetros empíricos al inicio de la calibración. Los parámetros físicos usados son las condiciones de operación de las columnas estudiadas, es decir, la columna 1 en el caso de Collahuasi y la columna 3 en el caso de Los Bronces, mostrados en la tabla 6. Los parámetros fundamentales fueron tomados de la literatura y los empíricos de una calibración anterior realizada por Anglo American [22]. Al simular el modelo y comparar los resultados con los datos experimentales, se observó que estos valores no reflejaron el comportamiento de las muestras estudiadas, por lo que se procedió a la calibración.
- Paso 1: En este paso se realiza el primer ajuste de la constante cinética de las  $j$  especies presentes  $k_{oj}$ . Lo que se pretende es ajustar los valores de acuerdo a las curvas de porcentaje de extracción de cobre versus tiempo y observar la influencia de este parámetro con respecto al cobre presente en el efluente. Se comienza a iterar con la constante del mineral que esté en mayor proporción en la muestra, luego se van probando valores para las constantes de los sulfuros y finalmente con la constante cinética de los óxidos.
- Paso 2: Luego de calibrar la constante cinética, se revisan los valores del exponente topológico  $\phi_j$  de las  $j$  especies presentes en las muestras. Este parámetro está comúnmente en el rango 0,5 - 3. Su ajuste también pretende mejorar la curva de conversión versus tiempo y revisar si este parámetro tiene alguna influencia en el gráfico de Cu en el efluente versus tiempo. El procedimiento para este parámetro es similar que el caso anterior, se ajusta primero el exponente topológico del mineral más abundante en la muestra y posteriormente el de los sulfuros y óxidos.

Luego de ajustar los parámetros correspondientes a la cinética del mineral, se procede con el ajuste de los referentes a la cinética de las bacterias presentes en la pila.

- Paso 3: Este paso corresponde al ajuste de la constante de crecimiento de las bacterias mesófilas ( $k_g$ ), tanto ferroxidantes como sulfooxidantes. De acuerdo a la literatura el rango de valores en los que se encuentra este parámetro va entre 0,01 y 0,2 [1/h]. El ajuste de este parámetro influye en las curvas de conversión versus tiempo y ferroso en el efluente versus tiempo. Se debe tener en cuenta que el valor obtenido en este paso depende fuertemente de la concentración inicial de bacterias asumida en la muestra. Para la calibración de Los Bronces y Collahuasi la concentración inicial de bacterias supuesta fue  $10^6$  [cel/l].

A continuación de este paso se activan los eventos ingresados al programa, para ver cómo afectan el ajuste realizado y si son relevantes para la simulación del proceso.

- Paso 4: Luego de activar los eventos en la simulación, se ajusta la constante de crecimiento de Monod para las bacterias mesófilas ferroxidantes y sulfooxidantes ( $k_g(Fe)$  o  $k_g(S)$ ). Este ajuste es uno de los más complejos pues no existe un rango de

valores acotados en la literatura. El ajuste de este parámetro se realiza para mejorar la curva de ferroso en el efluente versus tiempo en el caso de  $k_g(Fe)$  y de pH en el efluente versus tiempo  $k_g(S)$  aunque se debe tener en cuenta que también influye en la curva de extracción de cobre versus tiempo.

- Paso 5: En esta etapa se ajusta la constante de crecimiento de Monod relativa al  $O_2$  ( $k_g(O_2)$ ) para las bacterias mesófilas sulfo y ferroxidantes. El rango de este parámetro varía ampliamente en la literatura. El ajuste se realiza de acuerdo a las curvas de potencial versus tiempo y pH versus tiempo, tratando de que la forma de la curva de extracción de cobre no se vea muy alterada, pues esta es la curva principal que se quiere ajustar.
- Paso 6: Habiéndose realizado el ajuste de las constantes de Monod, se procede a ajustar el rendimiento de las células por mol de  $Fe$  o  $S$  oxidado. En general los valores de este parámetro se encuentran entre 0,1 y  $10 \cdot 10^{12}$  [células/mol]. Lo que se buscó al ir modificando el valor de este parámetro fue mejorar las curvas de potencial y pH, siempre cuidando que la curva de extracción de cobre versus tiempo no se vea demasiado afectada.
- Paso 7: Por último, se vuelven a ajustar las constantes cinéticas  $k_{oj}$  de las especies mineralógicas presentes, para mejorar el ajuste de la curva de conversión versus tiempo, en general estos ajustes corresponden a pequeñas variaciones por lo que las curvas de ferroso, pH y potencial no se ven mayormente afectadas.

Los valores de los parámetros empíricos obtenidos luego de cada paso descrito, se muestran en el anexo C, en las tablas 21 y 22.

### 3.2.3 Análisis de sensibilidad

Luego de terminar la calibración del modelo, se realizó el análisis de sensibilidad en algunos de los parámetros físicos, se seleccionaron los parámetros de operación más influyentes en la extracción de cobre de acuerdo a lo visto en la literatura [18] [20]. Los parámetros estudiados fueron:

- Altura.
- Flujo de aireación.
- Velocidad de aplicación de la solución de riego.
- Temperatura de la solución de riego.
- Temperatura de operación.
- Espacio entre los regadores de la solución.
- Concentración inicial de bacterias.

La temperatura del aire de entrada también es un parámetro que podría ser considerado para realizar un análisis de sensibilidad, pero en el caso de los datos de las pruebas de Collahuasi y Los Bronces, no existe un flujo de aire considerable entrando desde de la base de la pila, por lo que este parámetro no fue analizado.

En el caso de la temperatura de operación y la temperatura de la solución de riego, se seleccionó un rango de trabajo en el cual sólo se desarrollaran las bacterias mesófilas, pues sólo se calibraron parámetros para este tipo de bacterias.

### **3.2.4 Efecto del cambio de las condiciones de operación**

Luego de realizar el análisis de sensibilidad de los parámetros de operación, se seleccionaron los parámetros más influyentes para cada caso, y se revisó cuanto mejoraba el porcentaje de extracción de cobre con respecto al caso base al variar todos estos parámetros al mismo tiempo. Esto se hizo realizando una simulación para el caso base y aplicando los valores que entregaron el porcentaje de extracción de cobre mayor en el análisis de sensibilidad de los parámetros de operación.

## 4 Resultados

### 4.1 Calibración del modelo para mineral de Collahuasi

Para calibrar el modelo se utilizaron los resultados obtenidos de las muestras descritas en las tablas 4 y 5, donde la columna 1 corresponde al caso base de la simulación, que fue la utilizada para la determinación de los parámetros empíricos, mientras que la columna 2 tiene las mismas condiciones de operación además de curado de 2 [kg ác./ton mineral]. Ambas columnas tienen la misma granulometría y están compuestas principalmente de covelina y calcopirita.

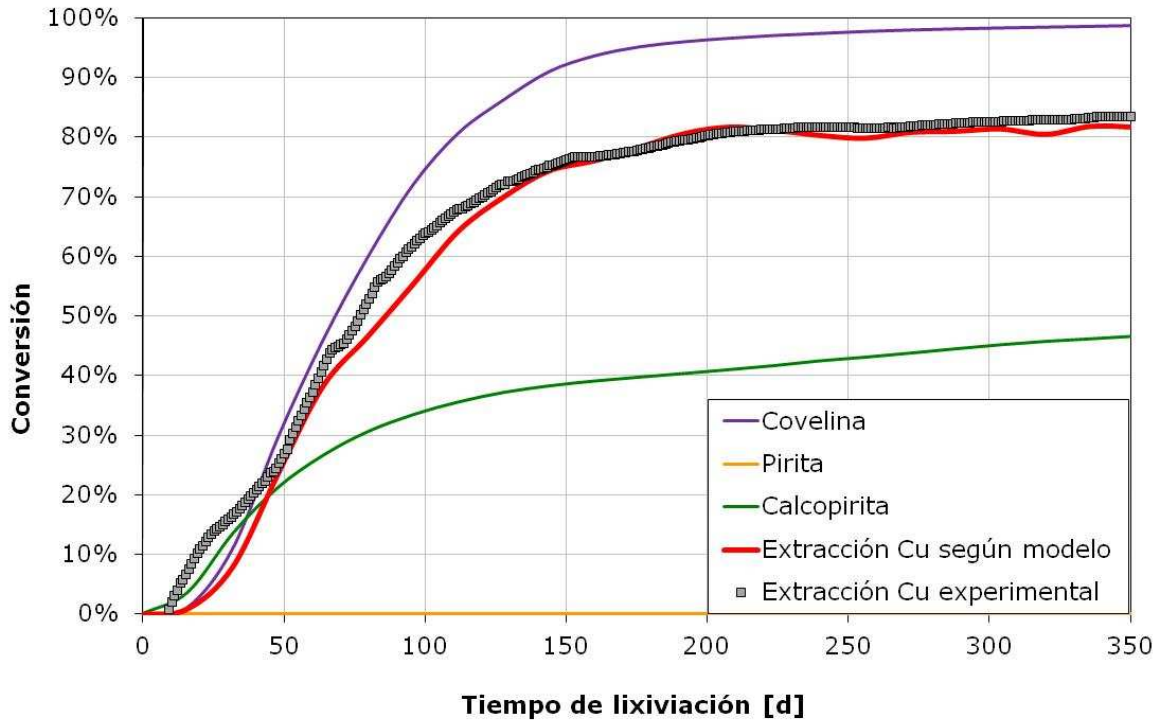
Los gráficos 2 y 3 muestran los resultados obtenidos para el porcentaje de extracción de cobre en función del tiempo, luego de haber realizado la calibración del modelo, siguiendo los pasos indicados en la sección 3.2.2 correspondiente a la metodología utilizada para la determinación de parámetros.

La curva roja corresponde al porcentaje de extracción de cobre desde la columna, que es calculado por el programa. Lo que se buscó fue aproximar esa curva a los datos experimentales representados en el gráfico por los puntos.

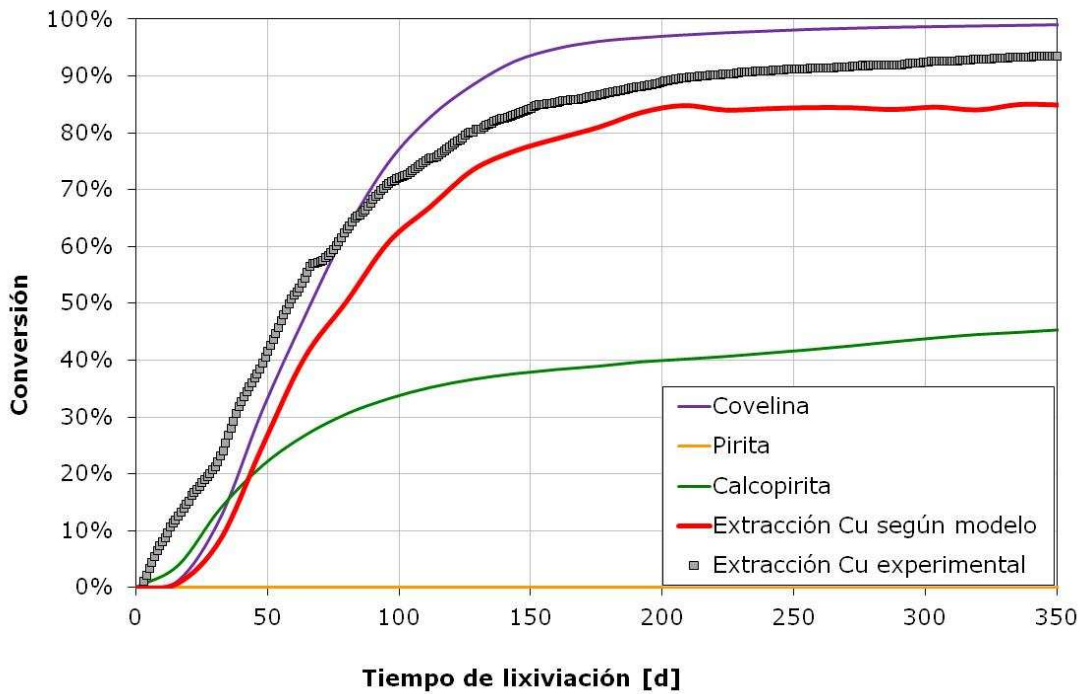
El programa calcula la curva de extracción de cobre a partir de las curvas de conversión versus tiempo de los minerales presentes, representados por las curvas verde y morada del gráfico 2. Lo que se hace al ir variando los parámetros empíricos, es ir cambiando estas dos curvas, lo que produce finalmente un cambio en la curva roja que corresponde al porcentaje de extracción de cobre.

Los parámetros empíricos que afectan más fuertemente a la curva de extracción de cobre son la constante cinética  $k_{0j}$  y el exponente topológico  $\varphi_j$  de las  $j$  especies presentes en la muestra. Estos valores están incorporados en las ecuaciones 2 y 5 del modelo explicado en la sección 1.5.1. El valor de los parámetros  $k_{0j}$  y  $\varphi_j$  obtenido luego de la calibración se encuentra en las tablas 11 y 12.

El gráfico 3 muestra las curvas de conversión para cada mineral y la curva de extracción de cobre obtenidas para la columna 2, lo que se hizo fue utilizar los mismos parámetros empíricos obtenidos para el caso base (columna 1) y agregar el curado de 2 [kg. de ácido/ton de mineral] a los parámetros físicos.



**Gráfico 2: Conversión de minerales y porcentaje de extracción de cobre en función del tiempo, columna 1 Collahuasi**



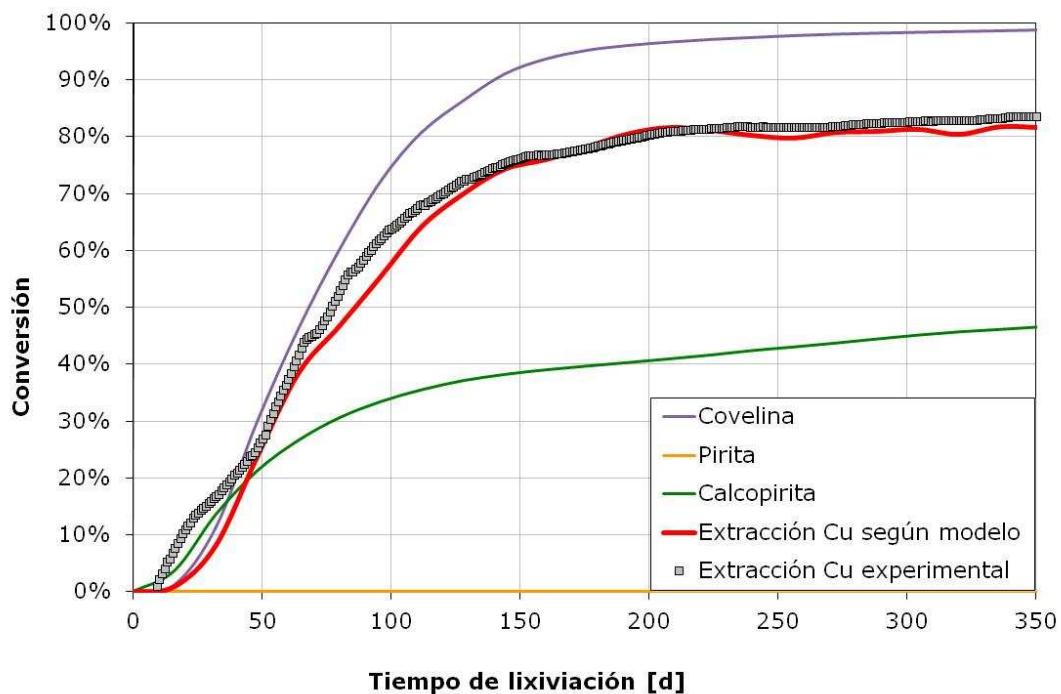
**Gráfico 3: Conversión de minerales y porcentaje de extracción de cobre en función del tiempo, columna 2 Collahuasi**

Luego de ejecutar el modelo, y dependiendo del valor de los parámetros empíricos, el programa entrega las curvas de conversión de cada mineral presente en la muestra. A partir de estas curvas el programa calcula la curva de extracción de cobre versus tiempo.

Se observa que en ambos casos se incorporó la curva relativa al porcentaje de conversión de pirita versus el tiempo, esta curva se dejó para comprobar que el programa entrega una conversión igual a cero para todo tiempo en el caso de los minerales que no están presentes en la muestra. Debido a que los datos experimentales fueron medidos una vez al día durante 350 días, la simulación comprendió este mismo periodo de tiempo.

Dado que en la curva de extracción versus tiempo del gráfico 3 se observa una diferencia para todo tiempo entre los datos experimentales y la curva entregada por el modelo, se ejecutó el programa utilizando los datos del caso base (columna 1) agregando 2 kg de ácido/ton de mineral de curado, este dato se agrega al programa como parte de las condiciones iniciales de la columna. Los resultados obtenidos para la conversión se muestran en el gráfico 4.

Si el modelo considerara los efectos del curado en la pila, la curva de extracción debería estar por encima de los datos experimentales, pero como se observa en el gráfico 4, al agregar curado al caso base, no se observaron cambios en la curva de extracción de cobre versus tiempo.



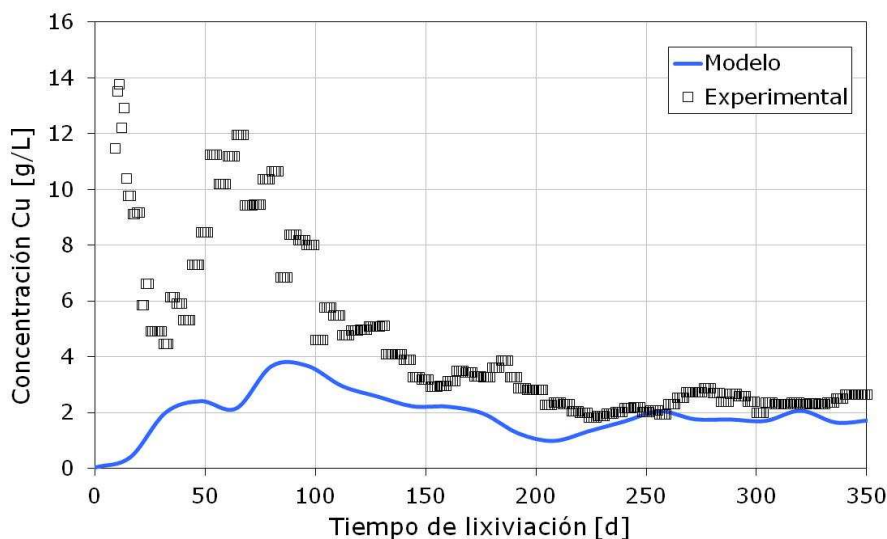
**Gráfico 4: Conversión de minerales y porcentaje de extracción de cobre con curado 2 kg ácido/ton mineral, columna 1, Collahuasi**

Si se compara el gráfico 4 relativo a la conversión del mineral con los resultados obtenidos al calibrar el modelo (gráfico 2), no es posible apreciar diferencias, esto no corresponde a la realidad pues, de acuerdo al gráfico 3, que muestra el comportamiento de una columna con las mismas condiciones pero con curado, la conversión debería aumentar, lo que no ocurre. Esto indica que el modelo no considera adecuadamente la influencia del curado en el modelo de biolixiviación.

Para poder calibrar los parámetros empíricos relativos a las bacterias del modelo, mencionados en la sección 1.5.1, se hizo necesario comparar los datos obtenidos en las simulaciones con otras curvas de datos experimentales, estas curvas son: pH en el efluente versus tiempo, Eh en el efluente versus tiempo, concentración de cobre en el efluente versus tiempo y concentración de ferroso en el efluente versus tiempo. Los gráficos 5, 6, 7 y 8 corresponden estas curvas obtenidas al final de la calibración.

Las curvas mencionadas anteriormente, sirvieron para determinar los parámetros relativos a la actividad bacteriana principalmente, puesto que los parámetros relativos a la granulometría y a la constante cinética de cada compuesto pueden ser calibrados usando sólo la curva de conversión versus tiempo. Además de esto, estas curvas sirvieron para validar la calibración del modelo.

Para el caso de la curva de Cu en el efluente versus tiempo, no fue posible encontrar un set de parámetros que permitiera obtener resultados similares a los datos experimentales para los primeros 100 días de operación y que además de esto fueran una buena aproximación de la curva de conversión. Por lo tanto, el gráfico 5 muestra la mejor aproximación obtenida.



**Gráfico 5: Concentración de cobre en el efluente versus tiempo, calibración columna 1 Collahuasi**

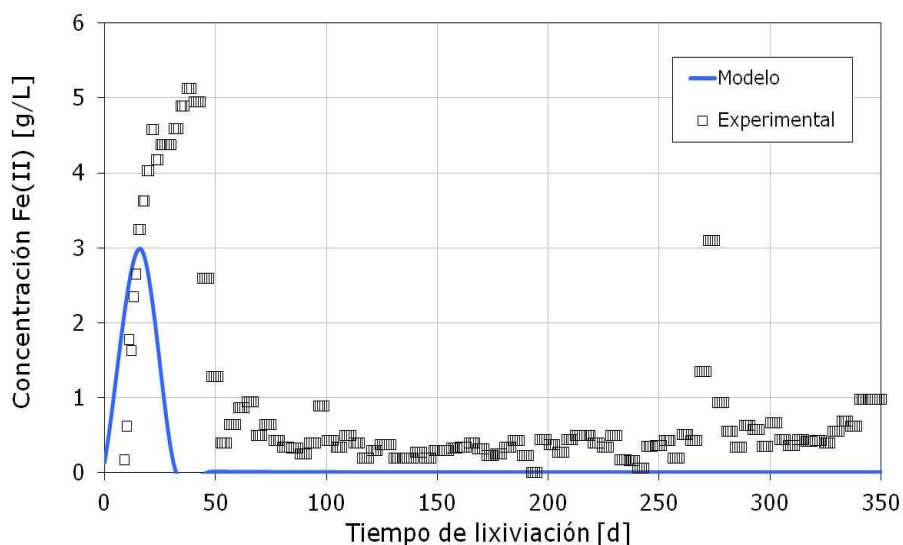
La curva de extracción de cobre experimental se calcula a partir del volumen y de la concentración de cobre en el efluente. No está claro la forma en que el programa obtiene la curva de extracción de cobre, pues no está disponible el detalle de este cálculo. Por lo tanto, la curva



correspondiente al modelo que se observa en el gráfico 5 no concuerda con lo esperado, dado que la curva de concentración de cobre en el efluente y la del porcentaje de extracción de cobre experimental están estrechamente relacionadas y en el gráfico 2 se observa que hubo un muy buen ajuste entre esta última curva y los resultados de la simulación, por lo que lo esperado sería que en el gráfico 5 la curva experimental y la obtenida gracias al modelo fueran más similares, sobre todo durante los primeros 100 días de operación, donde se aprecian diferencias considerables.

Dado que no se tienen datos experimentales de la población bacteriana, los parámetros relativos a los microorganismos se estimaron utilizando como referencia curvas que dan cuenta de la actividad bacteriana, como son la concentración de ferroso en el tiempo, el potencial (relación férrico/ferroso) en el tiempo y el pH en el efluente en el tiempo.

Entre las curvas que se buscó aproximar por medio de la calibración se encuentra la concentración de ferroso en el efluente versus tiempo. Esta curva depende en gran medida de los parámetros relativos a las bacterias, por lo que se vio fuertemente afectada especialmente con el cambio de la constante de crecimiento de las bacterias mesófilas ferrooxidantes. La mejor aproximación obtenida luego de la calibración, se muestra en el siguiente gráfico.



**Gráfico 6: Concentración de ferroso en el efluente versus tiempo, calibración columna 1 Collahuasi**

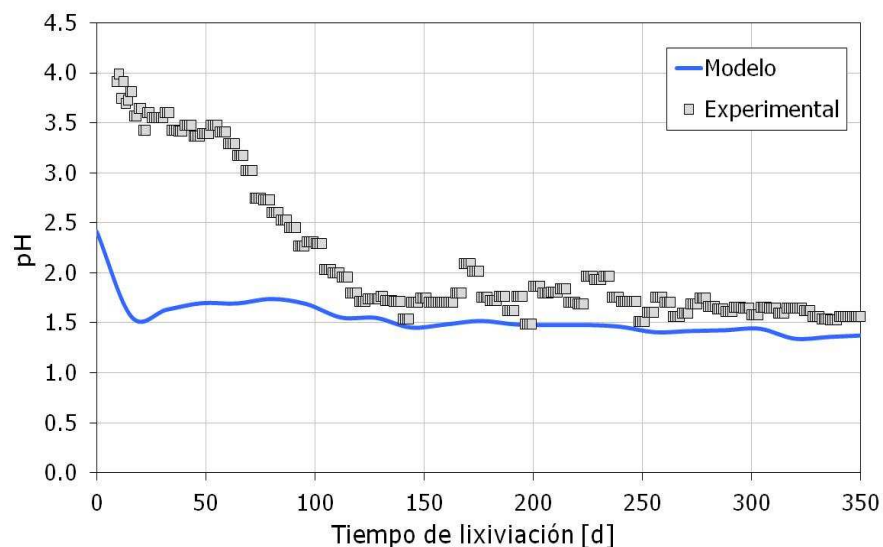
Se observa que la curva obtenida luego de ejecutar el modelo con los parámetros empíricos obtenidos luego de la calibración sigue la misma tendencia que los datos experimentales, siendo un poco menor para todo instante de tiempo.

También se buscó obtener buenas aproximaciones de las curvas de pH y potencial versus tiempo, pues las bacterias se ven fuertemente afectadas por el valor del pH y además de esto, el potencial es un buen indicador de su actividad.

Cabe destacar que se encontraron conjuntos de parámetros que lograron una mejor aproximación de las cuatro curvas estudiadas para la calibración de los parámetros, sin embargo estos parámetros no reflejaban el comportamiento de la curva de porcentaje de extracción de cobre versus tiempo, que era la curva principal a calibrar, puesto que esa es la que se estudió en el análisis de sensibilidad, por lo tanto esta debe ser lo más cercana posible a los datos experimentales.

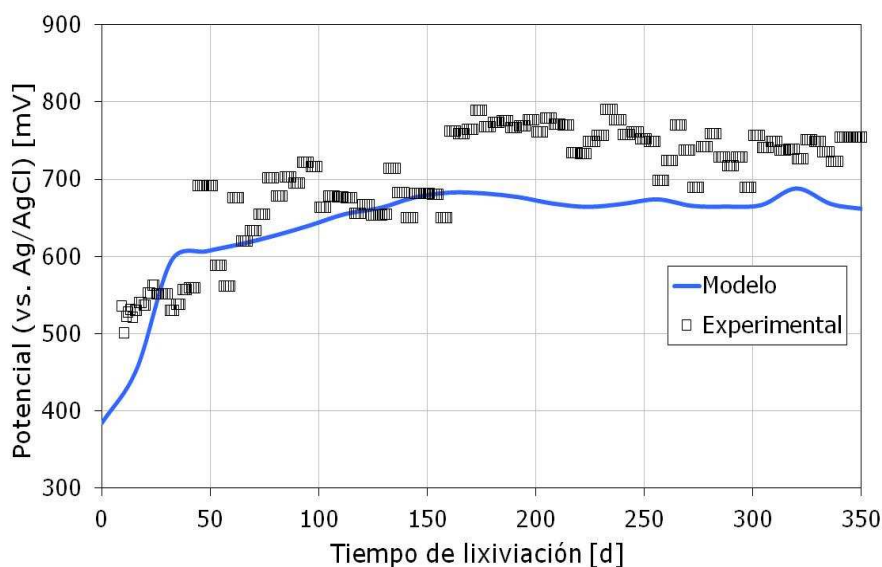
Las curvas obtenidas para el pH del efluente versus el tiempo y para el potencial versus el tiempo luego de realizada la calibración, se muestran en los gráficos 7 y 8.

Es bueno mencionar que para el caso de la columna 2, las cuatro curvas mostradas no presentaron grandes diferencias con respecto a las obtenidas para la columna 1, estas curvas se muestran en los gráficos del anexo D.



**Gráfico 7: pH en el efluente versus tiempo, calibración columna 1 Collahuasi**

Al igual que en el caso del cobre en el efluente versus tiempo, se observa que para el pH en el efluente versus tiempo no es posible obtener una buena aproximación de los datos experimentales para los primeros 100 días de simulación. Sin embargo, luego de los 100 días, la curva entregada por la simulación es bastante cercana a los datos experimentales manteniéndose en torno a 1,5.



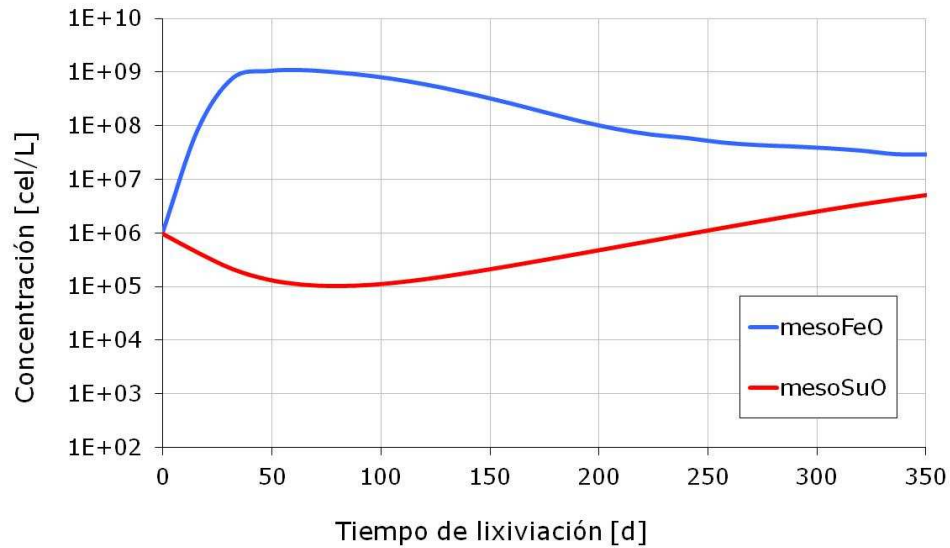
**Gráfico 8: Potencial versus tiempo, calibración columna 1 Collahuasi**

En el caso del potencial en el efluente versus tiempo, mostrado en el gráfico 8, se observa que la simulación siguió la misma tendencia que los datos experimentales, aumentando durante los primeros 10 días y luego manteniéndose en torno a los 680 [mV], lo que es un poco menor que el valor de los datos experimentales.

Luego de observar los gráficos anteriores, se tiene que no fue posible encontrar un set de parámetros que permitiera una buena aproximación para los primeros 100 días para las curvas de concentración de cobre en el efluente y pH efluente versus tiempo. Sin embargo, el set de parámetros empíricos escogido si logró ajustar de buena manera los datos del modelo a los resultados experimentales del resto de las curvas estudiadas.

Para el caso de la concentración de bacterias en el efluente, no existen datos experimentales para poder comparar los resultados obtenidos por el modelo, a pesar de esto, se muestran las curvas entregadas por el modelo para la concentración de bacterias mesófilas en el efluente de la columna 1. Cabe destacar que para ambos tipos de bacterias se supuso una concentración inicial de  $10^6$  [cel/l].

Las curvas mostradas en el gráfico 9 no están de acuerdo a lo esperado, pues se observa una disminución en la concentración de bacterias para el caso de las mesófilas sulfooxidantes llegando a  $10^5$  [cel/l] en el día 80 aproximadamente. Por otra parte, se observa que las bacterias mesófilas ferrooxidantes aumentan su concentración hasta llegar a un máximo de  $10^9$  [cel/l] cerca del día 50, luego pasan por un periodo donde la población se mantiene constante para finalmente ir disminuyendo hasta llegar a  $5 \cdot 10^7$  [cel/l] al final de la simulación.



**Gráfico 9: Concentración de bacterias en el efluente columna 1, Collahuasi**

## 4.2 Calibración del modelo para mineral de Los Bronces

Para calibrar el modelo se utilizaron los resultados obtenidos de las muestras descritas en las tablas 4 y 5. La columna 3 corresponde al caso base de la simulación con la que se realizó la calibración, mientras que la columna 4 corresponde a una columna de radio menor, que operó por un periodo menor de tiempo, a una temperatura menor que la columna 3 (12°C) y con distinta granulometría.

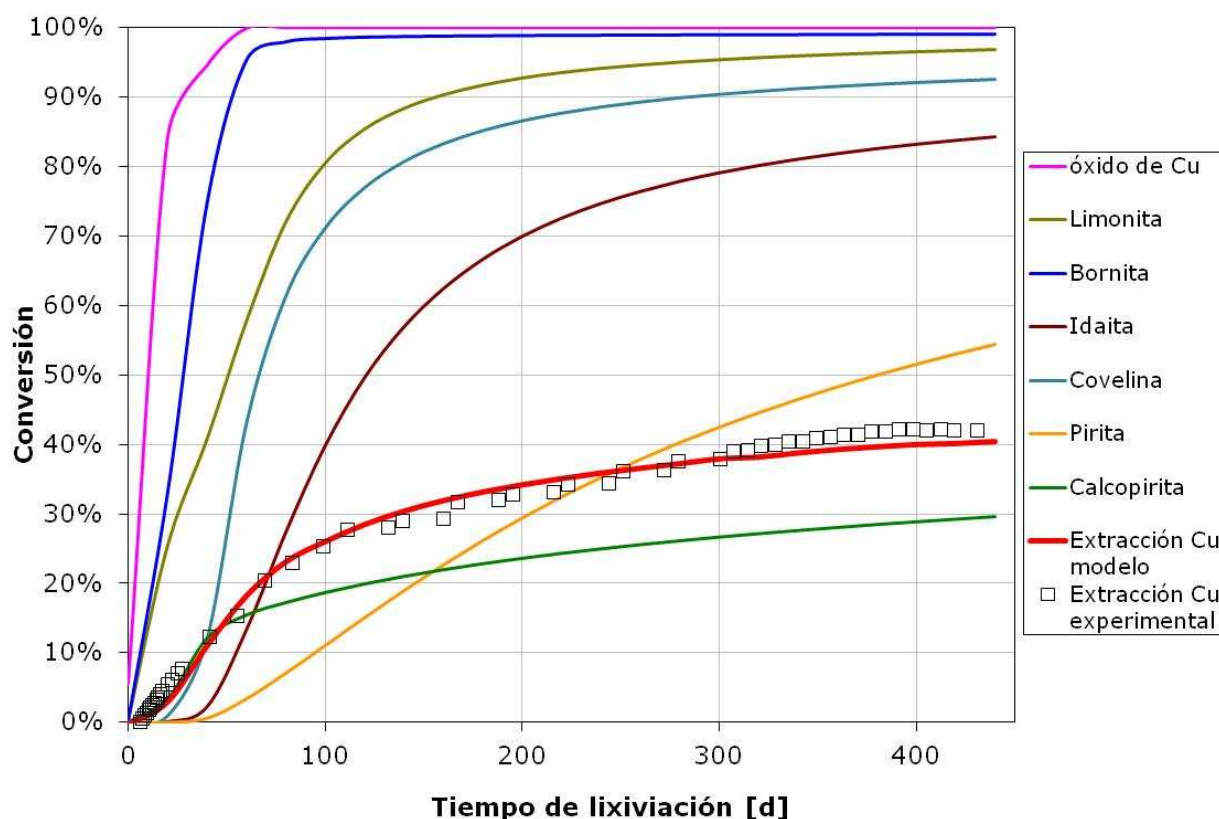
A diferencia del mineral de Collahuasi, en este caso se trabajó con muestras provenientes de un botadero que tenían una mayor cantidad de minerales presentes, siendo la pirita el que se encontraba en mayor proporción, por lo que los parámetros que se determinaron en la calibración fueron más que los del caso anteriormente mostrado.

El gráfico 10 muestra los resultados obtenidos para la columna 3, que corresponde al caso base de la calibración. En este caso los datos experimentales no fueron tomados todos los días durante el transcurso del estudio, sin embargo, son suficientes para conocer la tendencia y poder calibrar los parámetros empíricos del modelo.

Lo que se hizo para calibrar el modelo fue trabajar en el paso 1 sólo con las constantes cinéticas de la pirita y los minerales sulfurados y mover las constantes de los óxidos en el último paso de la calibración, pues estos al disolverse en forma más rápida en la solución ácida, y al estar en menor porcentaje en las muestras de mineral, afectan en mucho menor medida a la forma de la curva de extracción de cobre.

Con respecto al exponente topológico de las especies presentes, se fue moviendo en primer lugar el de la especie más abundante, en este caso la pirita, para posteriormente ir viendo como afectaba el de las otras especies. Se obtuvo que solo el exponente topológico de la covelina y de la idaita afectaban a la curva de extracción de cobre y a la de concentración de cobre en el efluente mostrada en el gráfico 12.

El valor obtenido para las constantes cinéticas y los exponentes topológicos luego de la calibración se muestra en las tablas 11 y 12.



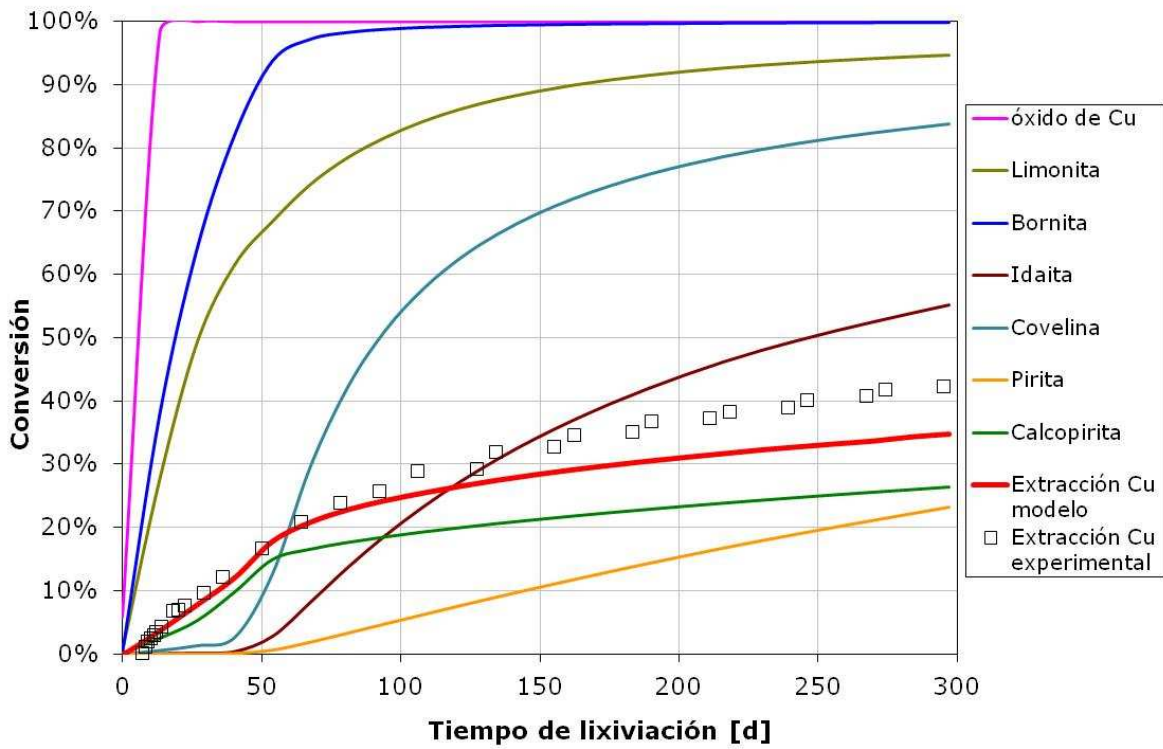
**Gráfico 10: Conversión de minerales y porcentaje de extracción de cobre en función del tiempo, columna 3 Los Bronces**

En el gráfico 10 se observa que la primera especie mineral que se disuelve completamente corresponde al óxido de cobre, mientras que la que menos reacciona corresponde a la calcopirita, tal como era esperado, de acuerdo a los antecedentes teóricos.

El gráfico 11 muestra los resultados de la simulación obtenidos para la columna 4. Como se indicó anteriormente, la simulación de esta columna fue más corta debido a que se tenían datos experimentales para un periodo menor de tiempo.

Para obtener la curva de extracción de cobre del gráfico 11 se utilizaron los parámetros empíricos obtenidos para la columna 3 y las condiciones de operación de la columna 4. La idea era comprobar si el modelo era capaz de reproducir el comportamiento de una columna con distintas

condiciones de operación y así validar los parámetros empíricos encontrados en la calibración de la columna 3.



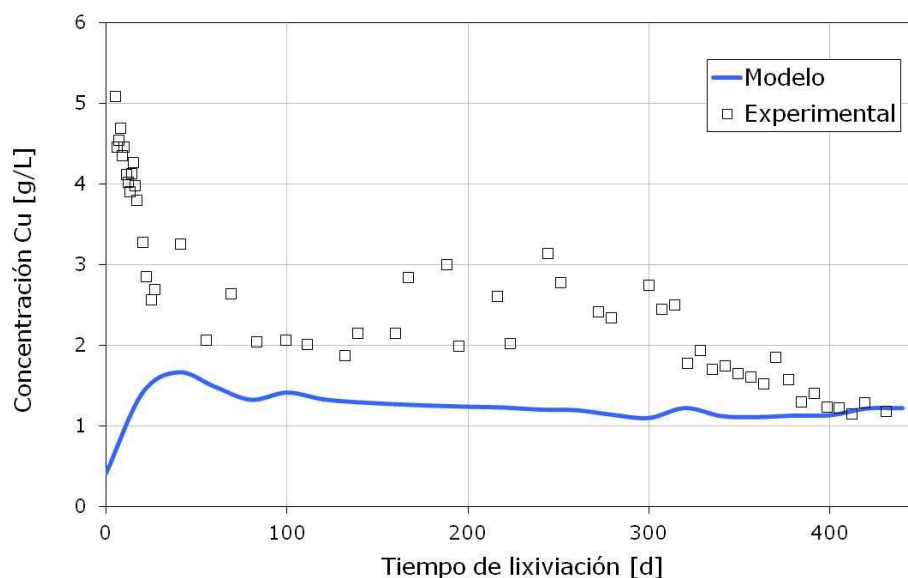
**Gráfico 11: Conversión de minerales y porcentaje de extracción de cobre en función del tiempo, columna 4 Los Bronces**

Como se puede observar en el gráfico 11, el modelo es capaz de reproducir el comportamiento de otra columna con distintas condiciones de operación del caso base. Sin embargo, a partir del día 100 el porcentaje de extracción de cobre comienza a ser ligeramente menor que el experimental, llegando a una diferencia de un 5% aproximadamente para los últimos días de simulación.

Al igual que en el caso de Collahuasi, para poder calibrar el modelo también se compararon las curvas entregadas por la simulación con los datos experimentales de la columna base (columna 3) obtenidos para el pH, potencial, concentración de cobre y concentración de ferroso en el efluente versus el tiempo. Los gráficos 12, 13, 14 y 15 muestran las curvas obtenidas para estos datos luego de la calibración de la columna 3. En el anexo E se encuentran estos mismos gráficos obtenidos para la columna 4.

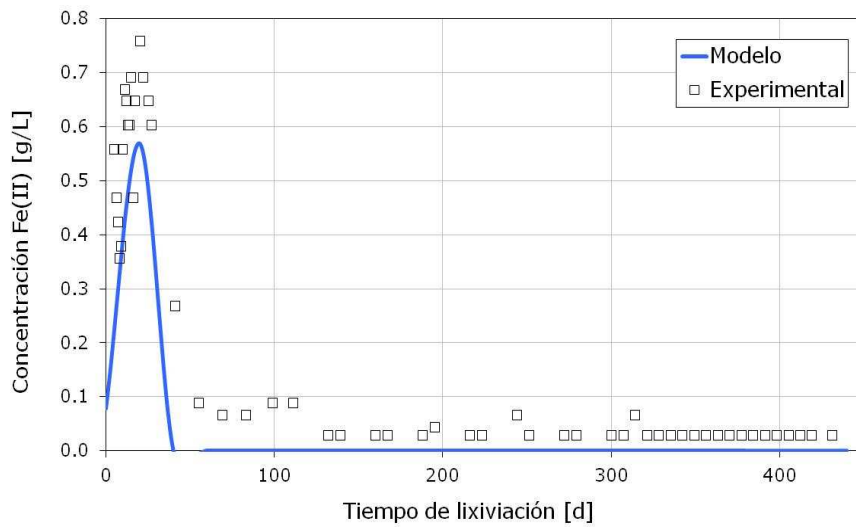
El gráfico de Cu en el efluente versus tiempo que ayudó a la calibración del modelo se muestra en el gráfico 12. Al igual que lo ocurrido con los datos de Collahuasi, este set de datos no pudo ser ajustado de manera cercana a los resultados experimentales. Como se observa, la curva del modelo no reflejó la tendencia de los datos y sólo anduvo cerca después de los 400 días de simulación.

Con respecto a los datos experimentales, se observa que estos comienzan en los 5 [g/l] disminuyen hasta 2 [g/l] cerca del día 100, para luego no seguir una tendencia definida.



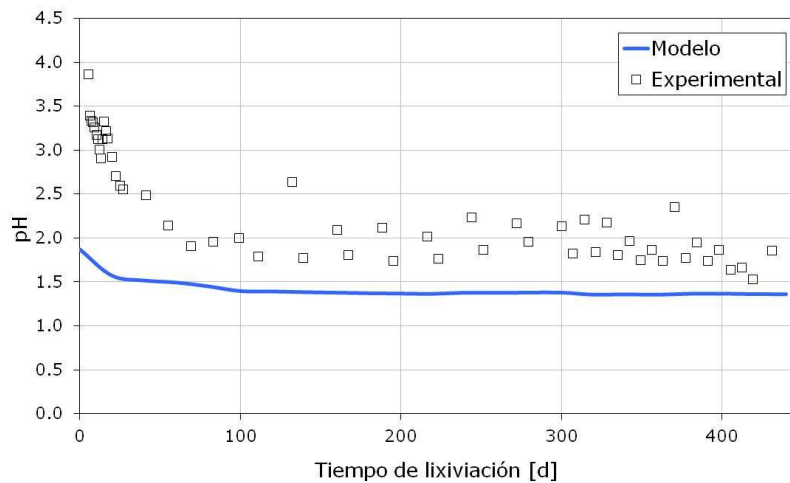
**Gráfico 12: Concentración de Cu en el efluente versus tiempo, calibración columna 3 de Los Bronces**

En el gráfico 13 se muestra la curva de ferroso versus tiempo obtenida experimentalmente junto con la del modelo. En este caso existe un sector entre los días 50 y 70 aproximadamente donde no se puede observar la curva de ferroso entregada por la simulación, se revisaron los valores para ese tramo y lo que ocurre es que son muy cercanos a 0 [g/l] y por eso no son visibles. A pesar de esto, la curva obtenida muestra una forma bastante similar a los datos experimentales, pues sigue la misma tendencia y presenta valores bastante cercanos a los experimentales.



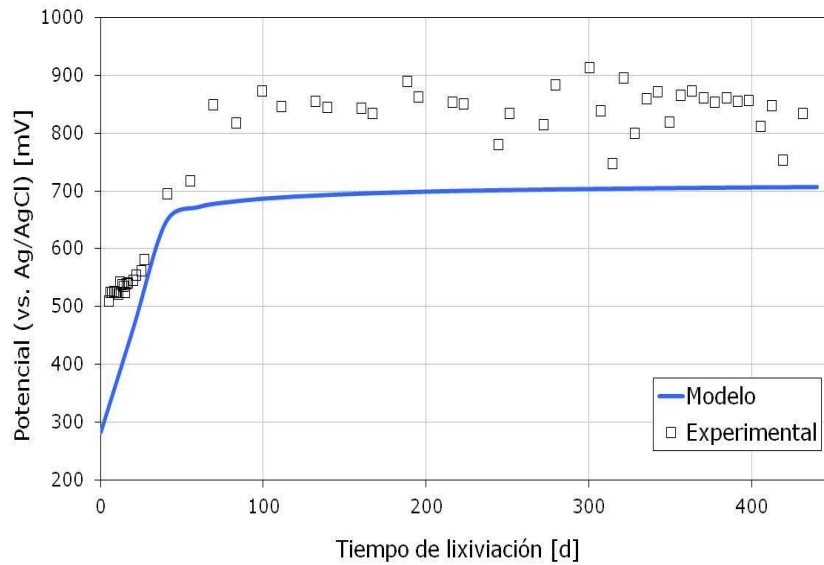
**Gráfico 13: Ferroso en el efluente versus tiempo, calibración de la columna 3 de Los Bronces**

Los gráficos 14 y 15 muestran las curvas obtenidas para el pH y el potencial luego de la calibración de la columna 3 de Los Bronces. En ambos casos se observa que las curvas entregadas por el modelo siguen la misma tendencia pero están por debajo de los valores experimentales obtenidos de la columna 3.



**Gráfico 14: pH en el efluente versus tiempo, calibración columna 3 de Los Bronces**





**Gráfico 15: Potencial versus tiempo, calibración columna 3 Los Bronces**

Para el caso de la columna 4, los gráficos para el cobre, ferroso, ph y potencial en el efluente versus tiempo obtenidos utilizando los parámetros empíricos obtenidos con la calibración de la columna 3 se muestran en el anexo E.

Al igual que en el caso de Collahuasi, no se tienen los datos experimentales de la concentración de bacterias en el efluente en función del tiempo, es por esto que el gráfico 16 muestra sólo los datos obtenidos con el modelo. En este caso, también se observa una disminución de la concentración de bacterias mesófilas sulfooxidantes llegando a un valor cercano a  $10^5$  [cel/l] para los últimos días de simulación. En el caso de las bacterias mesófilas ferrooxidantes, lo que se observa es un aumento en la concentración de bacterias hasta el día 100, llegando a  $3 \cdot 10^9$  [cel/l] aproximadamente para luego mantenerse y finalmente comenzar a disminuir.

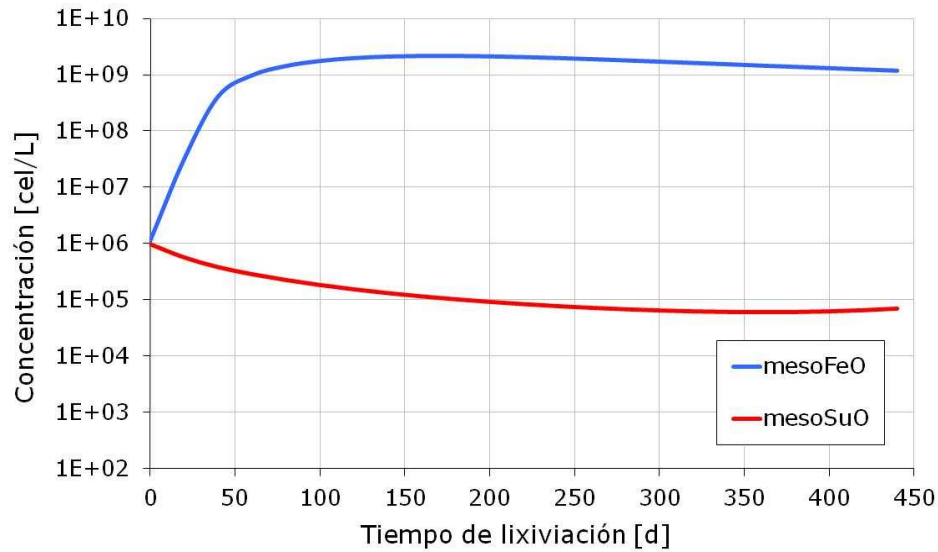


Gráfico 16: Concentración de bacterias en el efluente en función del tiempo columna 3, Los Bronces

### 4.3 Parámetros empíricos obtenidos

Los parámetros empíricos encontrados en la calibración para los casos analizados se muestran en las siguientes tablas.

Constante cinética ( $k_0$ )	Unidades	Collahuasi	Los Bronces
$k_0(\text{CuO})$	[1/h]	-	1
$k_0(\text{Fe}(\text{OH})_3)$	[1/h]	-	0,065
$k_0(\text{Cu}_5\text{FeS}_4)$	[1/h]	-	0,090
$k_0(\text{Cu}_3\text{FeS}_4)$	[1/h]	-	0,010
$k_0(\text{CuS})$	[1/h]	0,00009	0,00015
$k_0(\text{FeS}_2)$	[1/h]	-	0,00010
$k_0(\text{CuFeS}_2)$	[1/h]	0,00028	0,00042

Tabla 11: Constantes cinéticas determinadas en las calibraciones de Collahuasi y Los Bronces.

La constante cinética está incorporada en el modelo en la ecuación 2, que sirve para determinar la velocidad de conversión de las especies minerales presentes en la muestra.

$$\frac{dX_i}{dt} = k_j(T)f_j(C)W_j(1 - X) \quad (2)$$

Exponente topológico ( $\phi$ )	Unidades	Collahuasi	Los Bronces
$\phi (CuO)$	[ ]	-	1
$\phi (Fe(OH)_3)$	[ ]	-	2
$\phi (Cu_5FeS_4)$	[ ]	-	1,5
$\phi (Cu_3FeS_4)$	[ ]	-	1,8
$\phi (CuS)$	[ ]	1,2	2
$\phi (FeS_2)$	[ ]	-	1,5
$\phi (CuFeS_2)$	[ ]	2,5	1,5

Tabla 12: Exponentes topológicos determinados en las calibraciones de Collahuasi y Los Bronces.

Uno de los términos de la ecuación 2 corresponde a  $W_j(1 - X)$ , de acuerdo a la ecuación 5, este término se define como:

$$W_j(1 - X) = (1 - X)^\phi \quad (5)$$

Por lo tanto, el exponente topológico encontrado sirve para dar cuenta del cambio en el área superficial que reacciona con el tiempo y de esta manera ayuda determinar la velocidad de reacción de los minerales presentes en la muestra.

Constante de crecimiento ( $k_g$ )	Unidades	Collahuasi	Los Bronces
$k_g (MesoFeOx)$	[1/h]	0,05	0,05
$k_g (MesoSOx)$	[1/h]	0,06	0,06

Tabla 13: Constantes de crecimiento ( $k_g$ ) de las bacterias mesófilas sulfuro y ferroxidantes determinadas en las calibraciones de Collahuasi y Los Bronces.

La velocidad de las reacciones de oxidación microbiana es dependiente de la población de bacterias presente en la muestra, la constante de crecimiento  $k_g$  como se muestra en la ecuación 8

$$k_g = k_g^{max} \cdot f_{L,b} = k_g^{max} \cdot \frac{C_L}{K_{L,b} + C_L} \quad (8)$$

Constantes de Monod relativas al $Fe$ o al $S$ ( $k_g(Fe)$ o ( $k_g(S)$ ).	Unidades	Collahuasi	Los Bronces
$K_g(Fe)$ mesoFeOx	[molal]	0,0005	0,000006
$K_g(S)$ mesoSOx	[molal]	0,2	0,2

Tabla 14: Constantes de Monod relativas al S o al Fe ( $k_g(Fe)$  o ( $k_g(S)$ ) para las bacterias mesófilas sulfuro y ferrooxidantes determinadas en las calibraciones de Collahuasi y Los Bronces.

Constante de crecimiento de Monod ( $k_g(O_2)$ ) relativa al $O_2$	Unidades	Collahuasi	Los Bronces
$K_g(O_2)$ mesoFeOx	[molal]	0,00001	0,00000001
$K_g(O_2)$ mesoSOx	[molal]	0,00005	0,00005

Tabla 15: Constantes de crecimiento de Monod ( $k_g(O_2)$ ) relativas al  $O_2$  determinadas en las calibraciones de Collahuasi y Los Bronces.

La determinación de los parámetros empíricos mostrados en las tablas 14 y 15 permite determinar los valores de  $f_{L,S}$  y  $f_{L,Fe}$  que forman parte de la ecuación 10 que permite determinar la variación de la población microbiana en función del tiempo. La ecuación 10 se muestra a continuación.

$$\frac{dN}{dt} = N k_g^{max} [f_g(T)(\Pi(1 + k_e) - k_e) - f_d(T)] \quad (10)$$

En el término  $\Pi$  es donde se incorporan los valores de  $f_{L,S}$  y  $f_{L,Fe}$  (ver ecuación 11).

Rendimiento de las células por mol de $Fe$ o $S$ oxidado	Unidades	Collahuasi	Los Bronces
$y$ (mesoFeOx)	$[10^{12} \frac{cel}{mol}]$	4	1
$y$ (mesoSOx)	$[10^{12} \frac{cel}{mol}]$	6	6

Tabla 16: Rendimiento de las células por mol de Fe o S oxidado determinados en las calibraciones de Collahuasi y Los Bronces.

Determinar el valor del rendimiento para las bacterias mesófilas sulfo y ferrooxidantes sirve para establecer el valor de la velocidad de reacción de las oxidaciones biológicas, de acuerdo a lo que señala la ecuación 16:

$$r = \sum_{b=1}^B N_b f_{g,b}(T) \left[ \frac{\prod_b k_{g,b}^{max}}{y_b} + k_{m,b} \right] \quad (16)$$

#### 4.4 Análisis de sensibilidad de los parámetros de operación

En esta sección, se muestran los resultados obtenidos luego de simular el comportamiento de las columnas 1 y 3 correspondientes a los casos base de Collahuasi y Los Bronces respectivamente, modificando las condiciones de operación mencionadas en la sección 3.2.3 de la parte de metodología.

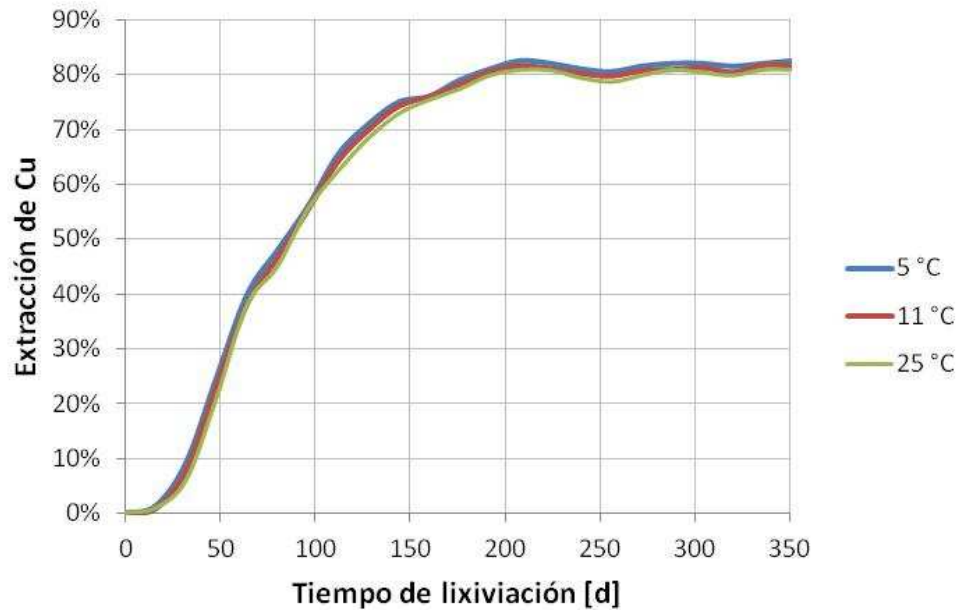
Los parámetros de operación analizados son:

- Altura.
- Flujo de aireación.
- Velocidad de aplicación de la solución de riego.
- Temperatura de la solución de riego.
- Temperatura de operación.
- Espacio entre los regadores de la solución.
- Concentración inicial de bacterias.

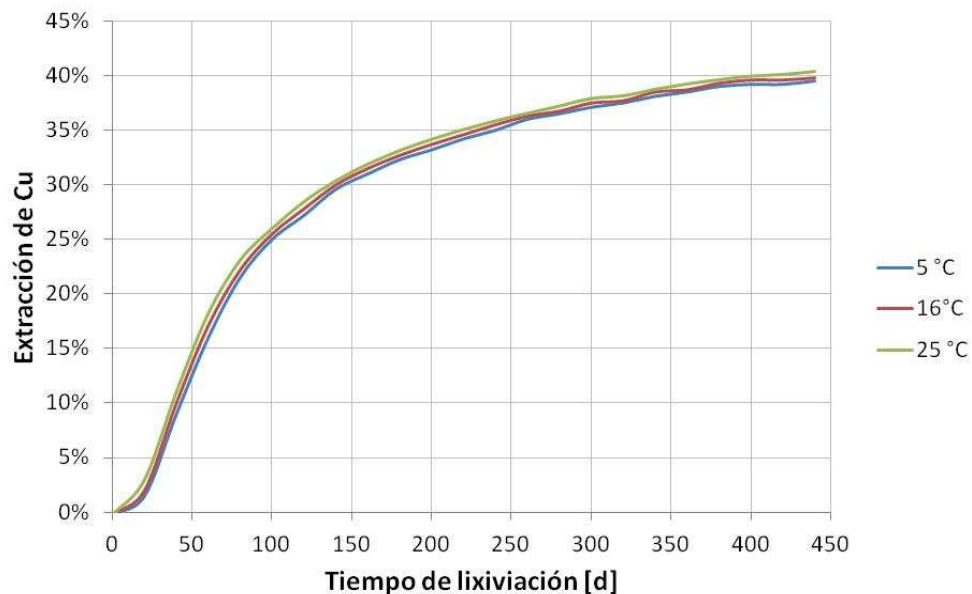
A pesar de que en algunos casos el porcentaje de extracción de cobre no presentó variación, es importante analizar por qué no ocurrió un cambio, por lo que estos resultados también son mostrados.

#### 4.4.1 Temperatura de la solución de riego

Para los gráficos 17 y 18, sólo se varió la temperatura de la solución de riego, siendo el caso base 11°C para Collahuasi y 16°C para Los Bronces. Como se observa, esta variación no produjo ningún cambio significativo en el comportamiento de las curvas de porcentaje de extracción de Cu versus tiempo.



**Gráfico 17: Efecto en la extracción de cobre de la variación en la temperatura de la solución de riego columna 1 Collahuasi**



**Gráfico 18: Efecto de la variación de la temperatura de la solución de riego columna 3 Los Bronces**

#### 4.4.2 Altura

La curva que muestra el gráfico 19, se obtuvo variando sólo la altura de la columna, el resto de los parámetros no fueron modificados. El caso base de Collahuasi corresponde a la columna de 6 metros de altura. En este caso si es posible observar una pequeña variación en la conversión entre los días 50 y 200 de la simulación.

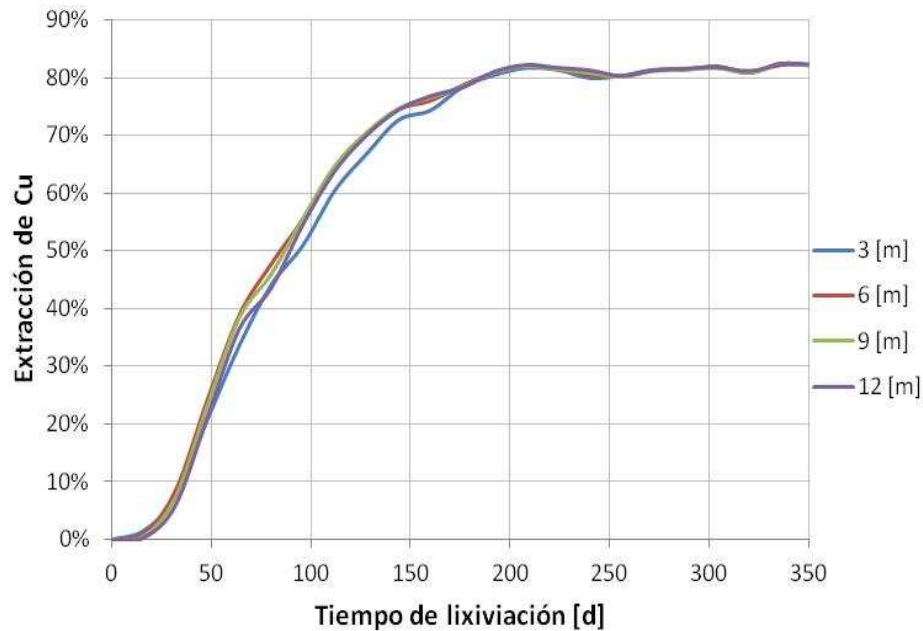


Gráfico 19: Efecto de la variación de la altura de operación columna 1,

Para el caso de Los Bronces, la altura en el caso base corresponde a 5,4 metros, a diferencia del gráfico 19, en el gráfico 20 se observa una pequeña diferencia en la conversión para todos los días de la simulación.

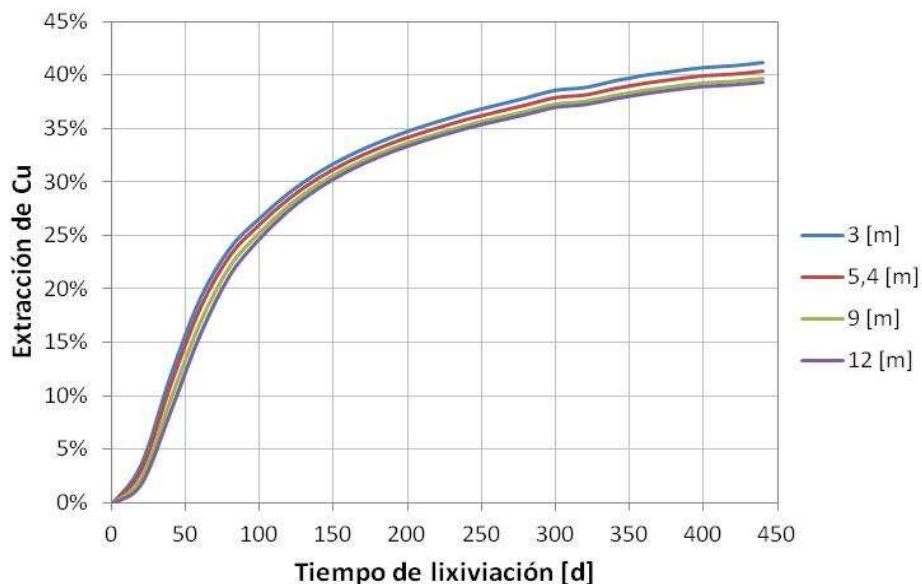


Gráfico 20: Efecto de la variación de la altura de la pila columna 3 Los Bronces

### 4.4.3 Tasa de riego

Al igual que los casos anteriores, en el gráfico 21 se muestran los resultados obtenidos para las simulaciones (columna 1) del mineral de Collahuasi. El parámetro modificado en este caso fue la tasa de la solución de riego, siendo el caso base 4,9 [l/m<sup>2</sup>/h]. Como se observa, la variación de este parámetro no produjo un cambio en las curvas de conversión.

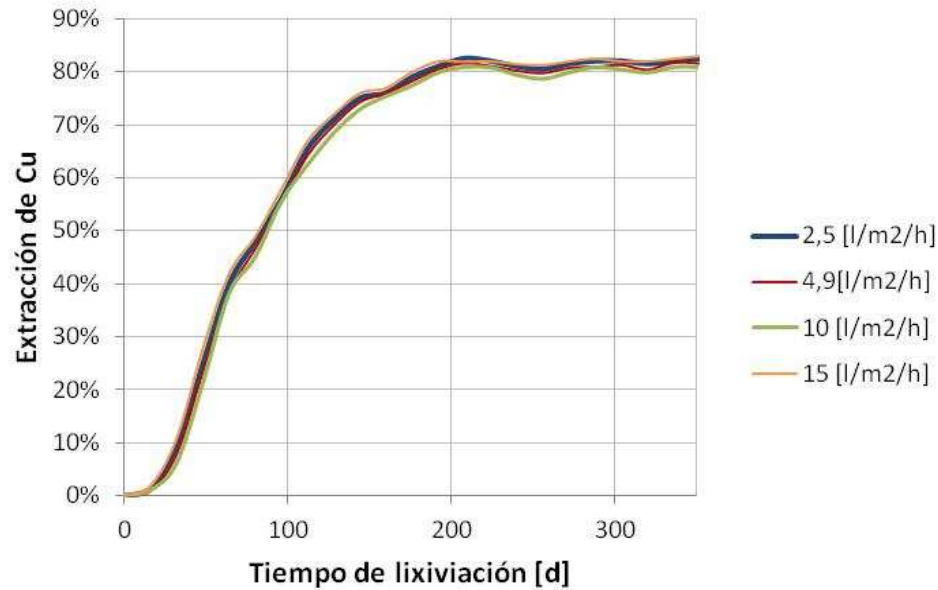


Gráfico 21: Efecto de la variación de la tasa de solución de riego columna 1 Collahuasi

En el caso del mineral de Los Bronces, la variación de este parámetro sí afectó al porcentaje de conversión, siendo el caso base 5 [l/m<sup>2</sup>/h]. Se observa que al aumentar la tasa de riego, la conversión también aumenta.

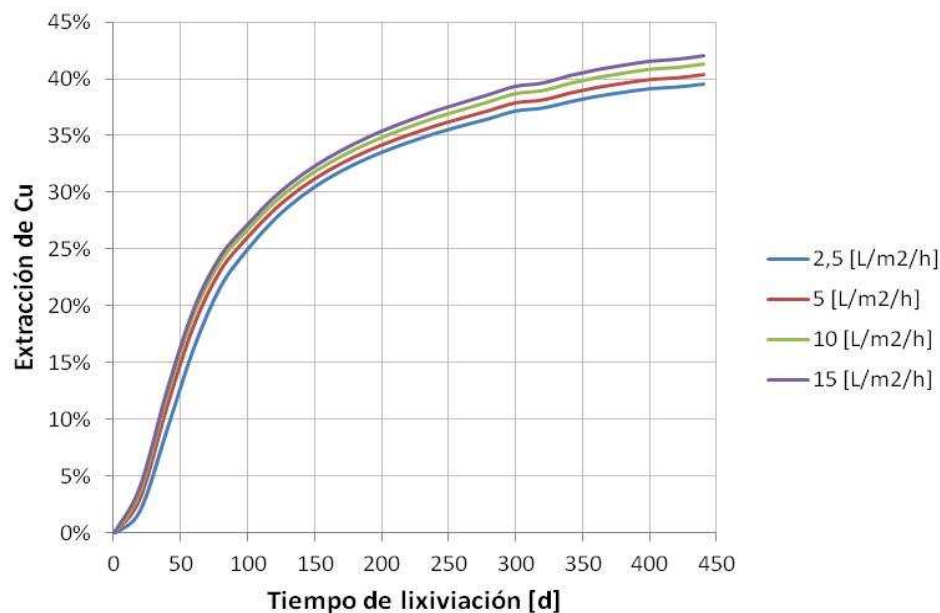


Gráfico 22: Efecto de la variación en la tasa de riego de solución columna 3 Los Bronces



#### 4.4.4 Aireación

Otro parámetro de operación analizado fue la aireación de la pila. Originalmente la pila no poseía un flujo de aireación ascendente, por lo que se simuló que pasaría con el porcentaje de extracción de cobre si se agregara este flujo, se probó para 1, 2 y 5 [m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/h]. Los resultados obtenidos se muestran en los gráficos 23 y 24. En ninguno de los casos se observó un cambio significativo en el porcentaje de extracción de cobre.

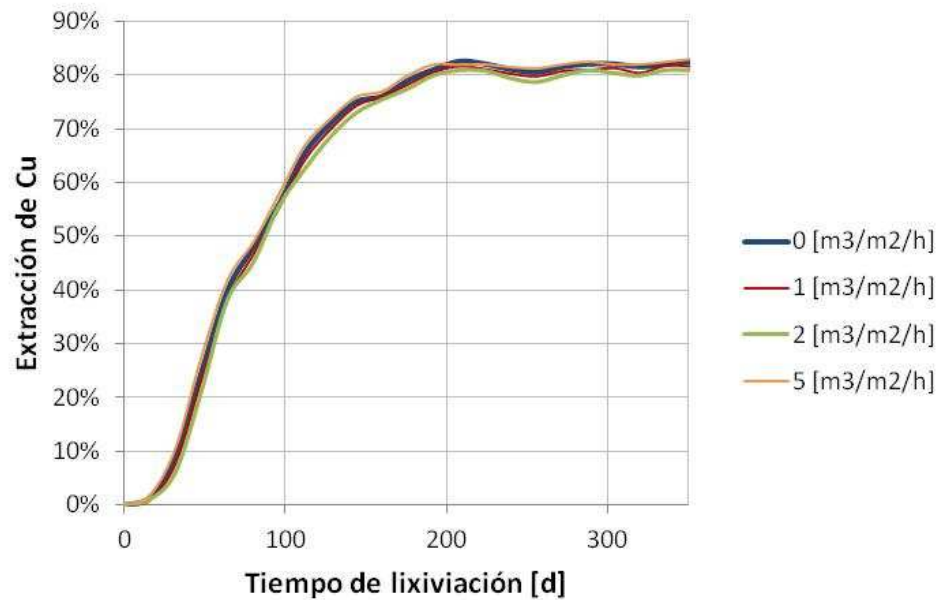


Gráfico 23: Efecto del cambio en la aireación de la pila, columna 1 Collahuasi

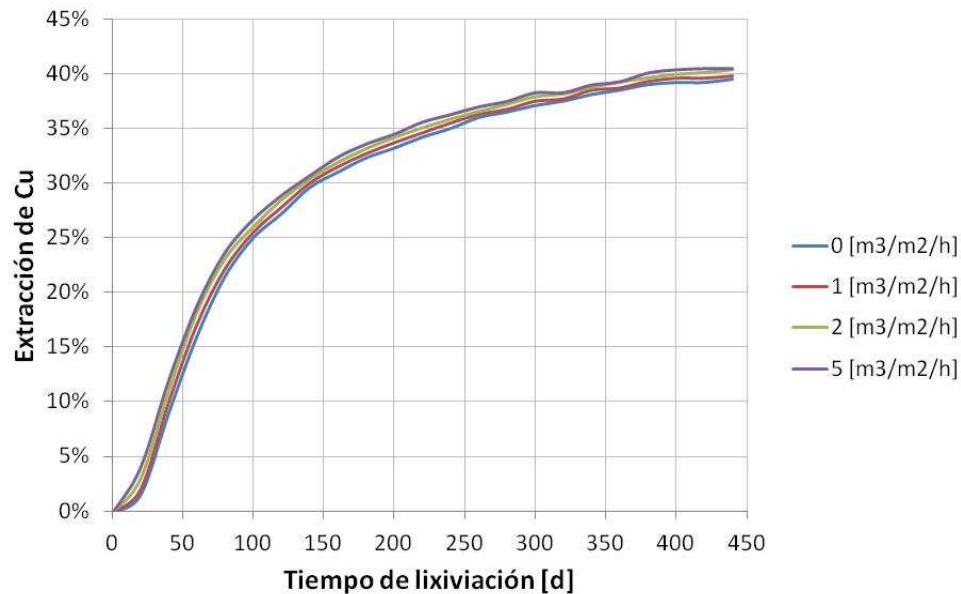


Gráfico 24: Efecto del cambio en la aireación de la pila, columna 3 Los Bronces

#### 4.4.5 Espacio entre los regadores de la solución

Para estudiar los cambios producidos en la conversión de los minerales al variar el espacio entre los aspersores de la solución de riego, se asumió que cada columna tenía un regador en el centro. El programa HeapSim recibe un parámetro que corresponde a la mitad del espacio entre los regadores, es decir el radio de la columna. El caso base de Collahuasi corresponde a los 0,1 [m] de radio, el cual se fue variando para cada simulación.

Al disminuir el espacio a 0,05 [m] no hay variación con respecto al caso base (se observan las curvas sobrepuestas), en cambio, al aumentar el espacio a 0,3 y luego 0,5 [m] se observa una disminución en el porcentaje de extracción de cobre.

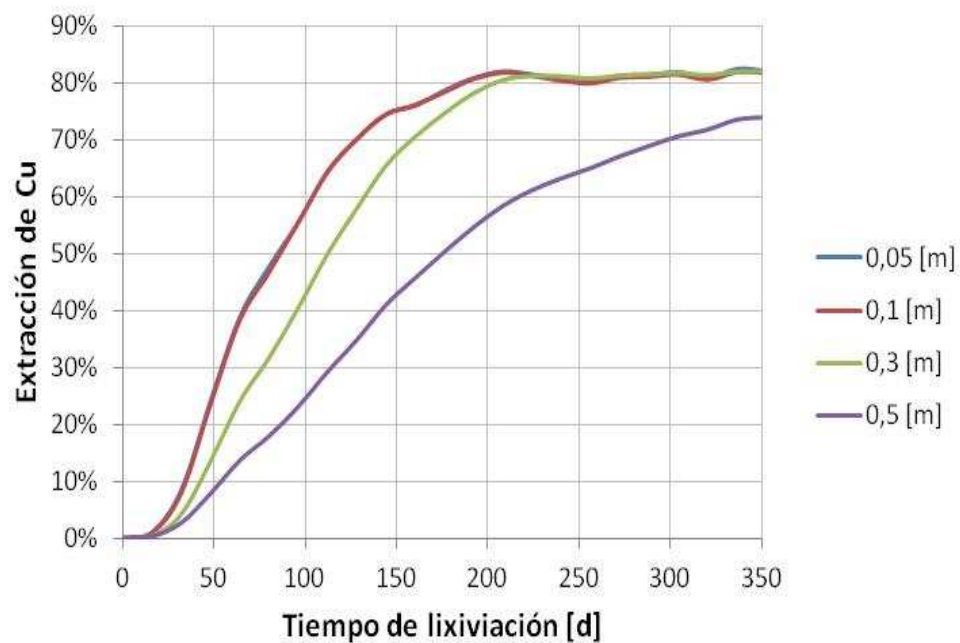
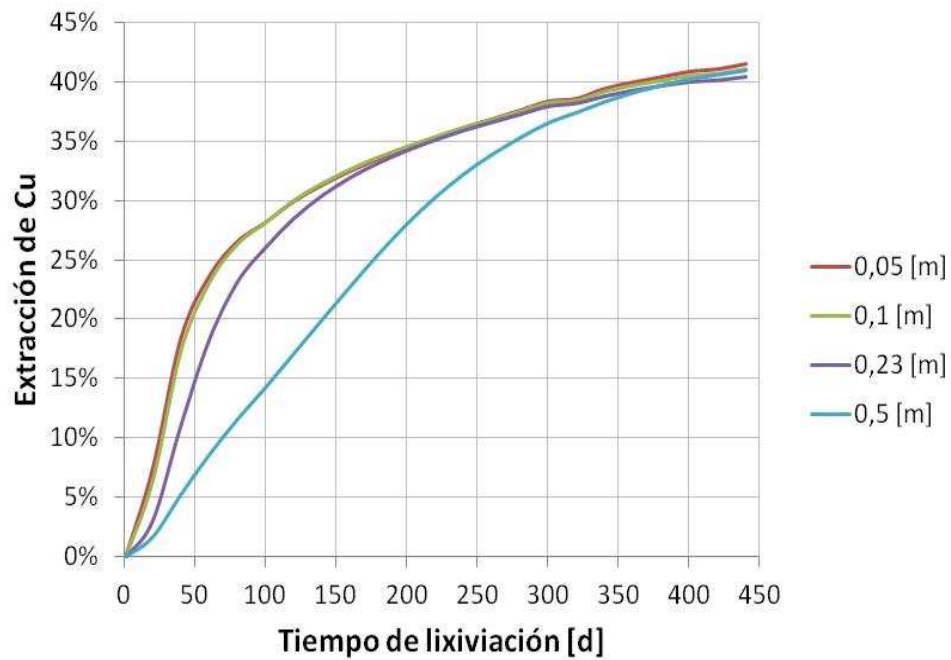


Gráfico 25: Efecto de la variación del radio de la columna, columna 1, Collahuasi

Para Los Bronces, el caso base corresponde a 0,23 [m]. Como se observa en el gráfico 26, la variación en el radio de la columna produce cambios en la conversión. Al disminuir el radio se observa un aumento en el porcentaje de extracción durante los primeros 150 días de operación, además se observa que las curvas son prácticamente iguales para 0,05 y 0,1 [m]. Por otra parte, al aumentar el radio a 0,5 [m] se aprecia que el porcentaje de extracción de cobre disminuye considerablemente para casi todo el tiempo de operación.



**Gráfico 26: Efecto de la variación del radio de la columna, columna 3 Los**

#### 4.4.6 Temperatura de operación

Por último, se analizó la influencia de la temperatura de operación en el porcentaje de extracción de cobre. El caso base para Collahuasi corresponde a 23 °C. Se observa que el aumento de la temperatura de operación produce un aumento en el porcentaje de extracción de cobre, sobre todo durante los primeros días de operación. Al comparar la curva correspondiente a los 13°C con el caso base, se observa que una diferencia de sólo 10°C puede producir una disminución de más de un 30% en el porcentaje de extracción de cobre, lo que confirma la gran influencia de este parámetro en el proceso de biolixiviación.

Es importante mencionar que sólo se estudió el efecto de la temperatura hasta los 28°C porque a una temperatura mayor se desarrollan otro tipo de bacterias que no fueron estudiadas en el presente trabajo. Además de lo anterior, en este trabajo no se estudiaron los costos involucrados en el aumento de la temperatura de operación.

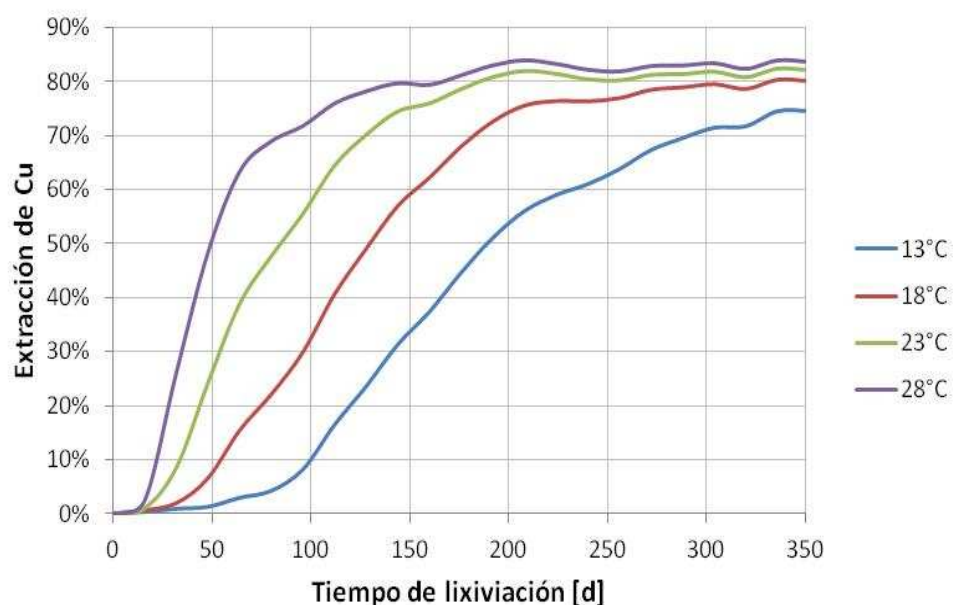
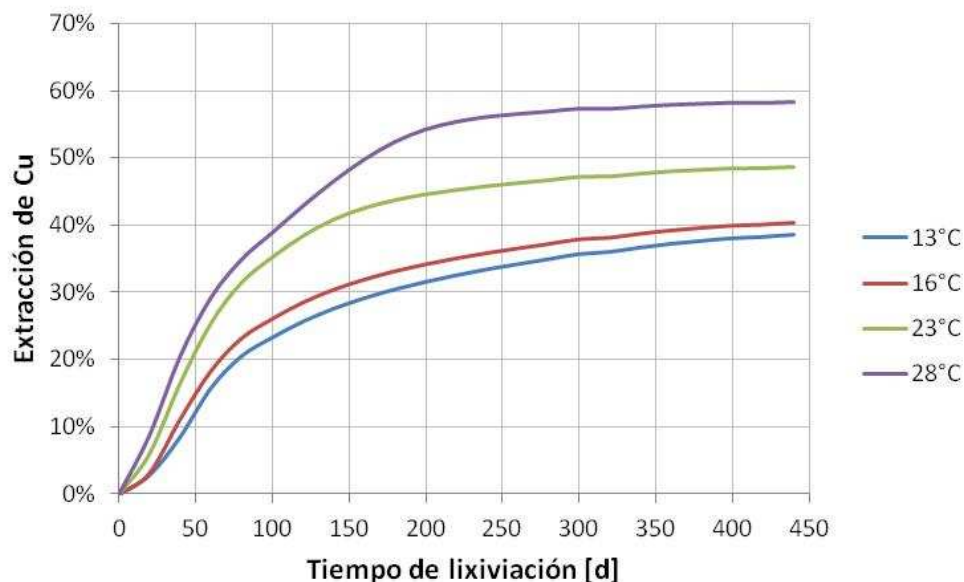


Gráfico 27: Efecto de la variación en la temperatura de operación columna 1 Collahuasi

En el caso de Los Bronces, la temperatura del caso base corresponde a 16°C. Aquí también es posible apreciar que el aumento de la temperatura de operación influye en el porcentaje de de recuperación de cobre, pues al aumentar la temperatura de 16 a 28°C se observan diferencias de hasta un 20% en los últimos días de operación.

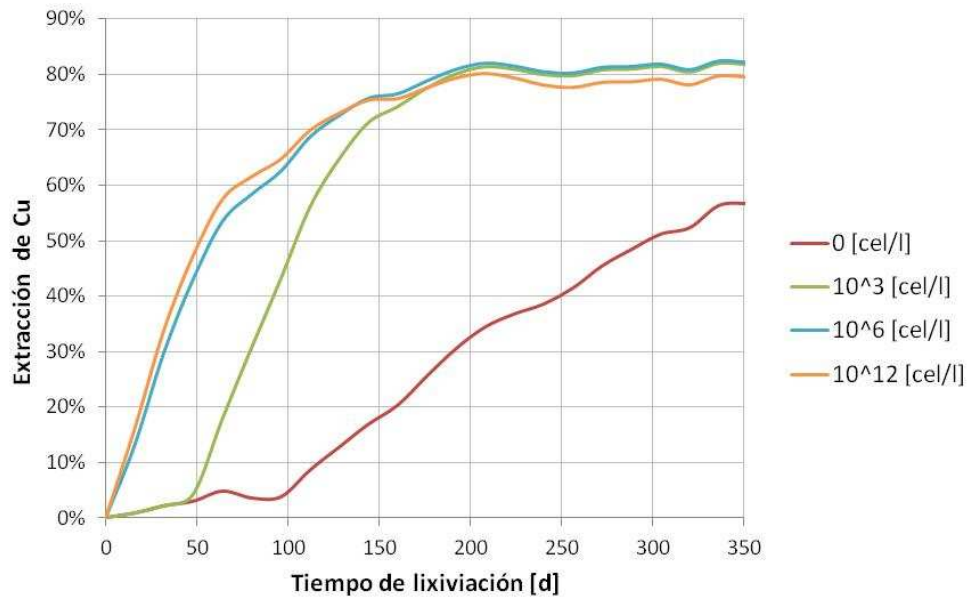


**Gráfico 28: Efecto de la variación de la temperatura de operación columna 3 Los Bronces**

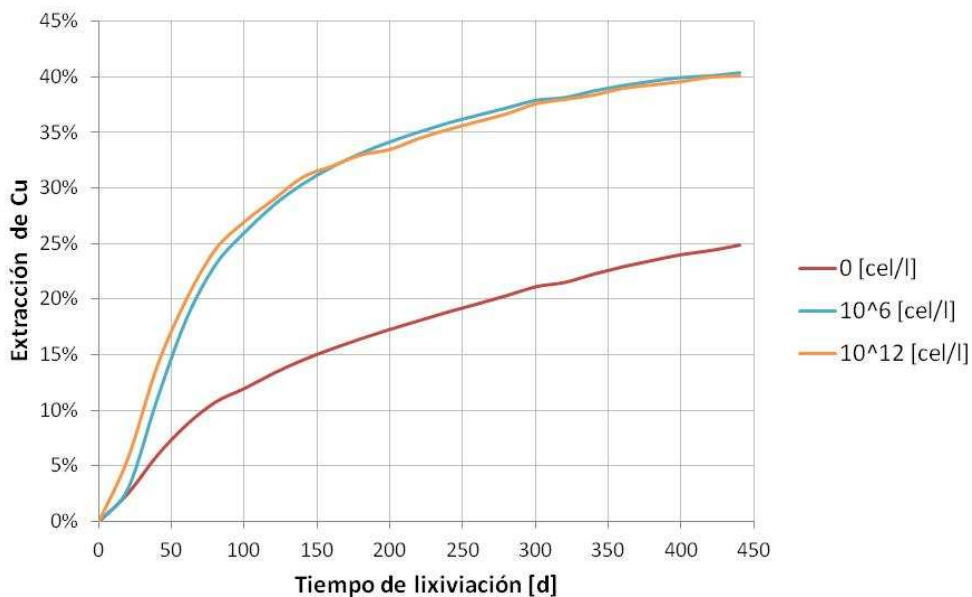
Como se observa en los gráficos 27 y 28, la variación de la temperatura de operación influye fuertemente en la conversión del mineral siendo el parámetro de operación más influyente de los estudiados.

#### 4.4.7 Concentración inicial de bacterias

A continuación se muestra el efecto que tendría un cambio de la concentración inicial de bacterias en las columnas 1 y 3 que corresponden a los casos bases estudiados para los minerales de Collahuasi y Los Bronces respectivamente. La idea en este caso no es establecer qué valor de concentración de bacterias es el necesario para aumentar el porcentaje de extracción, pues las constantes de crecimiento bacteriano determinadas en la calibración dependen del número de bacterias asumido. Por lo tanto, se buscó comprobar que la oxidación microbiana efectivamente permite aumentar el porcentaje de recuperación de cobre.



**Gráfico 29: Efecto de la variación de la concentración inicial de bacterias en la columna 1, Collahuasi**



**Gráfico 30: Efecto de la variación de la concentración inicial de bacterias en la columna 3, Los Bronces**

Al observar los gráficos 29 y 30 se comprueba que la presencia de bacterias sulfo y ferroxidantes permite aumentar el porcentaje de recuperación de cobre de los minerales estudiados. Sin embargo, un aumento de la concentración inicial de bacterias por sobre las  $10^6$  [cel/l] supuestas, no produce un aumento considerable en ninguno de los dos casos.

En la tabla 17 se muestra un resumen de cómo afectó cada parámetro de operación estudiado al porcentaje máximo de extracción de cobre luego de realizar el análisis de sensibilidad.

Parámetros	Rango de variación		Collahuasi	Los Bronces
			Máximo Ext. Cu	Máximo Ext. Cu
<b>Caso base</b>			81,7%	40,4%
<b>Temperatura solución</b>	5 – 25	[°C]	81,7%	40,4%
<b>Altura</b>	3 – 12	[m]	81,7%	<b>41,2%</b>
<b>Tasa de riego</b>	2,5 – 15	[l/m <sup>2</sup> /h]	81,7%	<b>41,2%</b>
<b>Aireación</b>	0 – 5	[m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h]	81,7%	40,4%
<b>Radio columna</b>	0,05 – 0,5	[m]	<b>81,9%</b>	<b>42,5%</b>
<b>Temperatura de operación</b>	13 – 28	[°C]	<b>83,7%</b>	<b>58,3%</b>
<b>Conc. bacterias</b>	0-10 <sup>12</sup>	[cel/l]	81,7%	40,4%

Tabla 17: Resumen del análisis de sensibilidad de las condiciones de operación

#### 4.5 Efecto del cambio de las condiciones de operación

Luego del análisis de sensibilidad realizado, fue posible determinar el valor de los parámetros que aumentaban el porcentaje de conversión de cobre dentro del rango de valores estudiado. Estos valores se muestran en la tabla 18.

Parámetro		Collahuasi		Los Bronces	
		base	Máx.	Base	Máx.
<b>Altura de la pila</b>	[m]	6	6	5,4	<b>3</b>
<b>Tasa de aireación</b>	[Nm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /h]	0	0	0	0
<b>Tasa de aplicación de la solución</b>	[L/m <sup>2</sup> /h]	4,9	4,9	<b>5</b>	<b>15</b>
<b>Temperatura solución de riego</b>	[°C]	11	11	16	16
<b>Temperatura de la pila</b>	[°C]	23	<b>28</b>	16	<b>28</b>
<b>Espacio entre regadores</b>	[m]	0,1	0,1	0,23	<b>0,1</b>
<b>Conc. De bacterias</b>	[cel/l]	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>6</sup>

Tabla 18: Parámetros de operación obtenidos en el análisis de sensibilidad que mejoran el porcentaje de recuperación de cobre

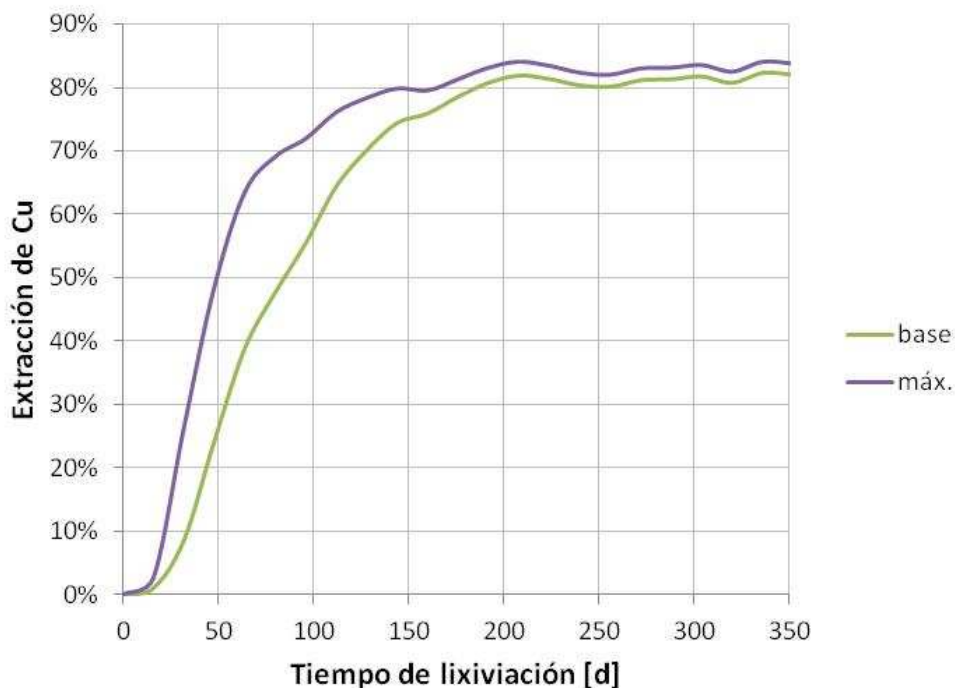
En el caso del mineral de Collahuasi, a pesar de que el radio 0,3 [m] entrega un porcentaje de extracción de cobre máximo un poco mayor que el caso base, esto sólo ocurre en la etapa final del periodo de lixiviación, por lo que se decidió que el parámetro más conveniente corresponde al caso base. Por lo tanto, sólo el parámetro relativo a la temperatura de operación es influyente para mejorar la conversión para las muestras de ese mineral.

Para Los Bronces, cuatro de los seis parámetros estudiados pueden ser modificados para mejorar la extracción de cobre. Los gráficos 31 y 32 muestran como mejoraría la conversión del mineral estudiado en el tiempo al variar los parámetros de operación. También se agregó una curva correspondiente a la variación de la temperatura de operación para mostrar el aumento en el porcentaje de extracción que se produce al modificar los cuatro parámetros.

La tabla 19 muestra los porcentajes de extracción alcanzados al simular la columna base utilizando los parámetros de operación que aumentan la conversión en el rango estudiado.

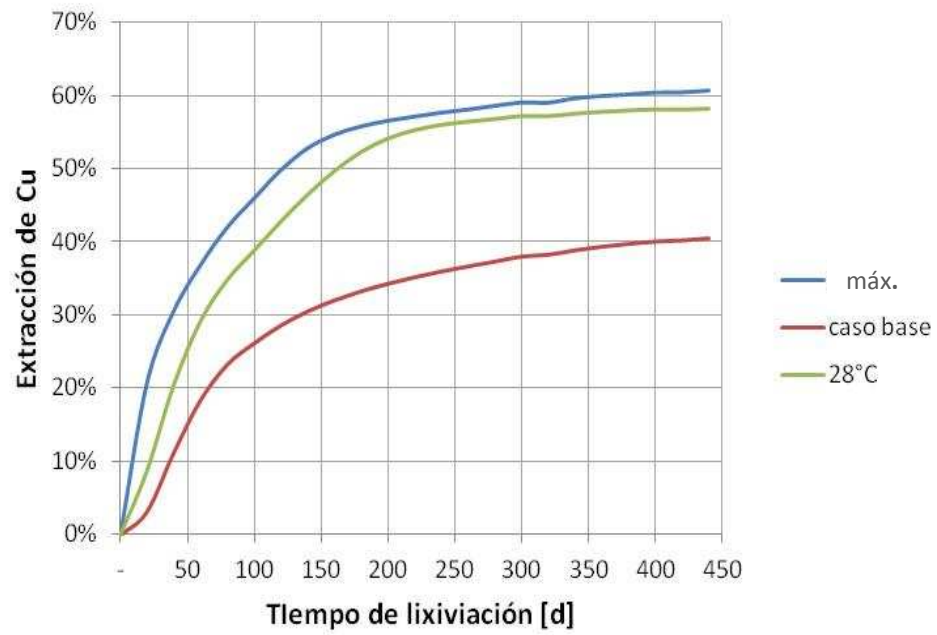
	Collahuasi		Los Bronces	
	base	máx.	base	máx.
<b>Extracción de Cu</b>	81,7%	<b>83,7%</b>	40,4%	<b>60,8%</b>

**Tabla 19: Extracción alcanzada modificando los parámetros de operación**



**Gráfico 31: Efecto en la conversión de aplicar los parámetros encontrados en el análisis de sensibilidad columna 1 Collahuasi**





**Gráfico 32: Efecto en la conversión de aplicar los parámetros encontrados en el análisis de sensibilidad columna 3 Los Bronces**

## 5 Discusión

### 5.1 Resultado calibración Collahuasi

Luego de realizar las iteraciones descritas en el procedimiento, fue posible encontrar un conjunto de parámetros que reflejara los resultados obtenidos para el porcentaje de conversión de la columna 1, como se muestra en el gráfico 2. Las muestras de la columna estaban compuestas principalmente por covelina y calcopirita. Se observa que la covelina se disolvió en mayor porcentaje que la calcopirita, lo que concuerda plenamente con lo descrito en la teoría (tabla 1). Entre los días 250 y 350 se aprecian pequeñas disminuciones en el porcentaje de extracción de cobre, esto se puede deber a los eventos incluidos para la simulación del proceso.

Dado que en Collahuasi se trabajó a temperatura constante (23°C) y no hay flujo de aireación, los eventos agregados a la simulación corresponden a cambios en el flujo de irrigación de la solución ácida, lo que hace variar el volumen y la concentración de las especies, por eso el porcentaje de extracción de cobre oscila. Que estas oscilaciones se observen en la simulación y no en la curva experimental indica que el modelo puede estar sobre estimando la influencia de los eventos en el proceso de biolixiviación.

No fue posible ajustar bien los primeros 50 días de operación, y dado que en los primeros días los minerales que se disuelven son los óxidos, se cree que esto se pudo deber a la presencia de un pequeño porcentaje de este tipo de mineral en la muestra, que al disolverse aumentó el porcentaje de extracción experimental en esa parte de la curva.

A pesar de lo anteriormente expuesto, se considera que la curva obtenida ajusta bastante bien a los datos experimentales pues es capaz de reproducir el comportamiento de la columna sobre todo durante los últimos días, donde es muy importante que la forma obtenida sea lo más parecida a la experimental, pues si se desea estudiar el comportamiento del mineral por un mayor periodo de tiempo, no sirve una curva calibrada que se escape de los datos base durante los últimos días de simulación, ya que no reflejará el comportamiento en esa etapa.

Con respecto al resto de las curvas utilizadas para determinar los parámetros empíricos y calibrar el modelo (ferroso, cobre, pH y potencial en el efluente versus tiempo), se puede decir que en general siguieron la misma tendencia que los datos experimentales, por lo menos desde el día 100 en adelante. Si bien hubo otros conjuntos de parámetros encontrados que se aproximaban más a los datos experimentales del ferroso en el tiempo, estos datos entregaban una curva de porcentaje de extracción de cobre que no se ajustaba a la que se quería aproximar, por lo que estos sets de datos fueron descartados para la calibración final. La idea principal era ajustar la curva de extracción de cobre y ver si los parámetros que ajustaban esa curva también seguían la tendencia de los otros datos experimentales utilizados.

Dado que no se tenían datos para las bacterias, la curva de potencial versus tiempo jugó un papel fundamental en la calibración, pues sirvió para estimar la actividad bacteriana y por consiguiente

la presencia de las bacterias mesófilas ferrooxidantes. Por otra parte, para estimar la presencia y actividad de las sulfooxidantes se tomaron en cuenta los datos del pH.

En el gráfico 9 se muestran las curvas de crecimiento entregadas por el modelo para las bacterias sulfo y ferrooxidantes. Se observa que la curva que corresponde a las bacterias mesófilas ferrooxidantes sigue la tendencia esperada para una curva de crecimiento bacteriano, en cambio, para la curva de bacterias mesófilas sulfooxidantes, se observa una disminución en la población bacteriana, lo que puede estar indicando la influencia de los factores inhibidores de crecimiento presentes en la columna.

Lamentablemente, esta hipótesis no puede ser confirmada, dado que no se tienen datos experimentales de la concentración de bacterias en el efluente versus el tiempo.

### 5.1.1 Efecto del curado en la columna 2

Al revisar los resultados obtenidos para la columna 2 (gráfico 3), se observa que la curva de extracción de cobre entregada por el modelo tiene la misma forma que la de los datos experimentales, pero es aproximadamente un 5% menor para todo tiempo de operación.

En un principio, se creyó que el aumento en la conversión de la columna 2 podía estar influenciado por la distinta composición de las columnas 1 y 2, sin embargo esta diferencia en la mineralogía es casi nula, así que para descartar esa hipótesis, se corrió el programa con los datos de la columna 1, agregando el curado que tenía la columna 2. Los resultados no mostraron cambios en la conversión, pero si en las condiciones iniciales de pH, por existir una mayor cantidad de ácido en la columna. Esto hizo pensar que el modelo subestima la influencia del curado, pues sólo lo considera como un cambio en las condiciones iniciales, las cuales hacen que los valores para el porcentaje de extracción aumenten, pero no lo suficiente como para reflejar fielmente lo obtenido experimentalmente (aunque lo hacen de una forma bastante cercana).

El curado, al ser un pretratamiento con ácido, hace que las partículas reaccionen antes de comenzar la lixiviación propiamente tal y mejora las condiciones iniciales para que esta se produzca, lo que beneficia la disolución de los óxidos. Además de esto, al tener neutralizada la ganga, los perfiles de concentración de  $H^+$  mejoran a lo alto de la columna, lo que permite el suministro de  $H^+$  para oxidar el  $Fe^{+2}$ . Finalmente, puede provocar que algunas partículas se aglomeren y de esta forma cambiar la granulometría de la pila, lo que podría beneficiar la lixiviación. Esto no está considerado en el modelo, pues se toma que la granulometría es la misma que en el caso base. Todos estos motivos pueden hacer que se subestime la conversión, es decir, el modelo no considera la influencia e interacción del curado con los distintos fenómenos de la pila, si no que lo considera como un evento que sólo altera las condiciones iniciales.

## 5.2 Resultado calibración Los Bronces

La calibración del mineral de Los Bronces presentó un desafío mucho mayor debido a la presencia de más compuestos en las columnas estudiadas, lo que aumentó la cantidad de parámetros a determinar. Al observar el gráfico 10, se puede apreciar que la curva de extracción de cobre en el tiempo se ajustó bastante bien para todo tiempo de operación, solo a partir del día 300 se observa que los resultados del modelo son ligeramente menores a los datos experimentales de la columna.

Al revisar las curvas de conversión de las distintas especies presentes en el gráfico 10, se observa que el primer mineral en disolverse completamente es el óxido de cobre, mientras que el que menos reacciona es la calcopirita, tal como lo indica la teoría (tabla 1).

En este caso, los eventos no produjeron oscilaciones en la curva de porcentaje de extracción de cobre versus tiempo del modelo, lo que permitió un mejor ajuste. Esto se debe a que la irrigación de la solución ácida no varió tanto como en el caso de la columna 1 de Collahuasi.

A diferencia de la columna 1, la calibración del mineral de Los Bronces permitió obtener una curva de ferroso en el tiempo muy similar a los datos experimentales, lo que da cuenta de que el modelo pudo reproducir de buena manera la actividad bacteriana, esto queda confirmado al observar el gráfico 15 donde se ve que la curva obtenida para el potencial siguió la misma tendencia que los datos experimentales, lo mismo que ocurre con la curva del gráfico 14 que muestra el pH del efluente en el tiempo, aunque esta curva está siempre por debajo de los datos experimentales.

Al igual que en el caso de la calibración de Collahuasi, en el gráfico 16 se observa que la concentración de bacterias mesófilas sulfooxidantes disminuye en el tiempo llegando a una concentración un poco menor a  $10^5$  [cel/l]. Por otra parte, la curva correspondiente a las mesófilas ferroxidantes tuvo un comportamiento distinto, pues la concentración aumentó hasta el día 150 aproximadamente para luego ir disminuyendo suavemente. Lamentablemente, en este caso tampoco es posible comparar los resultados del modelo con los experimentales.

### 5.2.1 Efecto del cambio de parámetros en columna 4

La columna 4 tiene varios cambios en las condiciones de operación con respecto al caso base (columna 3). En primer lugar opera a una menor temperatura (4°C menos que el caso base), con una granulometría diferente (mineral más fino) teniendo la columna un diámetro menor (20 [cm]) y por un periodo menor de tiempo. A pesar de esto, se puede observar en el gráfico 11 que el modelo es capaz de reproducir exactamente la conversión del mineral en el tiempo, por lo menos hasta el día 100 aproximadamente. Después de ese tiempo, el modelo subestima la extracción llegando a una diferencia del 5% con respecto a los datos experimentales.

Es importante destacar que de acuerdo a los datos obtenidos de las columnas, la extracción máxima que alcanza la columna 4 en el día 300 corresponde al 43%, mientras que para la columna 3, la conversión para ese mismo tiempo llega sólo al 38%. Esto se debe a la diferencia de granulometría entre las columnas, pues la columna 4 alcanza una mayor conversión a pesar de operar a una temperatura menor. Estos resultados dan cuenta de la influencia de la granulometría en el proceso de biolixiviación, ya que el tamaño de las partículas condiciona el transporte de las especies de interés, el área superficial del mineral que reacciona con la solución ácida, la permeabilidad de la pila, etc.

Este resultado también da cuenta de la influencia de la temperatura en los distintos fenómenos que ocurren durante la biolixiviación, pues al operar a una temperatura menor, la función de crecimiento de las bacterias no se encuentra en el óptimo, esto se ve reflejado en los resultados entregados en el modelo, pues este considera una disminución en la conversión de los minerales sulfurados causada por la menor actividad bacteriana, lo que finalmente hace que el porcentaje de extracción sea menor al experimental. Además de esto, es sabido que la cinética de las reacciones de lixiviación también es dependiente de la temperatura.

### 5.3 Análisis de Sensibilidad

Es importante discutir la influencia de los parámetros de operación en el desempeño de la biolixiviación, pues es posible aumentar el porcentaje de extracción de cobre realizando cambios en el diseño o funcionamiento de la pila o botadero, los cuales pueden permitir aumentar la recuperación.

Esta es la mayor utilidad del modelo HeapSim, poder simular el comportamiento de las columnas sin la necesidad de realizar las pruebas experimentales y obtener la influencia de los parámetros de operación de forma más rápida.

### 5.3.1 Temperatura de solución

Con respecto a la variación de la temperatura de la solución de riego, se puede observar en los gráficos 17 y 18 que la conversión no presentó cambios debido a la modificación de este parámetro para ninguno de los minerales estudiados. Se sabe que las reacciones presentes en la pila de biolixiviación son muy sensibles a la temperatura, por lo que lo más probable sea que a pesar de que se aumente la temperatura de la solución ácida, el intercambio de calor entre esta y los minerales presentes no sea lo suficientemente significativo como para aumentar la temperatura del mineral y producir un aumento en la extracción de cobre.

### 5.3.2 Altura de la pila

Al observar el gráfico 19, que muestra el efecto de la variación de la altura en la pila para el mineral de Collahuasi, sólo se pueden ver pequeñas diferencias en la conversión para el periodo de tiempo comprendido entre los 50 y 150 días. La mayor diferencia se observa alrededor del día 100 donde la pila de 3 [m] de altura tiene una conversión un 5% menor que el resto de los casos estudiados. El caso base para este análisis corresponde a los 6 [m] de altura y se observa que las pilas de 9 y 12 [m] se comportan de forma muy similar al caso base.

Para el mineral de Los Bronces, es posible observar una pequeña diferencia en la conversión de aproximadamente un 2% durante todo el periodo de lixiviación. Las mayores conversiones a ciclos iguales se observan en la pila donde la altura corresponde a los 3 [m].

De acuerdo a las ecuaciones del modelo, la influencia de la altura de operación radica principalmente en las condiciones de borde para el transporte de las especies, es probable que para Los Bronces una pila de menor altura facilite la distribución de las especies, sin embargo la influencia de este parámetro en el porcentaje de extracción de cobre es bastante insignificante.

En el caso de Collahuasi, la altura que entrega menores porcentajes de extracción es la de 3 [m] (aunque esta es una diferencia muy menor con respecto al caso base), al contrario de lo que ocurre con el mineral de Los Bronces. Esto puede deberse a las diferencias entre los tipos de minerales presentes y principalmente a la granulometría de las muestras, pues esta afecta a la permeabilidad de la pila y por lo tanto a la distribución de las especies que reaccionan con el mineral.

Ambos resultados se contradicen con la práctica operacional, donde generalmente se observa que el ciclo de lixiviación aumenta en forma proporcional con el aumento en la altura de la pila, a menos de que la tasa de riego sea la óptima para la mayor altura. Por lo tanto, observando los resultados obtenidos, se podría decir que el modelo no considera adecuadamente la influencia de la altura de la pila de biolixiviación.

### 5.3.3 Tasa de riego

Al analizar este parámetro para el caso de Collahuasi, no es posible observar diferencias en el rango evaluado, esto indica que el aumento en la solución de riego, no produce una mejora en su distribución dentro de la pila, por lo que no aumenta el porcentaje de extracción de cobre. De hecho, una disminución de la tasa de riego tampoco altera la conversión, esto puede indicar que está entrando solución en exceso a la pila y ese exceso de solución podría eventualmente estar reaccionando con otros compuestos como la ganga, lo que no beneficia a la conversión.

Para el caso de Los Bronces (gráfico 22), si es posible observar una leve mejora al aumentar la tasa de riego, la diferencia entre el menor y mayor porcentaje de extracción es alrededor de un 2% durante todo el periodo de lixiviación. Esto puede estar indicando que no todo el mineral presente está reaccionando con la solución que entra a la pila, por lo que al aumentar el flujo hay más ácido para disolver el mineral, es decir que en este caso, el flujo de solución ácida es un factor limitante para el porcentaje de extracción.

### 5.3.4 Aireación

Una diferencia entre los sistemas de biolixiviación y los de lixiviación es que en los primeros, se debe tener en cuenta la necesidad de oxígeno de los microorganismos presentes.

Al observar los gráficos 23 y 24 que muestran como varía la conversión en el tiempo al ir aumentando la aireación, no se observan diferencias con respecto al caso base en ninguno de los dos casos analizados. Esto quiere decir que el oxígeno y el dióxido de carbono presentes en la pila sin aireación no serían un factor limitante para el desarrollo de los microorganismos presentes, pues si lo fueran, el aumento del flujo de aire permitiría un mayor desarrollo de las bacterias, las cuales catalizarían las oxidaciones del hierro y el azufre, lo que aumentaría la conversión del mineral, y por consiguiente el porcentaje de extracción de cobre.

El hecho de que no haya variación en la conversión de los minerales de cobre al cambiar el flujo de aireación ascendente en la pila no debe ser ignorado, pues indica que el oxígeno presente es suficiente para las bacterias, por lo que agregar más aire sólo haría que este se encuentre en exceso, y no produciría de manera alguna un cambio en la conversión. No se puede tener la certeza de que el flujo aireación en la pila no es necesario en ningún caso, pues el requerimiento de oxígeno es directamente proporcional a la población de microorganismos, por lo tanto la cantidad necesaria dependerá de la población de bacterias presente en cada pila en particular. La población a su vez, dependerá de la temperatura y de los nutrientes o factores limitantes que estén en la pila o botadero.

### 5.3.5 Radio columna

La variación del radio de la columna permite estudiar la distancia entre los aspersores de la solución de riego y determinar su influencia en el porcentaje de recuperación de cobre. El caso base de Collahuasi corresponde a 0,1 [m] de radio. En el gráfico 25 se observa que disminuir el radio a 0,05 [m] no ayuda a mejorar el porcentaje de extracción, es decir que la solución de riego se distribuye de forma homogénea con el radio original y una disminución en la distancia de los aspersores no ayudaría a mejorar la conversión de los minerales presentes.

Por otra parte, el aumentar el radio a 0,3 o 0,5 [m] si produce un cambio en la conversión, pues esta disminuye, lo que indica que con esos radios la solución de riego no es capaz de distribuirse de manera tal que pueda reaccionar con el mineral, esto se debe a que las ramas radiales donde se produce la difusión son demasiado largas.

Para el caso de Los Bronces, el caso base corresponde a 0,23 [m]. El gráfico 26 muestra que no se produce un descenso tan notorio en la conversión como en el caso anterior. Esto puede deberse a que la granulometría del botadero puede permitir el paso de la solución con mayor facilidad que una pila más fina, permitiendo que la difusión sea mayor y beneficiando la conversión. Sin embargo, se debe tener en cuenta que cuando el radio es 0,5 [m] se produce una disminución brusca hasta el día 350 que incluso produce un cambio en la curva los primeros días, es decir que el aumento del radio perjudica a la lixiviación química principalmente.

Se debe tener en cuenta que estos resultados se obtuvieron de acuerdo a la aproximación de Turner adoptada por el programa para modelar el transporte de soluto.

### 5.3.6 Temperatura de operación

El rango de temperaturas estudiado en el análisis de sensibilidad obedece a las temperaturas en las que trabajan las columnas estudiadas. En ese rango solo pueden desarrollarse bacterias mesófilas, por lo que el modelo se calibró asumiendo la presencia este tipo de bacterias y se tomó como cero la constante de crecimiento de los otros tipos. Si se seguía aumentando la temperatura de operación, se iba a trabajar en un rango donde podían estar presente las termófilas moderadas.

Para el caso de la columna de Collahuasi, es posible observar en el gráfico 27 que el aumento de temperatura beneficia la lixiviación durante la primera etapa, es decir, alrededor de los primeros 100 días de operación cuando se están disolviendo los minerales oxidados.

En el caso del mineral de Los Bronces, la temperatura de operación también tiene gran influencia sobre la conversión del mineral, pero, a diferencia de lo que ocurre con el mineral de Collahuasi, las mayores diferencias se observan durante los 100 días en adelante, es decir, que la temperatura de operación en este caso favorece la disolución de los sulfuros, los cuales se demoran más en reaccionar.



Esto se debe a que la cinética de disolución de los minerales presentes en las pilas de biolixiviación se ve favorecida con el aumento de la temperatura. Además de esto, el aumento de la temperatura de operación, dentro de cierto rango, beneficia el desarrollo de la población bacteriana, la que cataliza la oxidación de ferroso y azufre, los que sirve para regenerar el ácido y el férrico que reaccionan con el mineral.

### **5.3.7 Concentración inicial de bacterias**

Al observar los gráficos 29 y 30 que muestran la variación en la curva de extracción de cobre versus tiempo, se demuestra que la presencia de bacterias que oxidan el hierro y el azufre efectivamente influye en el porcentaje de conversión de los minerales.

En ambos casos, la curva que entregó mejores resultados fue la que corresponde al caso base de la simulación, esto se debe a que la constante para la velocidad de crecimiento de estos microorganismos fue determinada suponiendo una concentración específica, y por lo tanto, este valor está estrechamente relacionado al supuesto tomado, por lo que se considera que al no haber datos experimentales relativos a la población bacteriana, es imposible afirmar con seguridad que la población supuesta para el caso base sea la que más beneficie la extracción de cobre. A pesar de esto, se confirma que por sobre cierto valor, el aumento en la población bacteriana no influye en el porcentaje de recuperación de cobre.

## **5.4 Efecto del cambio de las condiciones de operación**

En ambos casos se encontró que el parámetro de operación más influyente en el porcentaje de recuperación corresponde a la temperatura de operación, la que influye en el aumento de la cinética de lixiviación de los minerales.

Las mejoras encontradas permiten aumentar el porcentaje de recuperación sobre todo del mineral de Los Bronces. De acuerdo al modelo, el aumento en la extracción de cobre puede llegar hasta cerca de un 20% como se observa en la tabla 19. Esto demuestra que optimizar más de un parámetro a la vez, beneficia las interacciones entre los distintos fenómenos presentes en la pila o botadero.

Sin embargo, todos los ajustes que se puedan realizar, deben ser sometidos primeramente a un análisis de factibilidad técnica y económica antes de ser aplicados.

## 5.5 Discusiones generales

En todos los gráficos de conversión revisados se observa claramente que el modelo refleja las diferencias en el comportamiento de los óxidos y sulfuros, mostrando que los primeros se disuelven durante la primera etapa de la biolixiviación, mientras que los segundos se disuelven en menor medida y gracias a la acción de las bacterias que generan un ambiente apropiado.

No debería ser sorprendente que las curvas de conversión versus tiempo sean similares a los resultados experimentales, pues el mecanismo de las reacciones que ocurren dentro de una pila de biolixiviación es ampliamente comprendido y ha sido analizado en forma extensa, lo desconocido es el valor de los parámetros específicos que caracterizan estas reacciones, cuyos valores fueron determinados en el presente trabajo para minerales de Los Bronces y Collahuasi.

En general, los modelos no tienen mucha aceptación en la industria debido a que utilizan muchos parámetros, los valores de algunos parámetros son completamente desconocidos para el usuario y se depende de resultados de pruebas en columnas para evaluarlos. Sin embargo, para el caso del modelo HeapSim, el número de parámetros puede ir disminuyendo dependiendo de la cantidad de especies presentes en la muestra analizada y también de los parámetros fundamentales que hayan sido determinados en estudios previos, como fue en este caso, que se contaba con el resultado de una calibración anterior realizada por Anglo American.

Para calibrar el modelo se hace necesario tener un conocimiento de las ecuaciones o por lo menos de los fenómenos que ocurren al interior de la pila, pues existen varias combinaciones de parámetros que pueden aproximar la curva de conversión de buena manera. Sin embargo, se puede incurrir en errores si estos parámetros no reflejan el comportamiento de las bacterias o no toman en cuenta otros fenómenos, pues en ese caso el modelo calibrado no refleja el comportamiento de la pila en su globalidad y esa es precisamente la gran ventaja del modelo HeapSim.

Los parámetros relativos al mineral obtenidos permitieron determinar la cinética de las reacciones de disolución de las especies presentes en las muestras, mientras que los parámetros biológicos determinados sirvieron para establecer la velocidad de crecimiento de las bacterias presentes en el mineral.

A pesar de que fue posible calibrar el modelo y validarlo en base a los datos experimentales obtenidos, se debe tener en cuenta que los datos experimentales también conllevan un error asociado, pues las muestras son solo una parte de la pila que no necesariamente refleja el comportamiento de la pila en general.

De acuerdo a las ecuaciones observadas en el modelo empleado para el transporte de calor, cuando se calcula el calor de las reacciones, no se toma en cuenta explícitamente el calor liberado por la reacción que involucra a la pirita, esto puede conllevar algún error al calcular el energía en la columna, pero en el caso del mineral de Collahuasi, la pirita no estaba presente en las muestras, por lo que no habría problemas para utilizar este modelo.

En general se observa que para las curvas de conversión de los gráficos 3 y 11, el modelo subestima la conversión del mineral, esto se puede deber a que el modelo puede estar sobre estimando los efectos de algunos fenómenos o eventos. Sin embargo se considera que es mejor que la conversión sea subestimada que sobreestimada, pues al realizar variaciones en los parámetros se puede saber cuál es el mínimo de conversión que se puede obtener.

De acuerdo a los resultados experimentales, la granulometría tiene un fuerte impacto en la extracción de cobre, pues los botaderos, al tener una distribución granulométrica mucho mayor, tienen un porcentaje de extracción de cobre bastante menor que las pilas. Dado que los botaderos poseen mineral de baja ley y además de esto una gran distribución granulométrica, determinar el parámetro  $\phi$  que es el que representa la fracción del mineral que no reacciona se hace bastante más complicado que en el caso de una pila con una granulometría más acotada. Sin embargo, como este parámetro da cuenta del cambio de la fracción de mineral que reacciona con el tiempo, se cree que aproximar la granulometría de esta forma es bastante adecuado.

Otro factor importante es la mineralogía de las muestras, una columna con mayor cantidad de minerales oxidados, tendrá un mayor porcentaje de recuperación durante los primeros días de lixiviación debido a la que estos se disuelven más fácilmente que los sulfuros.

Como se observa en los gráficos 8 y 15, a medida que transcurre la lixiviación, el potencial aumenta, esto se debe a la actividad microbiana. Al pasar el tiempo, y si es que la pila tiene las condiciones necesarias para el desarrollo de los microorganismos, estos comienzan a crecer, a oxidar el ferroso a férrico y a regenerar el ácido, lo que permite la disolución de los sulfuros. Dado que el potencial es la relación férrico/ferroso, mientras mayor sea la actividad de las bacterias, mayor será el valor de este parámetro y por consiguiente se podrá alcanzar mayores porcentajes de extracción de cobre. Siendo el potencial óptimo entre 600 y 800 [mV].

Dentro de los parámetros de operación estudiados, se pudo determinar que el radio de las columnas tiene influencia en el porcentaje de extracción de cobre, pues influye en la difusión de las especies que reaccionan con el mineral.

El factor de mayor impacto en la biolixiviación es la temperatura de operación. Se deben buscar temperaturas que aumenten la cinética del mineral y que optimicen el crecimiento de los microorganismos presentes en la pila, pues son estas las que ayudan a la disolución de los sulfuros, haciendo que el proceso de explotación de minerales de baja ley sea económicamente rentable.

## 6 Conclusión

Los resultados obtenidos indican que encontrando los parámetros empíricos adecuados, el modelo es capaz de describir las reacciones principales de un sistema de biolixiviación y puede ser una herramienta útil para describir y predecir el comportamiento de la biolixiviación en pilas y botaderos. Además de esto, es posible simular este proceso de usando el programa HeapSim sin tener datos directos de la población bacteriana presente, siempre y cuando se tengan datos con los que se pueda relacionar la actividad bacteriana.

En cuanto a los parámetros de operación analizados, los más influyentes son la temperatura de operación que afecta a la cinética de la disolución de las especies minerales y al crecimiento de las bacterias. También influye el espacio entre los regadores de la solución lixivante, que permite que la solución se distribuya más homogéneamente.

Tomando en cuenta lo anterior, se encontraron parámetros de operación que pudieron mejorar el porcentaje de extracción de cobre dentro del rango estudiado en el análisis de sensibilidad realizado. Para el caso de Collahuasi, al aumentar la temperatura a 28°C, se logra aumentar el porcentaje de extracción de 81,7% a 83,7%. Para Los Bronces, lo más conveniente sería aumentar la temperatura de operación a 28°C, aumentar la tasa de riego a 15 [l/m<sup>2</sup>/h], disminuir el espacio entre los regadores a 0,1 [m] y disminuir la altura a 3 [m]. De acuerdo al modelo, estas mejoras producirían un aumento del porcentaje de extracción de cobre de 40,4% a 60,8%. Sin embargo, considerando los tonelajes involucrados en la lixiviación en botaderos se considera muy poco probable operar a alturas de 3 [m].

Se pudo comprobar que la presencia de bacterias mejora la curva de porcentaje de extracción de cobre. Para concentraciones mayores a la inicial asumida (10<sup>6</sup> [cel/l]), la curva de extracción no mejora, esto se debe a que la constante de crecimiento determinada depende de este valor.

Todo esto comprueba que la utilización de modelos que permitan simular el comportamiento de procesos en la industria es una herramienta útil para evaluar el impacto de cambios en las condiciones de operación.

Para confirmar los resultados obtenidos luego de la calibración, sería prudente compararlos con resultados a escala piloto o con un set de datos experimentales que estudien el efecto de otras variables distintas a las analizadas en las columnas 2 y 4. Esto serviría para establecer el error asociado a distintas variables del modelo y completar la validación. Sobre todo, sería necesario realizar un estudio que entregue datos experimentales de la población bacteriana, para verificar y confirmar los parámetros empíricos obtenidos en base a las curvas de ferroso, potencial y pH. También sería importante estudiar la influencia de la mineralogía sin variar la granulometría. Eso no se pudo revisar en este caso pues Los Bronces y Collahuasi tenían distintas mineralogías y granulometrías.

## 7 Nomenclatura

$\alpha_s$	Absorbancia de la luz solar de la superficie de la pila	[ ]
$\epsilon$	Fracción másica líquida	[kg agua/ kg mineral seco]
$\Gamma$	Velocidad de generación de especies	[molal/s]
$\Lambda$	Calor latente de vaporización	[kJ/kg]
$\nu$	Factor estequiométrico	[ ]
$\Omega$	Humedad relativa	[ ]
$\psi$	Humedad de saturación	[ ]
$P$	Densidad	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\Sigma$	Constante de Stefan-Boltzmann	[5,67· 10 <sup>-8</sup> W/m <sup>2</sup> /K <sup>4</sup> ]
$\tau$	Factor de tortuosidad	[ ]
$\epsilon$	Emisividad de cuerpo gris de la superficie de la pila	[ ]
$\xi$	Largo adimensional de las vías de difusión	[ ]
$\zeta$	Altura adimensional de la pila	[ ]
$\bar{k}$	Conductividad térmica promedio de la pila	[W/m/K]
$\tilde{R}$	Largo efectivo de la vía de difusión	[m]
$C$	Concentración	[molal]
$c_p$	Capacidad calórica	[J/kg/K]
$D$	Difusividad	[m <sup>2</sup> /s]
$E$	Energía de activación	[J/mol]
$G$	Flujo másico	[kg/m <sup>2</sup> /s]
$g$	Ley del mineral	[mol/ kg mineral seco]
$h$	Coefficiente de transferencia de calor de la superficie de la pila	[W/m <sup>2</sup> /K]
$k_A$	Parámetro de transferencia de masa del férrico	[molal]
$k_B$	Parámetro de reducción del férrico	[molal]
$k_e$	Factor de decaimiento endógeno	[ ]
$k_g$	Velocidad de crecimiento específico microbiano	[s <sup>-1</sup> ]
$K_L$	Constante de adsorción de Langmuir	[molal <sup>-1</sup> ]
$k_{La}$	Coefficiente de transferencia gas-líquido del oxígeno	[s <sup>-1</sup> ]
$k_m$	Velocidad específica de mantenimiento	[mol/10 <sup>12</sup> cel/h]
$k_{acid}$	Constante de velocidad ganga-ácido	[m <sup>3</sup> /mol/s]
$k_j$	Constante de equilibrio de precipitación de la jarosita	[ ]
$K_{I,b}$	Constante de inhibición de crecimiento de las especies $b$	[cel molal]
$K_{L,b}$	Constante de Monod para las especies $b$	[molal]
$m$	Exponente ecuación electroquímica	[ ]
$N$	Población microbiana	[10 <sup>12</sup> cel/kg de mi. seco]
$P$	Presión	[atm]
$Q$	Calor generado por reacciones químicas	[W/m <sup>3</sup> ]

$q$	Flujo de calor	[W/m <sup>2</sup> ]
$R$	Largo de las vías de difusión	[m]
$R$	Constante universal de los gases	[8134 J/mol/K]
$r$	Velocidad	[molal/s]
$S$	Concentración de microorganismos adsorbidos	[10 <sup>12</sup> cel/kg de mineral seco]
$T$	Temperatura	[K]
$u_f$	Velocidad superficial del flujo de líquido	[m/s]
$X$	Conversión del mineral	[ ]
$y$	Rendimiento específico de las células	[10 <sup>12</sup> cel/mol]
$Z$	Altura de la pila	[m]

## 7.1 Subíndices

$\infty$	Condición ambiente
$a$	Aire seco
$f$	Fluido líquido
$g$	Gas total
$h$	Pila
$s$	Líquido estanco
$v$	Vapor de agua

## 8 Bibliografía

- [1] Anglo American, La Empresa. Datos Clave, [En línea]. <[http://www.angloamerican-chile.cl/about-us/what-we-do.aspx?sc\\_lang=es-ES](http://www.angloamerican-chile.cl/about-us/what-we-do.aspx?sc_lang=es-ES)> [Consulta: 23 Abril 2012].
- [2] Anglo American Chile. División Los Bronces, [En línea]. <[http://www.angloamerican-chile.cl/our-operations/los-bronces/overview.aspx?sc\\_lang=es-ES](http://www.angloamerican-chile.cl/our-operations/los-bronces/overview.aspx?sc_lang=es-ES)> [Consulta: 18 Abril 2012].
- [3] Anglo American. Collahuasi, [En línea]. <[http://www.angloamerican-chile.cl/our-operations/collahuasi.aspx?sc\\_lang=es-ES](http://www.angloamerican-chile.cl/our-operations/collahuasi.aspx?sc_lang=es-ES)> [Consulta: 19 Abril 2012].
- [4] OGBANNA,P. HeapSim - Unravelling the Mathematics of Heap Bioleaching”, COM 2005, 2005.
- [5] Ministerio de Minería, La minería metálica, [En línea]. <<http://www.minmineria.gob.cl/la-mineria-en-chile/la-mineria-metalica/>>. [Consulta: 3 mayo 2012].
- [6] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2012, 2012. 198 p.
- [7] SONAMI, Sociedad Nacional de Minería, PIB minería, [En línea]. <[http://www.sonami.cl/index.php?option=com\\_content&view=article&id=221&Itemid=109](http://www.sonami.cl/index.php?option=com_content&view=article&id=221&Itemid=109)> . [Consulta: 3 Mayo 2012].
- [8] COCHILCO, Informe tendencias mercado del cobre 2011-2012, 2012.
- [9] Lasarte, T. Cristalografía I para Químicos, Castellon: Publicaciones de la Universidad Jaume, 1999.
- [10] Domic, E. Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones, 2001.
- [11] VALERIO. González, Óscar Enrique. Evaluación energética de la biolixiviación de sulfuros de baja ley en Anglo American Sur, División Los Bronces, Tesis (Ingeniero civil químico e ingeniero civil en biotecnología) Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. 2007. 97h.
- [12] Treybal, R. Operaciones de transferencia de masa, Ciudad de México, Mc Graw-Hill, 1980, 792-797 p.
- [13] Heap bioleaching of chalcopyrite: A review. N. Prandhan, K. Nathsarma, K. Srinivasa Rao, L. Sukla y B. Mishra, Materials Engineering, (21), :355-365, 2008.
- [14] MERUANE Naranjo, Gabriel Eduardo. Criterios de diseño del circuito de soluciones en la

lixiviación bacteriana de sulfuros de cobre en pilas. Tesis (Ingeniero civil Químico) Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. 1999. 90h.

- [15] VARGAS, T., Nuevas tendencias y enfoques tecnológicos en los procesos de lixiviación bacteriana de minerales de cobre., Centro de Hidrometalurgia/Electrometalurgia.: Departamentos de Ingeniería Química/Ingeniería de Minas. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Material del curso Biohidrometalurgia
- [16] COCHILCO, Biolixiviación: Desarrollo actual y sus expectativas, Dirección de estudios y políticas Públicas, 2009.
- [17] CIMM, Biolixiviación, la nueva minería, Santiago , Septiembre 2005.
- [18] DIXON, D., PETERSEN J., Modelling zinc heap bioleaching, Hidrometallurgy, (85), :127-143., 2007.
- [19] A model for the bacterial leaching of copper sulfide ores in pilot-scale columns, H. J. Neuburg, J. A. Castillo, M. N. Herrera, J. V. Wiertz, T. Vargas y R. Badilla, International Journal of Mineral Processing, (31), :247-264, 1991.
- [20] BOUFFARD S., Dixon D., Modeling the performance of pyritic biooxidation heaps under various design and operating conditions, Hydrometallurgy, (95), :227-238, 2009.
- [21] Dixon, D. Heap Leach Modelling-The Current State of the Art, C. Young, A. Alfantazi, C. Anderson, D. Dreisinger, B. Harris and A. James, Eds., Hydrometallurgy 2003, TMS, Warrendale PA, 2003, Vol. 1, 289-314.
- [22] Anglo Research, Bioleaching of low grade copper ore from Los Bronces (Chile), 2010.
- [23] Progress on the development of understanding and a model of copper heap bioleaching- the AMIRA P768 project J. Petersen, H. Watling, D. Dixon, P. Franzmann, J. Plumb, J. Johnson, S. Harrison y G. Hansford.
- [24] DIXON, D., PETERSEN, J. HeapSim© Heap Bioleach Simulation Package. User Reference Manual, 2003.
- [25] TROMANS, D. Modeling Oxygen Solubility in Water and Electrolyte Solutions, Ind. Eng. Chem., (39), :805-812, 2000.
- [26] PETERSEN, J. Modelling of bioleach: Connection between science and engineering, Hydrometallurgy, (104), :404-409, 2010.



- [27] BOUFFARD S. y DIXON D., Modeling pyrite bioleaching in isothermal test columns with the HeapSim model, Hydrometallurgy, (95), :215-226, 2009.
- [28] DIXON, D. Analysis of heat conservation during copper sulphide heap leaching, Hydrometallurgy, (58), :27-41, 2000.
- [29] BRANDL, H., Microbial Leaching of Metals. En: Rehm, H. J., Reed, G., (Eds), Biotechnology. En: Special Processes, vol 10. Wiley-VCH, Weinheim, pp. 191-224, 2001.
- [30] ASLAM, K., ASLAM, M., Bacteria aided water leaching of uranium ores, Nucleus (Karachi), 2(7), , :28-36, 1970.
- [31] SCHMIDT, P. Criterios de diseño de un proceso hidrometalúrgico para minerales de cobre oxidados, 2001.
- [32] Acevedo, F., Gentina J., Capítulo 3: Biolixiviación de minerales de cobre, Escuela de Ingeniería Bioquímica P. Universidad Católica de Valparaíso.
- [33] BOUFFARD, S., Application of the HeapSim model to heap bioleaching of the Pueblo Viejo ore deposit, Hidrometallurgy, (93), :116-123, 2008.
- [34] SAND, W., GEHRKE T., ROHWERDER, T. Bioleaching review part A: Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation, Applied Microbiological Biotechnology, (63), :239-248, 2003.
- [35] WATLING, H. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides - A review, Hydrometallurgy, (84), :81-108, 2006.
- [36] Collahuasi. Nuestra Gente, [En línea].  
<[http://www.collahuasi.cl/espanol2/recursos\\_humanos/nuestra\\_gente.asp](http://www.collahuasi.cl/espanol2/recursos_humanos/nuestra_gente.asp)> [Consulta: 19 Abril 2012].
- [37] Anglo American, Anual Report 2011, 2011.

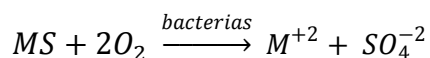
## 9 Anexos

### Anexo A) Mecanismos de biolixiviación

Ha habido un debate con respecto a la interacción entre las bacterias sulfo y ferrooxidantes y los minerales sulfurados. A pesar de todos los estudios que se han realizado, aún no existe certeza de cuál es el mecanismo real que utilizan las bacterias para ayudar a la disolución del mineral. A continuación se describen algunos de los modelos propuestos para explicar los mecanismos de biolixiviación.

Dentro de las teorías básicas propuestas se encuentran el mecanismo directo y el indirecto. El mecanismo directo es aquel que está mediado por la acción bacteriana y en donde las reacciones químicas son catalizadas enzimáticamente, además, se supone el contacto físico de los microorganismos con el mineral, pues las bacterias deben estar adheridas a la superficie de este. La oxidación enzimática se produce por transporte de electrones desde la parte reducida del mineral, al oxígeno disuelto.

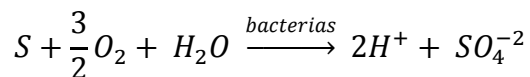
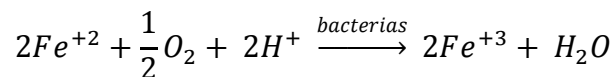
Una reacción general sería:



Por otra parte, el mecanismo indirecto considera básicamente la acción de los iones férricos sobre el mineral sulfurado disolviéndolo. A través de la reacción química de lixiviación, se producen ión ferroso y azufre elemental. Finalmente, estas especies químicas son oxidadas biológicamente a férrico y sulfato, respectivamente. Se supone que no es necesaria la adherencia de las células al sulfuro mineral. La reacción que describe el mecanismo es la siguiente:



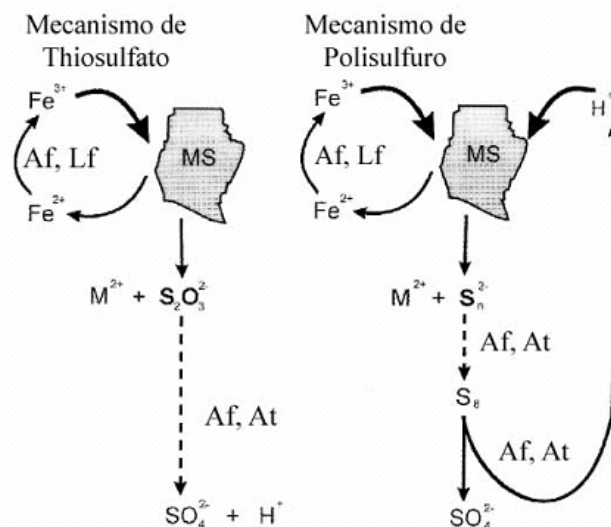
La acción bacteriana cataliza la oxidación del ferroso y del azufre elemental según las dos reacciones:



El grupo de W. Sand diferencia dos mecanismos indirectos: un vía tiosulfato y otro vía polisulfuro. Estos mecanismos se resumen a continuación:

- Mecanismo vía tiosulfato: Por esta vía se oxida a los minerales sulfurados que no son solubles en ácido, como la pirita, la molibdenita y la volframita. En este mecanismo, el enlace entre el sulfuro y el metal se rompe, generando el ion metálico ( $\text{Fe}^{+2}$  en el caso de la pirita) y tiosulfato. Posteriormente, el tiosulfato es oxidado hasta sulfato, sin embargo, en ausencia de bacterias sulfooxidantes se pueden generar cantidades significativas de azufre elemental. [34]
- Mecanismo vía polisulfuro: Aplicado a minerales solubles en ácido como la calcopirita, esfalerita y galena. En este mecanismo el mineral es disuelto por la acción combinada del férrico y de protones, liberándose inicialmente  $\text{H}_2\text{S}^+$ , el cual luego se oxida a polisulfuro.

En la figura 3 se muestra un esquema que describe los dos mecanismos anteriormente explicados.

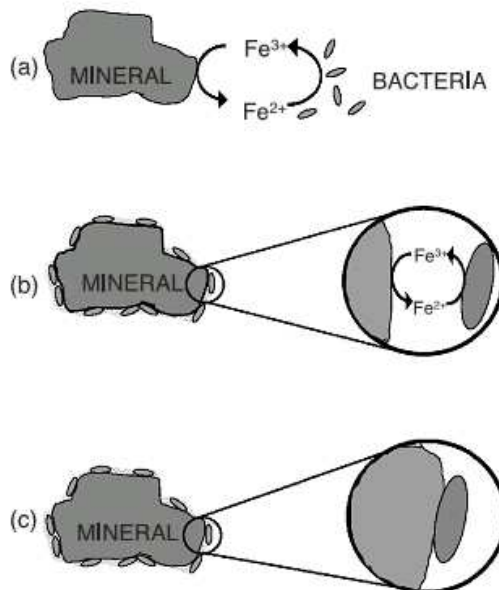


**Figura 3: Esquema del mecanismo de thiosulfato y polisulfuro en biolixiviación de sulfuros metálicos. MS: sulfuro metálico.  $\text{M}^{+2}$ : ión metálico.  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ : thiosulfato.  $\text{S}_n^{-2}$ : polisulfuro con largo de cadena n.  $\text{S}_8$ : azufre elemental. Af, Lf, At.: reacciones enzimáticas por A. ferroxidans, L. ferrooxidans y/o A. thiooxidans. (Sand, 2001)**

El año 2001, Tributsch propuso que se debía usar el término “lixiviación de contacto” en vez de “lixiviación por mecanismo directo” porque este describe la asociación de la bacteria con la superficie en vez de la forma en que esta interactúa con el mineral. Esta aproximación fue profundizada y propuesta por Crundwell (2003), quien describió tres mecanismos por los cuales los microorganismos (específicamente la *A. ferrooxidans*) puede interactuar con los minerales sulfurados. Estos mecanismos se describen a continuación:

- Mecanismo por contacto directo: La bacteria adherida a la superficie del mineral oxida al sulfuro directamente, es decir sin requerimiento de iones férrico o ferroso.
- Mecanismo indirecto: Las bacterias oxidan los iones ferroso a férrico en la solución, y el férrico oxida al sulfuro.
- Mecanismo por contacto indirecto: la bacteria adherida a la superficie del mineral oxida los iones de ferroso a férrico en un biofilm compuesto por la bacteria y el material exopolimérico, los iones férrico generados en esta capa son los que oxidan el sulfuro. [35]

La figura 4 muestra un esquema de los tres mecanismos explicados anteriormente.



**Figura 4: Mecanismos de biolixiviación propuestos por Crundwell. a) Mecanismo indirecto. b) mecanismo indirecto de contacto. c) Mecanismo directo de contacto (Crundwell, 2003)**

## Anexo B) Comparación entre distintos modelos de biolixiviación

Nota:

	Fenómenos representados en forma explícita y bien documentados
	Fenómenos representados en forma implícita o de forma superficial y poco documentados

Siendo:

- A: Modelo de botadero de cobre de Kennecott (Cathles y Schlitt, 1975)
- B: Modelo ANSTO FIDHELM (Pantelis y Ritchie, 1991)
- C: Modelo ANSTO SULFIDOX (Brown, Ritchie y Bennett, 2001)
- D: Modelo ANSTO Conceptual (Pantelis, Ritchie y Stepanyants, 2002)
- E: Modelo de botadero de Chile/Suecia (Casas et al., 1998)
- F: Modelo de la Universidad de Chile (Neuburg et al., 1991)
- G: Modelo HeapSim (Dixon y Petersen, 2002)
- H: Modelo de acopio de cobre de Phelps Dodge (Bennet et al., 2003)
- I: Modelo de pilas CSIRO (Leahy et al., 2005)

Modelo	A	B	C	D	E	F	G	H	I
<i>Hidrología y transporte de soluto</i>									
Humedad de la pila									
Convección									
Difusión									
Transporte de soluto multidimensional									
<i>Transporte de gas</i>									
Advección (aireación forzada)									
Convección (aireación natural)									
Difusión									
<i>Transporte de calor</i>									
Convección y conducción									
Evaporación/condensación in situ									
<i>Fenómenos de borde</i>									
Aplicación de la solución no uniforme									
Evaporación, radiación y convección en la superficie									
Evaporación por congelamiento en la base de la pila									
<i>Fenómenos inducidos por el operador</i>									
Cambios/estancamiento de la solución									
Ciclos de descanso/lavado									

<i>Cinética de lixiviación</i>									
Cinética de lixiviación de las reacciones									
Cinética de difusión de los poros									
Transferencia de masa gas-líquido									
<i>Interacción de reacciones</i>									
Lixiviación en serie									
cinética de reacciones homogéneas									
transferencia de masa gas-líquido									
Lixiviación de múltiples minerales en paralelo									
<i>Fuentes/sinks de los componentes</i>									
Interacción con la ganga									
Precipitación/adsorción/solución									
Especiación									
<i>Efectos no lineales</i>									
Cambios en la porosidad/liberación de los sólidos									
<i>Crecimiento microbiano y oxidación</i>									
Especiación microbiana por T y función									
Cinética de crecimiento y oxidación									
factores de temperatura									
factores de limitación/inhibición por sustrato									
rendimiento celular									
mantenimiento/decaimiento/muerte									
<i>Transporte microbiano</i>									
Difusión/movilidad microbiana									
Adhesión/adsorción microbiana									
Inoculación (continua, periódica)									

**Tabla 20: Comparación de los factores considerados los modelos de biolixiviación en términos de los fenómenos de las pilas de lixiviación (Watling, 2006)**

## Anexo C) Detalle metodología de calibración y análisis de sensibilidad

Las tablas 21 y 22 muestran un resumen de la variación de los parámetros ajustados en la calibración del mineral de Collahuasi y Los Bronces respectivamente. En cada paso se fue modificando un parámetro distinto hasta lograr la mejor aproximación a los datos experimentales.

Parámetro	Inicial	Paso 1	Paso 2	Paso 3	Paso 4	Paso 5	Paso 6	Paso 7 Final
$k$ (CuS)	0,00005	0,00003	0,00003	0,00003	0,00003	0,00003	0,00003	0,00009
$k$ (CuFeS <sub>2</sub> )	0,00004	0,00040	0,00040	0,00040	0,00040	0,00040	0,00040	0,00028
$\phi$ (CuS)	1	1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
$\phi$ (CuFeS <sub>2</sub> )	1,5	1,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
$k_g$ (mesoFeOx)	0,1	0,1	0,1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
$k_g$ (mesoSOx)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
$K_g$ (Fe)	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
$K_g$ (S)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
$K_g$ (O <sub>2</sub> ) FeO	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,00001	0,00001	0,00001
$K_g$ (O <sub>2</sub> ) SuO	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005
$y$ (MesoFeOx)	1	1	1	1	1	1	4	4
$y$ (MesoSOx)	6	6	6	6	6	6	6	6
Eventos	No	No	No	No	Si	Si	Si	Si

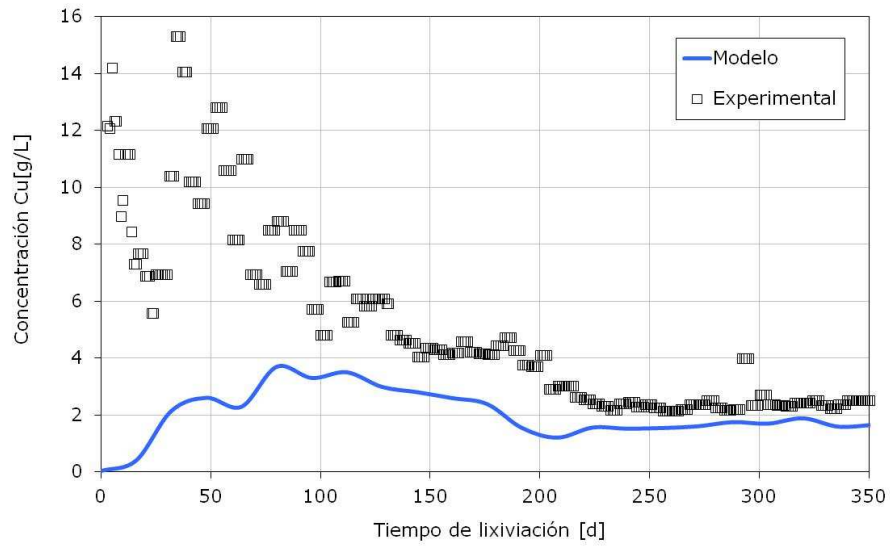
Tabla 21: Resumen de los pasos realizados para la calibración del modelo HeapSim con datos de Collahuasi

Parámetro	Inicial	Paso 1	Paso 2	Paso 3	Paso 4	Paso 5	Paso 6	Paso 7 Final
$k(\text{CuO})$	1	1	1	1	1	1	1	1
$k(\text{Fe}(\text{OH})_3)$	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,065
$k(\text{Cu}_5\text{FeS}_4)$	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,090
$k(\text{Cu}_3\text{FeS}_4)$	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,010
$k(\text{CuS})$	0,00005	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,00015
$k(\text{FeS}_2)$	0,00001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,00010
$k(\text{CuFeS}_2)$	0,00004	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,00042
$\phi(\text{CuO})$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\phi(\text{Fe}(\text{OH})_3)$	2	2	2	2	2	2	2	2
$\phi(\text{Cu}_5\text{FeS}_4)$	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
$\phi(\text{Cu}_3\text{FeS}_4)$	1	1	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
$\phi(\text{CuS})$	1	1	2	2	2	2	2	2
$\phi(\text{FeS}_2)$	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
$\phi(\text{CuFeS}_2)$	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
$k_g(\text{mesoFeOx})$	0,1	0,1	0,1	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
$k_g(\text{mesoSOx})$	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
$K_g(\text{Fe})$	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,000006	0,000006	0,000006	0,000006
$K_g(\text{S})$	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
$K_g(\text{O}_2)\text{FeO}$	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,00000001	0,00000001	0,00000001
$K_g(\text{O}_2)\text{SuO}$	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005	0,00005
$y(\text{MesoFeOx})$	1	1	1	1	1	1	1	1
$y(\text{MesoSOx})$	6	6	6	6	6	6	6	6
Eventos	No	No	No	No	Si	Si	Si	Si

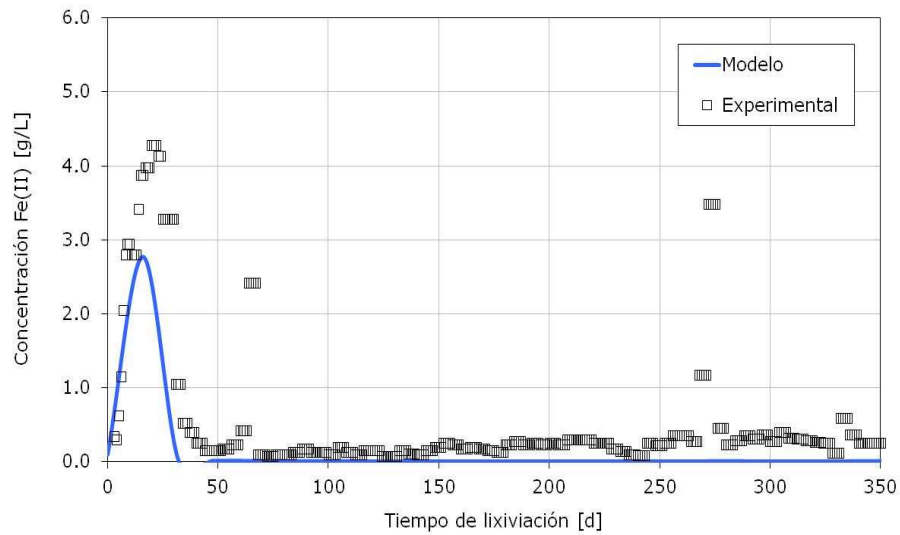
Tabla 22: Resumen de los pasos realizados para la calibración del modelo HeapSim con datos de Los Bronces



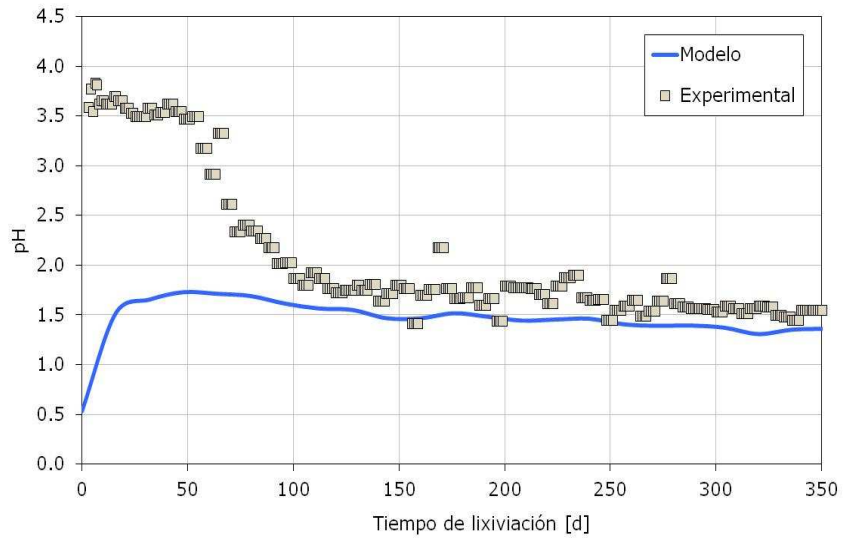
## Anexo D) Curvas obtenidas para columna 2 Collahuasi



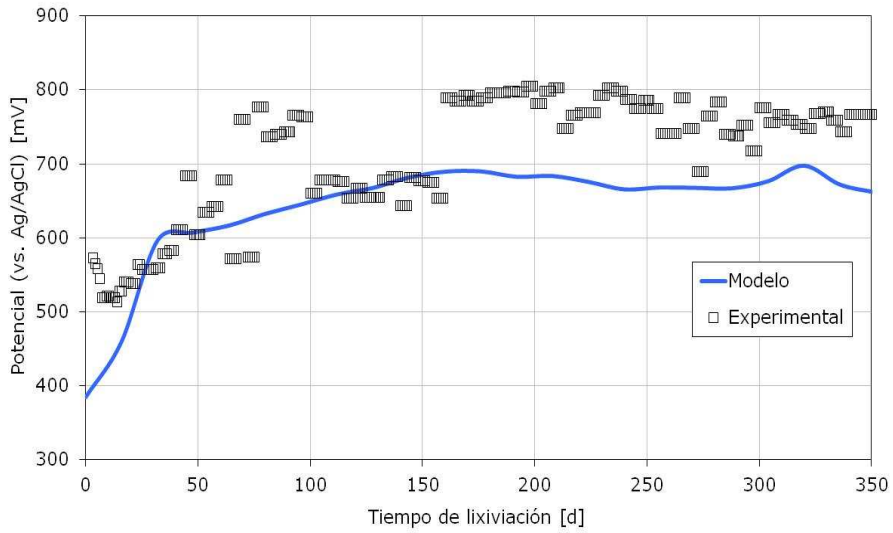
**Gráfico 33: Concentración de cobre en el efluente versus tiempo columna 2 Collahuasi**



**Gráfico 34: Concentración de ferroso en el efluente versus tiempo columna 2 Collahuasi**



**Gráfico 35: pH en el efluente versus tiempo columna 2 Collahuasi**



**Gráfico 36: Potencial en el efluente versus tiempo columna 2 Collahuasi**

## Anexo E) Curvas obtenidas para columna 4 Los Bronces

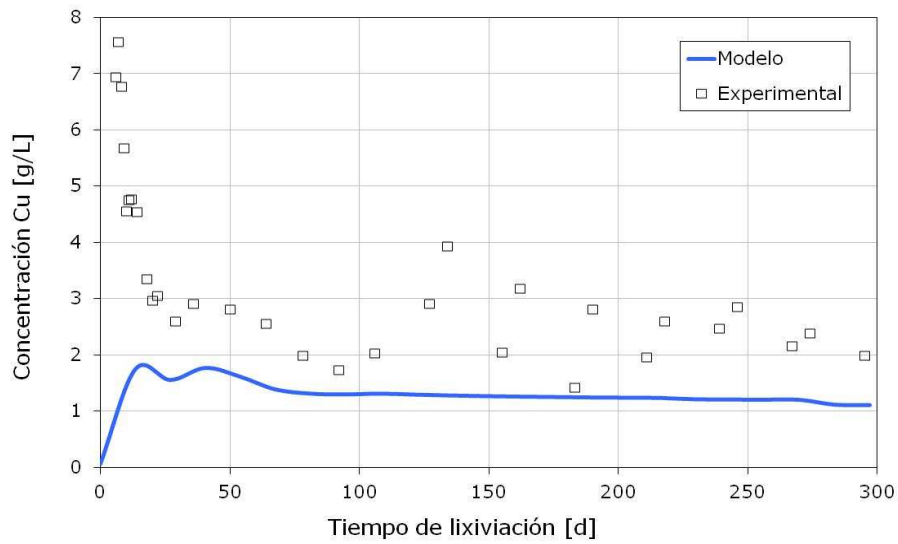


Gráfico 37: Concentración de cobre en el efluente versus tiempo columna 4 Los Bronces

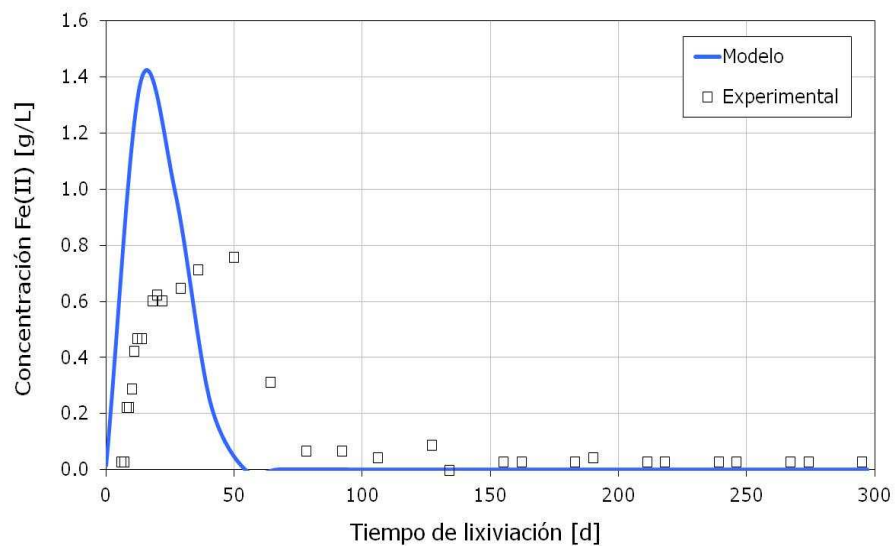
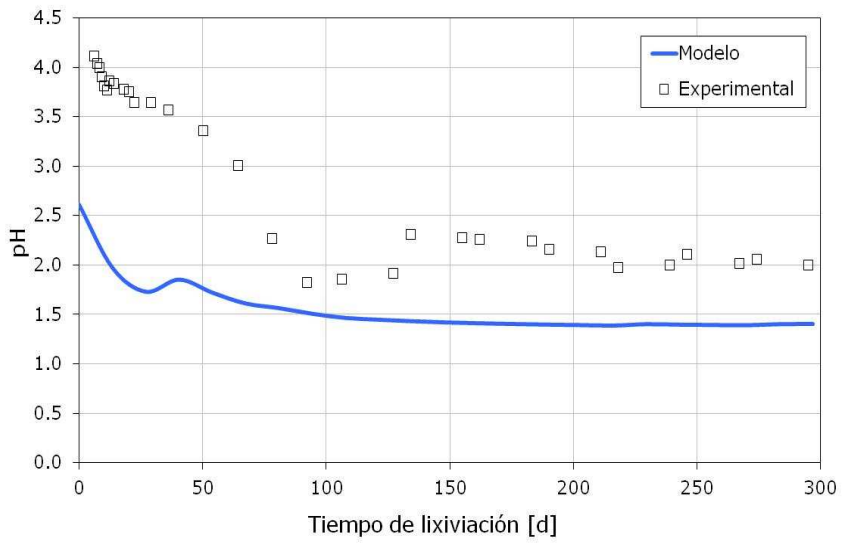
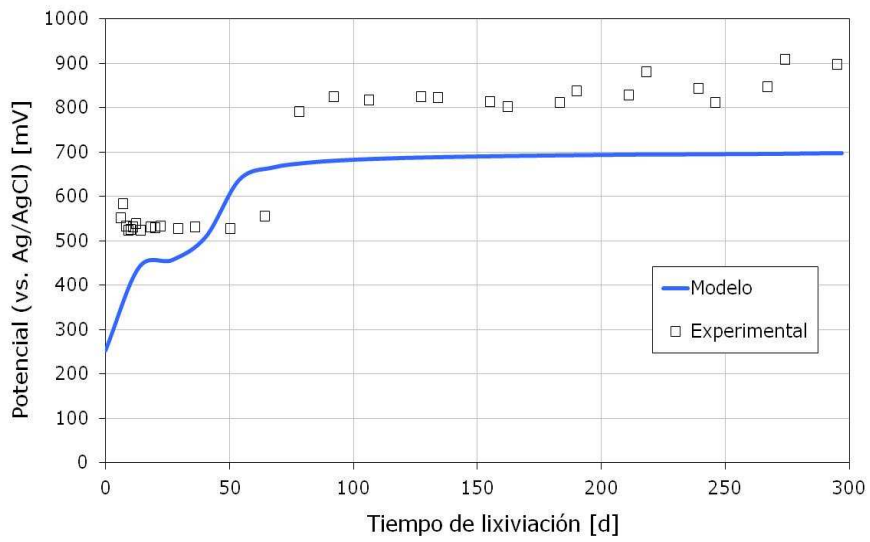


Gráfico 38: Concentración de ferroso en el efluente versus tiempo columna 4 Los Bronces



**Gráfico 39: pH en el efluente versus tiempo columna 4 Los Bronces**



**Gráfico 40: Potencial en el efluente versus tiempo columna 4 Los Bronces**