



UNIVERSIDAD DE TALCA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA CIVIL DE MINAS

**ESTUDIO DE LIXIVIACIÓN DE MINERALES OXIDADOS Y
SULFURADOS DE COBRE COMO ALTERNATIVA A
PROCESOS DE CONCENTRACIÓN EN CONTEXTO DE
ESCASEZ HÍDRICA**

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

MARÍA JOSÉ CARREÑO ESPÍNDOLA

PROFESOR GUÍA:

MSc. CARLOS MORAGA CRUZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

MSc. FRANCISCO RIVAS SALDAÑA

MSc. DIÓGENES HERNÁNDEZ ESPINOZA

CURICÓ - CHILE

2022

CONSTANCIA

La Dirección del Sistema de Bibliotecas a través de su encargado Biblioteca Campus Curicó certifica que el autor del siguiente trabajo de titulación ha firmado su autorización para la reproducción en forma total o parcial e ilimitada del mismo.



Two circular official stamps and handwritten signatures in blue ink. The left stamp is from the 'DIRECCIÓN SISTEMA DE BIBLIOTECAS' of the 'UNIVERSIDAD DE TALCA'. The right stamp is from the 'SISTEMA DE BIBLIOTECAS CAMPUS CURICO' of the 'UNIVERSIDAD DE TALCA'.

Curicó, 2023

RESUMEN

Con el transcurso de los años la demanda de agua en la industria minera se ha incrementado proporcionalmente y se espera que continúe haciéndolo en las próximas décadas, por esta razón la minería busca constantemente nuevos métodos que proporcionen un ahorro del recurso hídrico, sin embargo, la concentración de mineral por flotación representa uno de los procesos con mayores consumos y pérdidas de agua, razón por la cual la Hidrometalurgia toma un papel preponderante en la industria, obligándola a reinventarse con la finalidad de recuperar el mineral de interés a partir no solamente de óxidos, sino también sulfuros, lo que involucra numerosos desafíos.

La presente investigación posee como objetivo estudiar la lixiviación de óxidos y sulfuros empleando agua de mar, siendo esto una alternativa de reemplazo al proceso de concentración en el contexto de escasez hídrica, para lo cual se realizan pruebas experimentales en columnas de lixiviación para ambos tipos de minerales, donde la primera de ellas contiene agua convencional y las restantes agua de mar con adición de una determinada concentración de cloruro a partir de NaCl, además de ácido sulfúrico y la presencia de iones cúpricos, midiendo la recuperación obtenida mediante absorción atómica y los valores de pH y potencial de oxidación alcanzados.

Las mayores disoluciones del mineral se logran alcanzar con un adición de 0,2 M de H₂SO₄, 0,5 [g/L] de Cu⁺² y 30 [g/L] de Cl⁻, con un extracción de 64% para sulfuros y 53% para óxidos, en un período de 45 días y 7 días, respectivamente. Los resultados indican que la presencia de iones cloruro genera un efecto sobre la tasa de recuperación, específicamente sobre el mineral sulfurado, además de provocar un aumento en el potencial de solución y un medio de mayor acidez en óxidos y sulfuros. Es conveniente efectuar pruebas experimentales que contengan adición de iones de cloruro desde 0 hasta 100 [g/L] de concentración, con el fin de comprobar si la presencia de un medio clorurado aumenta de manera lineal la disolución de Cu o posee un límite de recuperación para luego estancarse o decrecer.

PALABRAS CLAVES: Hidrometalurgia, Lixiviación, Concentración de cloruro, Recuperación de Cu.

ABSTRACT

Over the years the demand for water in the mining industry has increased proportionally and is expected to continue to do so in the coming decades, for this reason mining is constantly looking for new methods that provide a saving of water resources, however, However, mineral concentration by flotation represents one of the processes with the highest water consumption and losses, reason why hydrometallurgy takes a preponderant role in the industry, forcing it to reinvent itself in order to recover the mineral of interest not only from oxides, but also from sulfides, which involves numerous challenges.

The present research aims to study the leaching of oxides and sulfides using seawater, being this a replacement alternative to the concentration process in the context of water scarcity, for which experimental tests are carried out in leaching columns for both types of minerals, where the first one contains conventional water and the remaining ones sea water with the addition of a certain concentration of chloride from NaCl, in addition to sulfuric acid and the presence of cupric ions, measuring the recovery obtained by atomic absorption and the pH and oxidation potential values reached.

The highest mineral dissolutions were achieved with an addition of 0,2 M H₂SO₄, 0,5 [g/L] Cu⁺² and 30 [g/L] Cl⁻, with an extraction of 64% for sulfides and 53% for oxides, in a period of 45 days and 7 days, respectively. The results indicate that the presence of chloride ions generates an effect on the recovery rate, specifically on the sulfide ore, besides causing an increase in the solution potential and a medium of higher acidity in oxides and sulfides. It is convenient to carry out experimental tests containing the addition of chloride ions from 0 over 100 [g/L] concentration, to check if the presence of a chloride medium increases in a linear way the Cu dissolution or has a recovery limit and then stagnates or decreases.

KEY WORDS: Hydrometallurgy, Leaching, Chloride concentration, Cu recovery.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres, Patricia y José, quienes se han preocupado y esforzado por mí, quienes han estado para apoyarme, escucharme y entregarme todo lo necesario para alcanzar mis sueños y cumplir aquellas metas personales, en especial por cada consejo sabio y que me han permitido buscar siempre mi bienestar y felicidad. Incluyo dentro de estos agradecimientos a mi hermana Emilia (Toto), por las inmensas alegrías y risas que me ha entregado desde que nació, porque verla me ha brindado motivación para muchas veces levantarme de momentos difíciles.

A mi familia en general, por su preocupación continua y apoyo incondicional, en especial a mi Lela, porque siempre estuvo presente y me ayudó en cada instancia, gracias por confiar en mí y darme su cariño tierno.

Le doy las gracias a mi pololo, Nicolás, por llegar a mi vida en el momento preciso, porque me ha apoyado y ayudado en todo lo necesario de este proceso, por sacarme una sonrisa todos los días y por el amor incondicional durante todo este tiempo, por alentarme y acompañarme siempre, especialmente porque ha sido un pilar fundamental y gracias a quien he logrado culminar un proceso que me ha hecho tremendamente feliz.

Agradezco a mi profesor guía, Carlos Moraga Cruz, quien tuvo disposición para trabajar en conjunto y ayudarme a seguir adelante con el presente tema de investigación. Gracias por el conocimiento brindado y por hacerme partícipe de un proyecto interesante dentro del rubro minero.

Adicionalmente, agradezco a Cristina Cereceda, laboratorista de la Escuela de Ingeniería Civil de Minas, quien me guió en cada una de las etapas experimentales y me tendió una mano en procesos desconocidos.

*A mi familia, que ha puesto todo su esfuerzo
para que logre alcanzar mis sueños.*

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Antecedentes y motivación.....	1
1.2. Descripción del problema.....	2
1.3. Solución propuesta.....	4
1.4. Objetivos.....	5
1.4.1. Objetivo General.....	5
1.4.2. Objetivos específicos.....	5
1.5. Alcances.....	5
1.6. Metodologías y herramientas utilizadas.....	6
1.7. Resultados esperados.....	6
1.8. Organización del documento.....	7
CAPÍTULO 2: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1. Agua en la minería del cobre en Chile.....	8
2.2. Hidrometalurgia.....	9
2.2.1. Lixiviación de minerales oxidados de cobre.....	10
2.2.1.1. Aglomeración.....	11
2.2.1.2. Lixiviación.....	12
2.2.1.3. Extracción por solventes (SX).....	13
2.2.1.4. Electro-obtención.....	13
2.2.2. Efecto del agua de mar en óxidos de cobre.....	14
2.3. Lixiviación de minerales sulfurados de cobre.....	16
2.3.1. Calcopirita.....	17
2.3.1.1. Cinética de disolución lenta.....	17
2.3.1.2. Efecto del potencial de solución.....	18
2.3.1.3. Efecto del tamaño de partícula.....	19
2.3.1.4. Efecto de la concentración de cloruro.....	19
2.3.1.5. Efecto del uso de iones cúpricos en la lixiviación de calcopirita desde concentrados.....	20

2.3.1.6. Efecto del pH.....	21
2.3.1.7. Efecto de la temperatura.....	21
2.3.1.8. Efecto del agua de mar	22
2.3.1.9. Importancia del tiempo de curado de sulfuros en lixiviación por columnas.	23
2.3.1.10. Importancia del ion cloruro en la aglomeración de mineral sulfurado	24
2.3.2. Formación de capa pasivante en la superficie del mineral.....	24
2.4. Efecto de la mineralogía del mineral en el desempeño de la lixiviación.....	25
2.4.1. Efecto de la ganga reactiva.....	26
2.4.1.1. Presencia de minerales que contienen hierro	26
2.4.1.2. Presencia de minerales de arcilla	27
2.4.2. Parámetros afectados por la presencia de arcillas y gangas reactivas.....	28
2.4.2.1. Tasa de disolución.....	28
2.4.2.2. Tamaño de partícula.....	29
2.5. Procesos hidrometalúrgicos patentados para calcopirita y otros sulfuros	29
2.5.1. Clear Process	29
2.5.2. CuproChlor Process.....	31
2.5.3. Patente BHP Billiton 2006 – 2027: Chloride Heap Leaching.....	32
2.5.4. Patente Antofagasta Minerals, Michilla 2004: Non – biochemical method to heap leach copper concentrates	33
2.6. Comparación entre un proceso hidrometalúrgico v/s un proceso de concentración – fundición	35
2.6.1. Procesamiento de minerales sulfurados de cobre.....	35
2.6.2. Caracterización de costos según tipo de procesamiento	36
2.6.3. Consumo de agua por proceso minero	38
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	40
3.1. Reactivos químicos, equipos y materiales	40
3.1.1. Reactivos	40
3.1.2. Equipos.....	41
3.1.3. Materiales	45
3.2. Procedimiento experimental	49
3.2.1. Clasificación de tamaño del mineral	49

3.2.1.1. Mineral de sulfuros	49
3.2.1.2. Mineral de óxidos.....	51
3.2.2. Preparación de solución lixivante	53
3.2.3. Aglomeración y curado	55
3.2.4. Lixiviación en columnas	56
CAPÍTULO 4: ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	59
4.1. Agua convencional v/s agua de mar con 45 días de lixiviación en sulfuros y 7 días de lixiviación en óxidos	60
4.2. Variación de concentración de cloruro a 0,2 M de H ₂ SO ₄ y 0,5 [g/L] de Cu ⁺² empleando agua de mar	62
4.2.1. Análisis de pruebas de lixiviación duplicadas con 20 [g/L] de cloruro	65
4.3. Efecto del potencial de la solución en la extracción de cobre en pruebas de lixiviación a diferentes concentraciones de Cl ⁻	68
4.4. Efecto del pH en la extracción de cobre en pruebas de lixiviación a diferentes concentraciones de Cl ⁻	73
4.5. Discusión sobre la lixiviación clorurada para sulfuros y óxidos	78
4.6. Discusión sobre la Hidrometalurgia como alternativa al proceso de concentración	79
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES.....	80
5.1. Recomendaciones	83
CAPÍTULO 6: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
CAPÍTULO 7: APÉNDICES	89
7.1. Apéndice A: Recuperación de Cu mediante técnica de espectrofotometría en mineral de sulfuros.....	89
7.2. Apéndice B: Recuperación de Cu mediante técnica de espectrofotometría en mineral de óxidos	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama de la concentración de minerales sulfurados de cobre.	3
Figura 1.2. Diagrama de la Hidrometalurgia de minerales oxidados de cobre.	3
Figura 2.1. Diagrama general de procesos de la minería de sulfuros de cobre.	9
Figura 2.2. Esquema de planta de procesos hidrometalúrgicos para el cobre.	10
Figura 2.3. Diferencia entre la percolabilidad de un material no aglomerado y aglomerado.	11
Figura 2.4. Procesos unitarios asociados a los principales métodos de lixiviación.....	12
Figura 2.5. Etapas en el proceso hidrometalúrgico.	14
Figura 2.6. Efecto de la fuente de cloruro añadida en el refinado sobre la velocidad de la columna de lixiviación del mineral de óxido a temperatura ambiente.	15
Figura 2.7. Variación de potencial en la solución de lixiviación del mineral de óxido a temperatura ambiente en diferentes soluciones de lixiviación.	15
Figura 2.8. Tratamiento de lixiviación de sulfuros y tipo de producción final para el azufre contenido.	16
Figura 2.9. Mineral rico en calcopirita de la mina de cobre Khetri, India.	17
Figura 2.10. Diagrama de Pourbaix para el sistema $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25 °C.....	19
Figura 2.11. Efecto de la temperatura (■) 25 °C, (◆) 35 °C, (▲) 50 °C, (×) 65 °C y (●) 75 °C sobre la disolución de cobre en concentrados de calcopirita aplicados en lixiviación.....	21
Figura 2.12. Efectos de la temperatura en la extracción de Cu a partir de lixiviación de calcopirita.	22
Figura 2.13. Disolución de cobre a partir de concentrado de calcopirita a 50 °C. (A) agua destilada con Cl^- de sal de descarte; (B) Agua de mar; (C) Desecho de salmuera; (D) Agua de la llave; (E) Agua destilada.....	23
Figura 2.14. Esquema de lixiviación de CuFeS_2 en ausencia y presencia de NaCl.	25
Figura 2.15. Retención de cobre (% en peso) en gangas de las series malaquita, atacamita y crisocola.....	28
Figura 2.16. Flowsheet para CLEAR process.	30
Figura 2.17. Recuperación de CuT y tiempo de riego en el proceso CuproChlor a partir de la ley inicial de cobre.....	32

Figura 2.18. El efecto del oxígeno disuelto en la velocidad de disolución de la calcopirita en condiciones de potencial óptimas controladas.	33
Figura 2.19. Curva de recuperación final para un concentrado aglomerado mediante Non-biochemical method to heap leach.....	34
Figura 2.20. Evolución de los costos promedios según tipo de procesamiento de mineral en Chile para el período 2005-2014.	36
Figura 2.21. Participación por elemento de gasto en el costo operacional de las operaciones de procesamiento de óxidos (izquierda), sulfuros (derecha) y mixtas (inferior) en el período 2005 - 2014.....	37
Figura 2.22. Distribución porcentual de las aguas según proceso minero 2019.	39
Figura 3.1. Balanza analítica.	41
Figura 3.2. Balanza electrónica.	42
Figura 3.3. Báscula electrónica Jadever.	42
Figura 3.4. Serie de Tamices.	43
Figura 3.5. Bomba de vacío de membrana (filtración de partículas).	43
Figura 3.6. Bomba de dosificación magnética.	44
Figura 3.7. pH-metro y medidor de potencial óxido – reducción (ORP).....	44
Figura 3.8. Granulometría inicial del mineral de óxidos.....	45
Figura 3.9. Distribución de minerales en muestra de sulfuros a partir de análisis DRX.....	47
Figura 3.10. Distribución de minerales en muestra de óxidos a partir de análisis DRX.....	48
Figura 3.11. Disposición de columnas de lixiviación.....	48
Figura 3.12. Mineral de sulfuro de cobre con granulometría de ¾".....	49
Figura 3.13. Clasificación del mineral sulfurado en la serie de tamices.	49
Figura 3.14. Muestra representativa mediante la técnica de roleo y cuarteo.....	50
Figura 3.15. Curva de distribución granulométrica del mineral sulfurado.....	51
Figura 3.16. Tamaño inicial del mineral oxidado.....	51
Figura 3.17. Mineral de óxidos de cobre con granulometría de ¾" e inferior.....	52
Figura 3.18. Clasificación del mineral oxidado en la serie de tamices.	52
Figura 3.19. Curva de distribución granulométrica del mineral oxidado.	53
Figura 3.20. Preparación de soluciones lixiviantes, clasificándose en: (A) Solución base, (b) Solución con 20 [g/l] de Cl ⁻ , (c) Solución con 30 [g/l] de Cl ⁻	54

Figura 3.21. Disposición de soluciones lixiviantes en tambores.....	54
Figura 3.22. Mineral aglomerado de sulfuros que será dispuesto posteriormente en las columnas de lixiviación.....	55
Figura 3.23. Columnas de lixiviación con solución de refinó en (a) sulfuros y (b) óxidos..	57
Figura 3.24. Solución de PLS recolectada para (a) sulfuros y (b) óxidos.....	58
Figura 4.1. Recuperación de Cu en mineral de sulfuros variando el tipo de agua utilizada en columnas de lixiviación por 1080 horas y usando 0,2 M de H ₂ SO ₄ y 0,5 [g/L] de Cu ⁺²	61
Figura 4.2. Recuperación de Cu en mineral de óxidos variando el tipo de agua utilizada en columnas de lixiviación por 168 horas y usando 0,2 M de H ₂ SO ₄ y 0,5 [g/L] de Cu ⁺²	62
Figura 4.3. Recuperación de Cu en mineral de sulfuros variando la concentración de cloruro en 20 [g/L] y 30 [g/L] empleando columnas de lixiviación por 1080 horas y usando 0,2 M de H ₂ SO ₄ y 0,5 g/L de Cu ⁺²	63
Figura 4.4. Recuperación de Cu en mineral de óxidos variando la concentración de cloruro en 20 [g/L] y 30 [g/L] empleando columnas de lixiviación por 168 horas y usando 0,2 M de H ₂ SO ₄ y 0,5 g/L de Cu ⁺²	65
Figura 4.5. Recuperación de Cu en mineral de sulfuros duplicando la prueba experimental con 20 [g/L] de cloruro con agua de mar por 1080 horas y usando 0,2 M de H ₂ SO ₄ y 0,5 [g/L] de Cu ⁺²	66
Figura 4.6. Recuperación de Cu en mineral de óxidos duplicando la prueba experimental con 20 [g/L] de cloruro con agua de mar por 168 horas y usando 0,2 M de H ₂ SO ₄ y 0,5 [g/L] de Cu ⁺²	67
Figura 4.7. Efecto del potencial sobre la disolución de Cu en mineral de sulfuros en columnas de lixiviación por 1080 horas y usando 0,2 M de H ₂ SO ₄ y 0,5 [g/L] de Cu ⁺² , variando la concentración de cloruro y el tipo de agua utilizada.	69
Figura 4.8. Efecto del potencial sobre la disolución de Cu en mineral de sulfuros duplicando la prueba experimental con 20 [g/L] de cloruro con agua de mar por 1080 horas y usando 0,2 M de H ₂ SO ₄ y 0,5 [g/L] de Cu ⁺²	70
Figura 4.9. Efecto del potencial sobre la disolución de Cu en mineral de óxidos en columnas de lixiviación por 168 horas y usando 0,2 M de H ₂ SO ₄ y 0,5 [g/L] de Cu ⁺² , variando la concentración de cloruro y el tipo de agua utilizada.	71

Figura 4.10. Efecto del potencial sobre la disolución de Cu en mineral de óxidos duplicando la prueba experimental con 20 [g/L] de cloruro con agua de mar por 168 horas y usando 0,2 M de H ₂ SO ₄ y 0,5 [g/L] de Cu ⁺²	72
Figura 4.11. Efecto del pH sobre la disolución de Cu en mineral de sulfuros en columnas de lixiviación por 1080 horas y usando 0,2 M de H ₂ SO ₄ y 0,5 [g/L] de Cu ⁺² , variando la concentración de cloruro y el tipo de agua utilizada.	74
Figura 4.12. Efecto del pH sobre la disolución de Cu en mineral de sulfuros duplicando la prueba experimental con 20 [g/L] de cloruro con agua de mar por 1080 horas y usando 0,2 M de H ₂ SO ₄ y 0,5 [g/L] de Cu ⁺²	75
Figura 4.13. Efecto del pH sobre la disolución de Cu en mineral de óxidos en columnas de lixiviación por 168 horas y usando 0,2 M de H ₂ SO ₄ y 0,5 [g/L] de Cu ⁺² , variando la concentración de cloruro y el tipo de agua utilizada.	76
Figura 4.14. Efecto del pH sobre la disolución de Cu en mineral de óxidos duplicando la prueba experimental con 20 [g/L] de cloruro con agua de mar por 168 horas y usando 0,2 M de H ₂ SO ₄ y 0,5 [g/L] de Cu ⁺²	77

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Consumo de agua continental en la minería del cobre por proceso.	38
Tabla 2.2. Distribución porcentual del consumo de agua fresca en la minería del cobre. ...	38
Tabla 3.1. Iones presentes en el agua de mar.	40
Tabla 3.2. Composición química del material de sulfuros de cobre.....	46
Tabla 3.3. Composición química del material de óxidos de cobre.....	46
Tabla 3.4. Composición mineralógica del material de sulfuros de cobre.....	47
Tabla 3.5. Composición mineralógica del material de óxidos de cobre.....	47
Tabla 3.6. Matriz experimental de pruebas de lixiviación en columnas.	56
Tabla 7.1. Recuperación de Cu en COLUMNA 1 de mineral de sulfuros empleando agua convencional y sin presencia de cloruro.....	89
Tabla 7.2. Recuperación de Cu en COLUMNA 2 de mineral de sulfuros empleando agua de mar y 20 [g/L] de cloruro.	89
Tabla 7.3. Recuperación de Cu en COLUMNA 3 de mineral de sulfuros empleando agua de mar y 30 [g/L] de cloruro.	90
Tabla 7.4. Recuperación de Cu en COLUMNA 4 de mineral de sulfuros empleando agua de mar y 20 [g/L] de cloruro (Prueba de lixiviación realizada como duplicado de COLUMNA 2).....	90
Tabla 7.5. Recuperación de Cu en COLUMNA 1 de mineral de óxidos empleando agua convencional y sin presencia de cloruro.....	91
Tabla 7.6. Recuperación de Cu en COLUMNA 2 de mineral de óxidos empleando agua de mar y 20 [g/L] de cloruro.	91
Tabla 7.7. Recuperación de Cu en COLUMNA 3 de mineral de óxidos empleando agua de mar y 30 [g/L] de cloruro.	91
Tabla 7.8. Recuperación de Cu en COLUMNA 4 de mineral de óxidos empleando agua de mar y 20 [g/L] de cloruro (Prueba de lixiviación realizada como duplicado de COLUMNA 2).....	92

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes y motivación

El calentamiento global, sequías, aumento de la población y la industrialización del mundo son algunos de los aportes a la drástica escasez hídrica que vive el planeta y de la que Chile no está exento.

Dentro de las causas de la crisis hídrica se encuentran entre otros: el consumismo desproporcionado de este recurso vital, sobrepoblación humana que exige más agua; lo que obliga a diseñar ciudades más inteligentes; contaminación de napas subterráneas, ríos, y presas que son el reservorio de la humanidad junto a los hielos de la Antártida.

La minería en Chile no ocupa más del 3% de agua continental, sin embargo, muchas veces es sindicada como una industria alta en su consumo. Pero ese no es precisamente el problema, sino que el hecho de que la actividad se genera en una zona donde la escasez hídrica es muy alta y debe ser compartida con otras actividades.

Según el informe de Cochilco sobre uso de agua en minería 2020-2031 se indica que para el año 2031 se espera que el consumo de agua total a nivel nacional sea de 23,3 [m³/seg], con una tasa de crecimiento promedio anual de 2,2%. En términos desagregados, la estimación de consumo de agua de origen continental esperada al 2031 alcanza los 12,4 [m³/seg], lo que representa una disminución de un 4% respecto al consumo esperado para el 2020.

Agregan que en el caso del agua de mar la situación es diferente a la del agua continental, en la medida que el consumo de agua continental mantiene una tasa de decrecimiento anual promedio cercana a un -0,3%, el agua de mar observa un aumento de su consumo en la minería del cobre 2020-2031, crecimiento con una tasa promedio del 6% anual, alcanzando los 10,9 [m³/seg] al 2031.

Cabe mencionar el cambio de la matriz de producción, que en los próximos años se inclina a los minerales de sulfuros, los cuales son procesados a través de flotación principalmente, proceso que es más intensivo en el uso de agua. El consumo unitario en el proceso de concentración es de 0,36 [m³/ton] de mineral, mientras que el consumo unitario en el proceso de hidrometalurgia fue de 0,11 [m³/ton] de mineral, esto demuestra la gobernanza en el uso del agua. Si las proyecciones se ajustan

al año 2031, la industria utilizaría un 66% de agua desalada hasta liberar completamente el uso de agua continental (Viera, 2021).

Con estos antecedentes, las industrias mineras desarrollan nuevas ideas para optimizar el consumo de agua, mejorando la gestión en los procesos productivos para reducir la demanda de este recurso. Un ejemplo de esto es el uso de agua de mar en los procesos productivos, algunas empresas la utilizan directamente y otras la desalan para introducirla en sus plantas (Wisskirchen *et al.*, 2012).

Dado esto, la principal motivación consiste en buscar una alternativa que permita reemplazar el método de concentración de minerales de cobre, disminuyendo el consumo de recurso hídrico y optando por la implementación de procesos hidrometalúrgicos, evaluando mediante pruebas de laboratorio y experimentales si esto es factible de transformar en una alternativa viable en la industria minera, considerando los elevados costos hídricos que se posee actualmente mediante una concentradora, tal como lo confirma Cochilco en su Anuario de Estadísticas del Cobre del año 2021, donde destaca una diferencia de un 47,3% en la distribución porcentual del consumo de agua, donde el menor valor porcentual lo posee la Hidrometalurgia.

1.2. Descripción del problema

La demanda de agua en la industria minera chilena ha aumentado en los últimos años y se espera que continúe haciéndolo en las próximas décadas. En términos de pérdidas de agua, la gran mayoría se produce en la concentración de mineral por flotación; proceso representado mediante la Fig. 1.1; que generalmente requiere un contenido de agua de alrededor del 70%, lo cual es equivalente a 0,45 [m³/ton] de mineral al año 2017 (Concha *et al.*, 2020).

Las concentradoras de minerales de cobre son muy eficientes en la recuperación y reúso del agua de proceso, eficiencia que ha ido aumentando con el tiempo, pasando de un consumo de 0,61 m³ tonelada por minuto de mineral tratado a 0,45 en 5 años (Concha *et al.*, 2020).

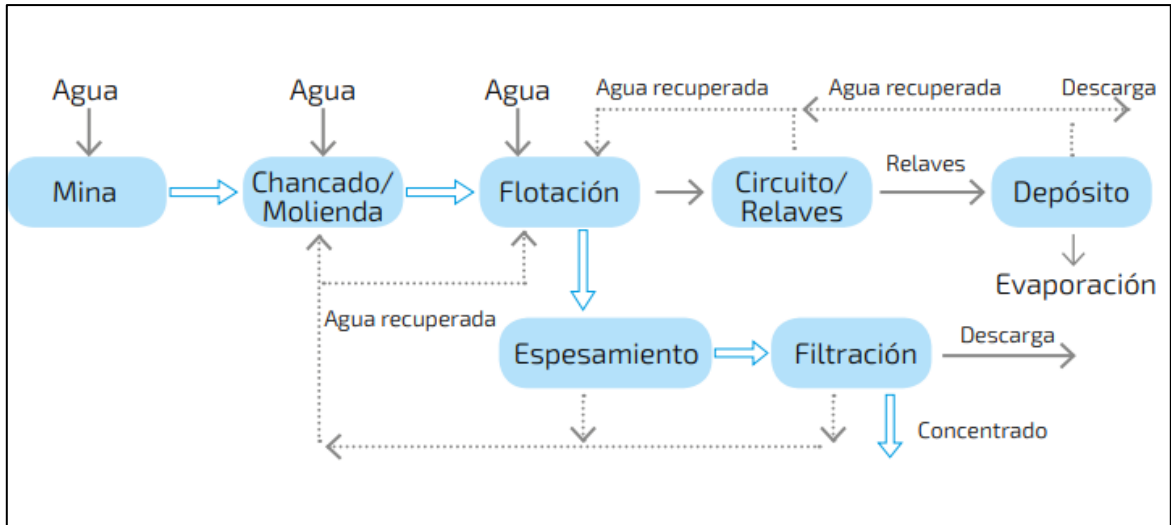


FIGURA 1.1. DIAGRAMA DE LA CONCENTRACIÓN DE MINERALES SULFURADOS DE COBRE.
FUENTE: CONCHA *ET AL.*, 2020.

La Hidrometalurgia; proceso representado por medio de la Fig. 1.2; consume una muy menor cantidad de agua, la que no es recuperada luego de su uso, y que se ha mantenido en el tiempo en alrededor de $0,10 \text{ m}^3$ por tonelada por minuto (Concha *et al.*, 2020).

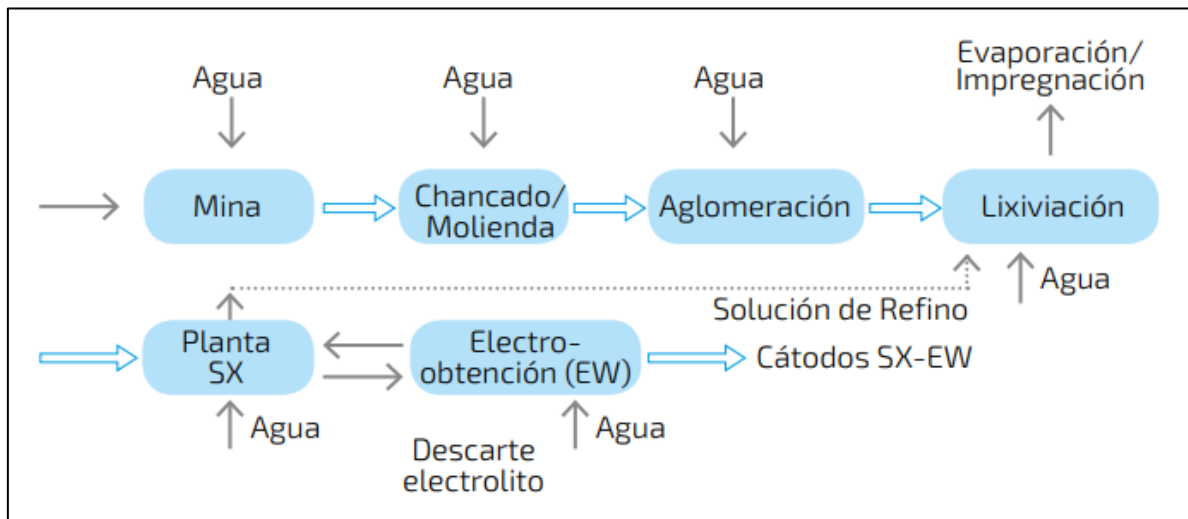


FIGURA 1.2. DIAGRAMA DE LA HIDROMETALURGIA DE MINERALES OXIDADOS DE COBRE.
FUENTE: CONCHA *ET AL.*, 2020.

En 2016, el proceso hidrometalúrgico para la obtención de cátodos a partir de minerales oxidados se situó como el segundo proceso minero que consumió más agua en la minería del cobre, con un 14% del total de las aguas continentales, según datos de Cochilco. Pese a que este porcentaje dista

bastante del primer proceso que consume mayor cantidad de agua continental (concentración de minerales sulfurados para la obtención de concentrados, con un 71%), la escasez del recurso hídrico obliga a que la hidrometalurgia se reinvente.

Pero además de la carencia de agua se señala que en esta rama de la metalurgia existe otro reto importante, donde un gran desafío es el agotamiento de los minerales oxidados, particularmente en minas de cobre, que son los que tradicionalmente hacen funcionar las plantas y procesos hidrometalúrgicos, indicando que pese a ser un hecho inminente, la tecnología ha permitido dar nuevas opciones de desarrollo bajo este escenario. La lixiviación de minerales sulfurados de baja ley, y la lixiviación de concentrados de cobre mediante alternativas tecnológicas que reemplacen la convencional disolución de óxidos con soluciones de ácido sulfúrico, son una respuesta a corto plazo para enfrentar la problemática. En este punto, los métodos innovativos como los procesos biohidrometalúrgicos, o las alternativas de lixiviación con agentes más oxidantes, también figuran como un aporte (Revista Nueva Minería & Energía, 2018).

1.3. Solución propuesta

Se pretende explorar con minerales oxidados y sulfurados de cobre a través de procesos hidrometalúrgicos, utilizando para ello agua de mar y concentraciones de cloruro; verificando los efectos que produce la utilización de este tipo de agua y la adición de iones sobre ambos minerales; con el fin de generar un cambio en la industria minera a largo plazo al aplicar la vía hidrometalúrgica mediante lixiviación como alternativa de la concentración de sulfuros, considerando que las concentradoras requieren de cantidades elevadas de agua (el mayor consumo en la industria minera) y actualmente existe una escasez hídrica que incrementa con el transcurso de los años, siendo este un factor dominante para buscar una solución.

Por otra parte, durante la actividad se busca ayudar a resolver la problemática relacionada a la reactividad que presentan los minerales sulfurados al ser procesados mediante Hidrometalurgia, siendo esto un factor determinante de que en la actualidad se emplee la flotación por sobre la lixiviación, ya que este tipo de minerales no se lixivian solo con ácidos, por ende, al momento de realizar las operaciones se evalúa solucionar el problema de refractariedad que poseen este tipo de minerales.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

Estudiar la lixiviación de minerales de cobre de tipo óxidos y sulfuros empleando agua de mar y la adición de iones de cloruro, con el fin de adoptar la Hidrometalurgia como una alternativa al proceso de concentración, considerando la crisis hídrica actual.

1.4.2. Objetivos específicos

- Identificar cómo afecta en el pH y el potencial de solución la lixiviación de minerales de cobre al implementar agua de mar y un medio clorurado en la solución lixivante.
- Establecer una matriz experimental que permita evaluar los factores más influyentes en los minerales de cobre.
- Estudiar la cinética de disolución y recuperaciones de cobre para óxidos y sulfuros en base a las concentraciones de ácido sulfúrico, iones cúpricos y cloruro añadidas.

1.5. Alcances

- El mineral a utilizar para la realización de las pruebas ha sido dispuesto por el laboratorio de Ingeniería Civil de Minas de la Universidad de Talca, por lo que no se ha seleccionado en base a características químicas, mineralógicas, o de otra índole, que posea este mismo.
- Las pruebas experimentales son llevadas a cabo en columnas de lixiviación a escala de laboratorio, debiendo emplear para ello un material con tamaño de partícula de ¼ pulgada.
- Los ensayos son efectuados variando las concentraciones de cloruro, mientras que las concentraciones de ácido sulfúrico y de iones cúpricos se mantienen constantes.
- Los resultados obtenidos sirven como base teórica para considerar el procesamiento de minerales de tipo sulfuros por vías hidrometalúrgicas en lugar de la concentración de los mismos, por ende, esto no significa que resultados exitosos sean prometedores para crear un cambio directo en las empresas mineras.
- No es parte de este trabajo determinar aspectos económicos asociados a los parámetros de esta investigación.

1.6. Metodologías y herramientas utilizadas

Para el desarrollo de las pruebas experimentales se trabaja con mineral de cobre oxidado y sulfurado, debiendo contar con aproximadamente 20 kg en total para ser aplicado en columnas de lixiviación, las que poseen un volumen de 763,4 cm³.

El material se debe preparar mecánicamente, aplicando chancado y luego una distribución granulométrica para conocer su P₈₀ (caracterización), debiendo contar con una granulometría de ¼ de pulgada. Posterior a ello, se debe tomar una muestra y enviarla a analizar para conocer la cantidad de cobre que posee (caracterización química), además de realizar una caracterización mineralógica (conocer los minerales principales). Luego es necesario aglomerar con cantidades determinadas de solución lixivante, esto para formar glómeros, permitiendo que las partículas más finas se unan a las más gruesas y que posean una porosidad adecuada para poder ser montado el mineral en las columnas y comenzar a lixiviarse. Se realiza un set de pruebas en 4 columnas, comenzando a realizar una matriz experimental (definida cantidad de ácido y de cloruro, determinada tasa de riego, etc.). Los principales reactivos utilizados corresponden a: ácido sulfúrico, cloruro de sodio y sulfato de cobre. La solución recuperada de manera final, definida como PLS, es enviada a analizar mediante absorción atómica, lo cual permite conocer la concentración de cobre resultante posterior a la lixiviación efectuada, considerando los resultados a obtener para ambos tipos de minerales, tanto sulfuros como óxidos.

1.7. Resultados esperados

Se espera determinar experimentalmente si es posible aplicar el procesamiento de sulfuros, en conjunto con el de óxidos de cobre, a través de procesos hidrometalúrgicos y llegar a reemplazar a la concentración por flotación de los sulfuros, evaluando bajo las mismas condiciones experimentales. Adicionalmente, se pretende buscar una solución a la refractariedad de los minerales sulfurados al implementar la Hidrometalurgia, evitando la reactividad que presentan durante el proceso.

Dentro de esta etapa se pretende lixiviar minerales oxidados y sulfurados de cobre utilizando agua de mar, a la que se le adicionan diversas concentraciones de iones cloruro.

1.8. Organización del documento

El CAPÍTULO 1 comprende la introducción al tema de investigación, señalando los antecedentes y motivación, además de mencionar la descripción de la problemática asociada con los elevados consumos de agua en los procesos de concentración, para luego exponer una solución propuesta, los objetivos de forma general y específicos, en conjunto con la metodología y resultados esperados durante la realización de las pruebas experimentales.

En el CAPÍTULO 2 se efectúa una revisión bibliográfica que aborda la Hidrometalurgia y el procesamiento del cobre por esta vía, considerando los diversos parámetros que influyen en la lixiviación de sulfuros y óxidos, adicional a ello se realiza una comparación entre los procesos hidrometalúrgicos y los procesos de concentración, abordando los costos y consumo de agua en la industria.

Posteriormente, el CAPÍTULO 3 presenta la metodología experimental implementada, definiendo las herramientas, equipos y reactivos utilizados en este proceso, considerando las diversas etapas efectuadas en las pruebas de laboratorio.

El CAPÍTULO 4 consiste en el análisis de los resultados obtenidos, señalando las características presentadas por el mineral de tipo óxido y sulfuro al momento de aplicar un proceso hidrometalúrgico, verificando las condiciones exhibidas en las pruebas experimentales. Por otra parte, se establece una matriz experimental que permite evaluar los factores más influyentes en los minerales de cobre. Adicionalmente, este capítulo permite efectuar una discusión acerca de los principales resultados obtenidos, mencionando sugerencias, cambios en las variables y/o procesos.

Finalmente, en el CAPÍTULO 5 se presentan las principales conclusiones de la investigación llevada a cabo, comentando el nivel de logro de los objetivos, las consecuencias e impacto del proceso realizado, así como recomendaciones que deben ser implementadas para recuperar eficientemente el mineral de cobre empleando la Hidrometalurgia.

CAPÍTULO 2: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Agua en la minería del cobre en Chile

El cobre se obtiene a partir de dos tipos de minerales, los que corresponden a sulfuros y óxidos. Los minerales sulfurados de cobre son sometidos a molienda, concentración mediante flotación, fundición y electrorefinación, para finalmente obtener un cátodo electrorefinado (cátodo ER), procedimiento que es definido como concentración. Por otra parte, la recuperación de cobre a partir de óxidos de cobre se realiza por medio de la Hidrometalurgia, que incluye los procesos de lixiviación, extracción por solventes (SX), y electro-obtención. (COCHILCO, 2009)

En la minería del cobre el consumo de agua incluye el uso de agua fresca para reponer las pérdidas en el proceso de producción, tales como evaporación y descarte del sol. El recurso hídrico se implementa en los procesos tradicionales de concentración, que consiste en etapas de conminución y, posteriormente, flotación para obtener un concentrado con aproximadamente 35% de cobre desde una roca inicial con menos de 1% de cobre, donde el producto final es un concentrado que contiene un 8% de agua, al que se llegó por la secuencia de los procesos de espesamiento y filtración, representado mediante la Fig. 2.1 (Concha *et al.*, 2020). Mientras que en la Hidrometalurgia de igual manera se utiliza agua, destacando que en este proceso los principales consumos de agua resultan como consecuencia de la evaporación de las pilas de lixiviación donde se vierte una solución ácida de agua con ácido sulfúrico en la superficie de las pilas.

El agotamiento de los yacimientos requiere un mayor procesamiento de mineral con el fin de obtener la misma cantidad de cobre fino, lo cual se traduce en un mayor consumo de agua. Por ello, una adecuada gestión hídrica y su optimización, impactan directamente en la cantidad de agua utilizada independientemente de su origen para cada proceso. Considerar además que los minerales sulfurados se procesan típicamente mediante concentración, siendo altamente intensivo en el uso de agua en comparación con el tratamiento vía hidrometalúrgica. (COCHILCO, 2020) Según datos presentados por COCHILCO en el año 2021 respecto al consumo de agua, la concentración de minerales reporta un 58,7% de ocupación de este recurso, en contraste al 11,4% que exhibe el proceso hidrometalúrgico.

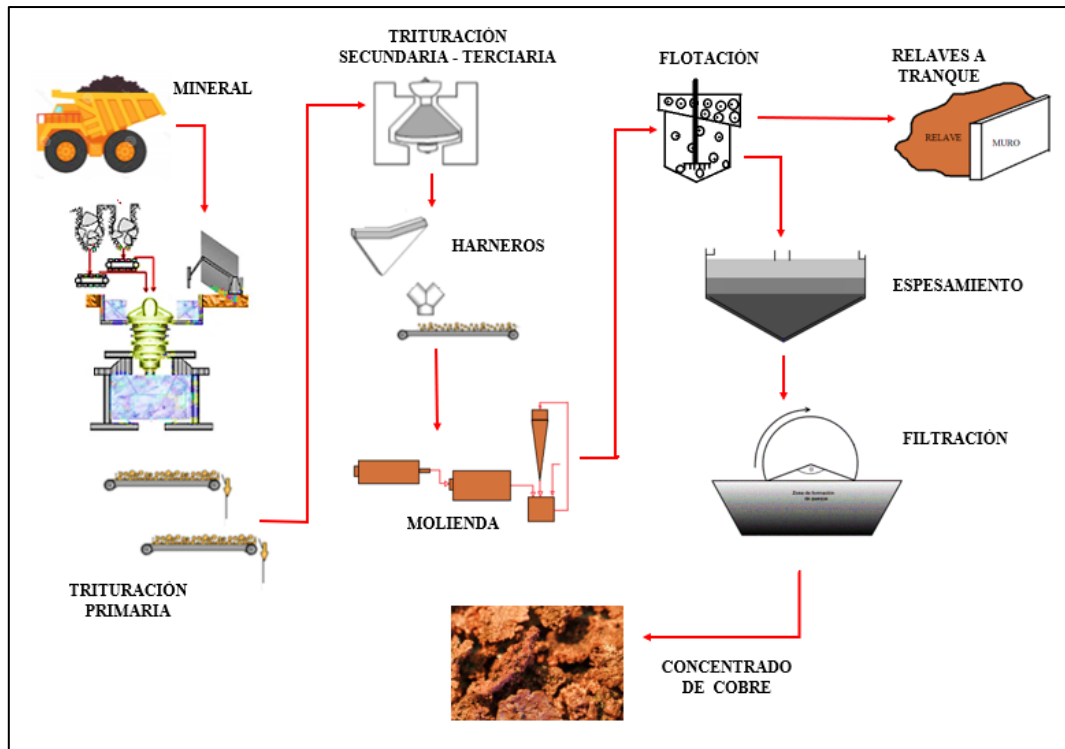


FIGURA 2.1. DIAGRAMA GENERAL DE PROCESOS DE LA MINERÍA DE SULFUROS DE COBRE.
FUENTE: ADAPTADO DE CONCHA ET. AL, 2020.

2.2. Hidrometalurgia

La Hidrometalurgia corresponde a una disciplina de la metalurgia extractiva, donde esta última se define como la tecnología de extraer metales desde los materiales que lo contienen, empleando para ello medios acuosos. Esta disciplina se desarrolla en tres etapas físico-químicas específicas y secuenciales. (Domic, 2001)

- Una etapa de disolución selectiva de los metales desde la roca que lo contienen mediante una solución acuosa, etapa reconocida como lixiviación.
- Una etapa de procesamiento y transformación de los metales que se encuentran disueltos en el medio acuoso, donde adicionalmente intervienen agentes externos para la purificación de esta solución.
- Una etapa de recuperación selectiva de los valores metálicos presentes en el medio acuoso, aquí se obtiene como producto el metal de interés en su estado sólido.

La Hidrometalurgia destaca en la disolución selectiva de metales o minerales en soluciones acuosas, incluyendo los procesos posteriores de separación sólido-líquido, purificación de la solución, y recuperación del metal final. Por consiguiente, la extracción, recuperación y purificación de metales, es a través de procesos en soluciones acuosas.

2.2.1. Lixiviación de minerales oxidados de cobre

Las materias primas utilizadas en el procesamiento del cobre por Hidrometalurgia son minerales oxidados. Los minerales oxidados de cobre se originan en la descomposición y oxidación de los minerales sulfurados, destacando que estos fueron los primeros minerales explotados.

Los principales minerales oxidados son la malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), la azurita ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), la crisocola ($(\text{Cu}, \text{Al})_4\text{H}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$), la cuprita (Cu_2O) y la brochantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) (Muñoz, 2019).

El proceso hidrometalúrgico de extracción del cobre a partir de minerales oxidados se realiza mediante tres etapas consecutivas, donde la Fig. 2.2 ejemplifica la totalidad del proceso.

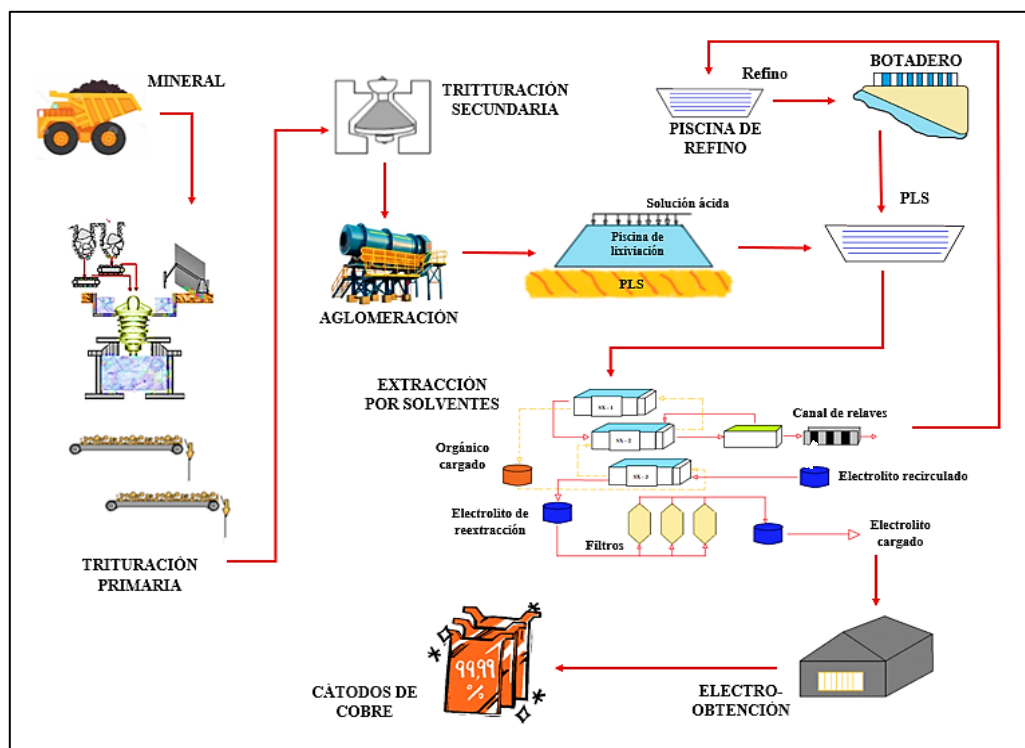


FIGURA 2.2. ESQUEMA DE PLANTA DE PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS PARA EL COBRE.
FUENTE: ADAPTADO DE ÁLVAREZ, 2015.

Los diagramas de flujo modernos en la hidrometalurgia del cobre comprenden tres etapas esenciales: lixiviación, extracción por solventes y electro-obtención. La integración de estos procesos hidrometalúrgicos puede incluir operaciones previas de procesamiento, tales como la conminución, aglomeración, concentración por flotación, etc., en esta oportunidad se describen las etapas que diferencian a los procesos hidrometalúrgicos de aquellos de concentración.

2.2.1.1. Aglomeración

Consiste en la cohesión de partículas de menor granulometría en torno a aquellas de mayores tamaños. Tiene como principal objetivo mejorar la permeabilidad del lecho, minimizando la presencia de zonas sin acceso a la solución lixivante. Aquellos minerales que no han sido aglomerados presentan una ausencia de las fuerzas para mantener las partículas en su lugar, por lo cual, los finos se desplazan debido al arrastre de la solución lixivante, ocupando espacios entre las partículas mayores y, de existir arcillas, ambos factores cumplen un rol sellante, afectando negativamente la permeabilidad del lecho (Fig. 2.3) (Broggi, 2015).

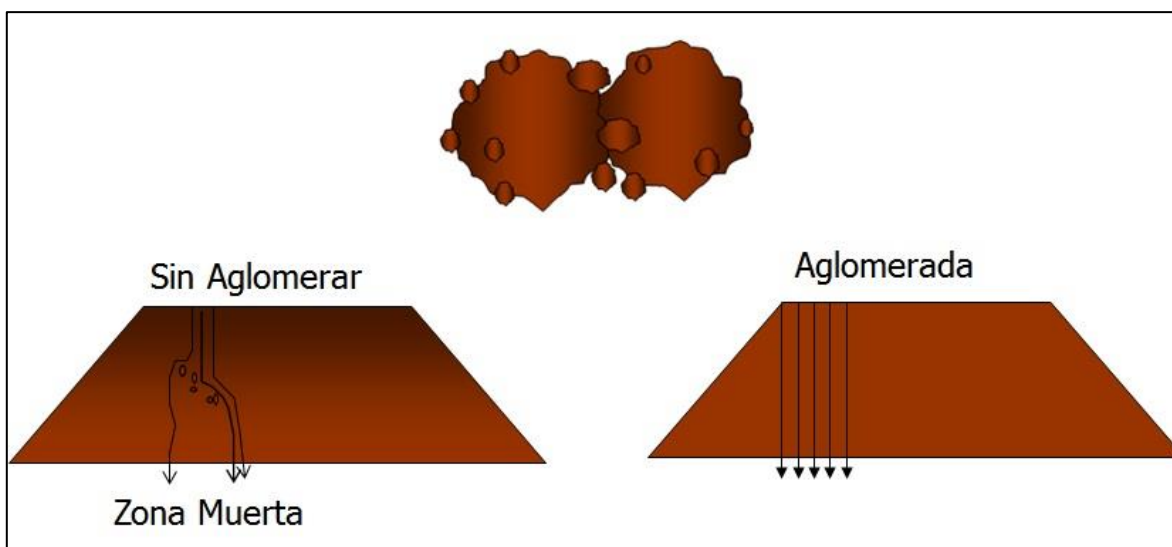


FIGURA 2.3. DIFERENCIA ENTRE LA PERCOLABILIDAD DE UN MATERIAL NO AGLOMERADO Y AGLOMERADO.
FUENTE: BROGGI, 2015.

El curado es el tratamiento químico previo a la etapa de lixiviación, en el que se suministra ácido sulfúrico concentrado y agua (o solución pobre) al mineral chancado, con el fin de iniciar una serie de reacciones, cuyos efectos favorables para la operación son el incremento de la solubilidad

mineral, la generación de fracturas que mejoran la difusión de reactivos al interior de la partícula y finalmente la acidificación del mineral que previene la precipitación de sulfatos de hierro durante la lixiviación. La aglomeración y el curado se realizan en equipos llamados tambores aglomeradores.

2.2.1.2. Lixiviación

La lixiviación puede definirse como el proceso de extracción de minerales solubles por medio de la acción química de soluciones lixiviantes. Existen seis métodos para la lixiviación de minerales de cobre, lixiviación in situ, lixiviación en botaderos (*dump leaching*), lixiviación en pilas (*heap leaching*), lixiviación TL (*thin layer*), lixiviación por percolación (*vat leaching*) y lixiviación por agitación, clasificándose por medio de la Fig. 2.4 (Broggi, 2015).

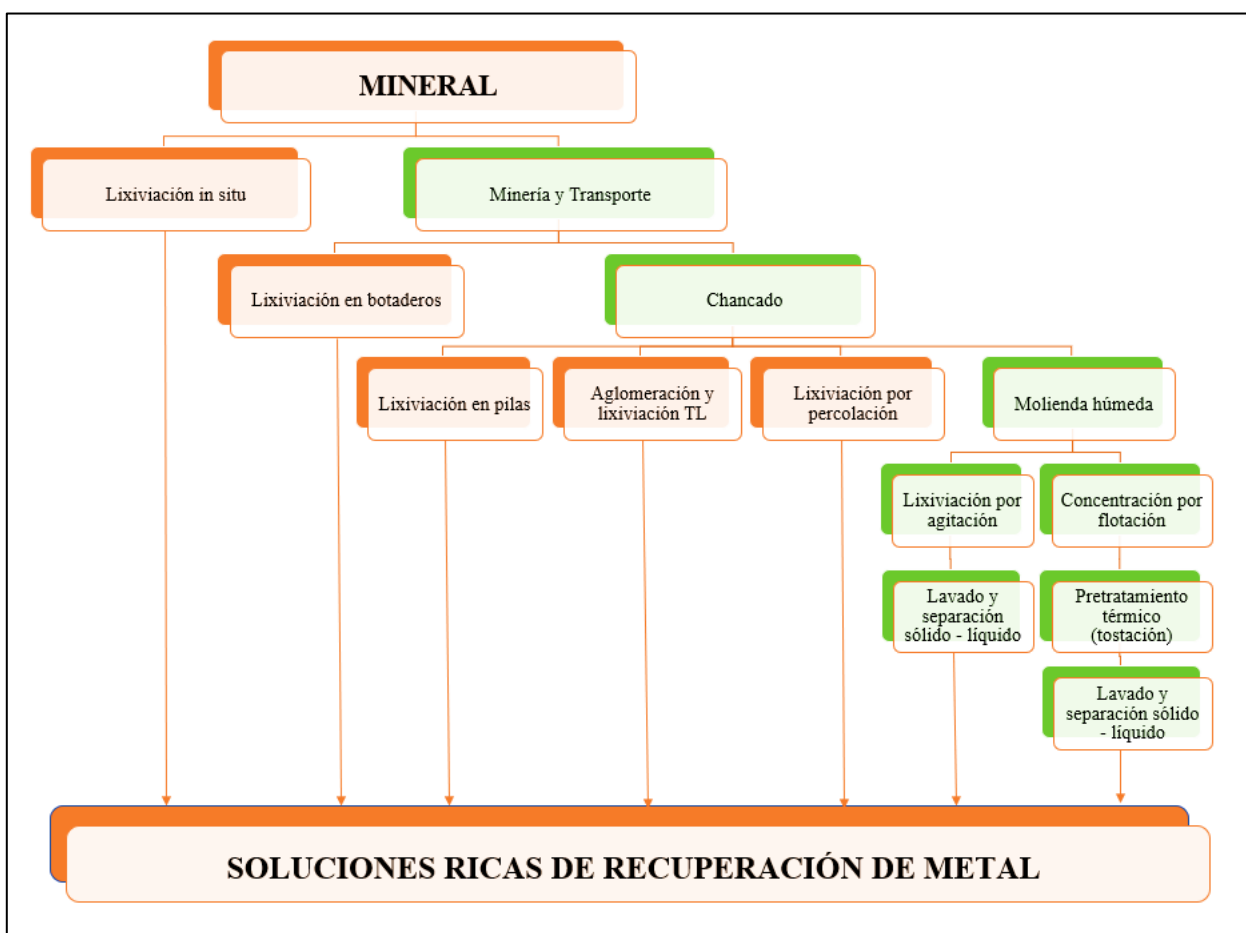


FIGURA 2.4. PROCESOS UNITARIOS ASOCIADOS A LOS PRINCIPALES MÉTODOS DE LIXIVIACIÓN.
FUENTE: ADAPTADO DE BROGGI, 2015.

2.2.1.3. Extracción por solventes (SX)

Los circuitos de extracción por solventes SX (*solvent extraction*) se utilizan para purificar las soluciones cargadas provenientes de la lixiviación. El proceso se lleva a cabo en unidades denominadas mezcladores-sedimentadores (*mixer-settler*), a través de dos etapas, que se representan en la Fig. 2.5:

- ***Etapas de extracción:*** En esta etapa el PLS (*pregnant leach solution*) o solución rica, con valores típicos de 1-10 [g/L] de Cu^{+2} , 0,5-5 [g/L] H_2SO_4 , se pone en contacto con la fase orgánica, que contiene un extractante específico para el cobre. Posteriormente, el extractante forma complejos con el Cu^{+2} , resultando en la transferencia del metal en estado iónico a partir de la fase acuosa hacia la fase orgánica, dejando la carga de impurezas presentes en el PLS en la fase acuosa. La fase orgánica cargada con el cobre, es separada por gravedad de la fase acuosa que en este punto se denomina refinado, el que es reciclado de vuelta al circuito de lixiviación donde el ácido generado por la extracción puede ser utilizado. (Broggi, 2015)
- ***Etapas de re-extracción:*** En el proceso de re-extracción, el cobre cargado en la fase orgánica se pone en contacto con una solución cargada de ácido, denominada electrolito gastado o barren (con 175-190 [g/L] de H_2SO_4), donde se extrae el cobre de la fase orgánica. La fase orgánica, reducida en su contenido de cobre o gastada, y la fase acuosa, enriquecida con cobre o electrolito de avance, son separadas por gravedad. La fase orgánica gastada es devuelta al circuito de extracción y el electrolito de avance es enviado a las celdas de electro-obtención. (Broggi, 2015)

2.2.1.4. Electro-obtención

El proceso de electro-obtención o EW (*electrowinning*) consta de cátodos metálicos y ánodos inertes (pero conductivos) inmersos en las soluciones electrolíticas de avance cargadas con Cu^{+2} y H_2SO_4 provenientes del circuito SX. Por medio de la aplicación de corriente eléctrica directa, a partir de una fuente externa, entre el ánodo y el cátodo se produce un flujo de electrones, que permite la reducción de Cu^{+2} a Cu^0 , que es depositado en la superficie del cátodo (Broggi, 2015), siendo representado por medio de la Fig. 2.5 como resultado final del proceso.

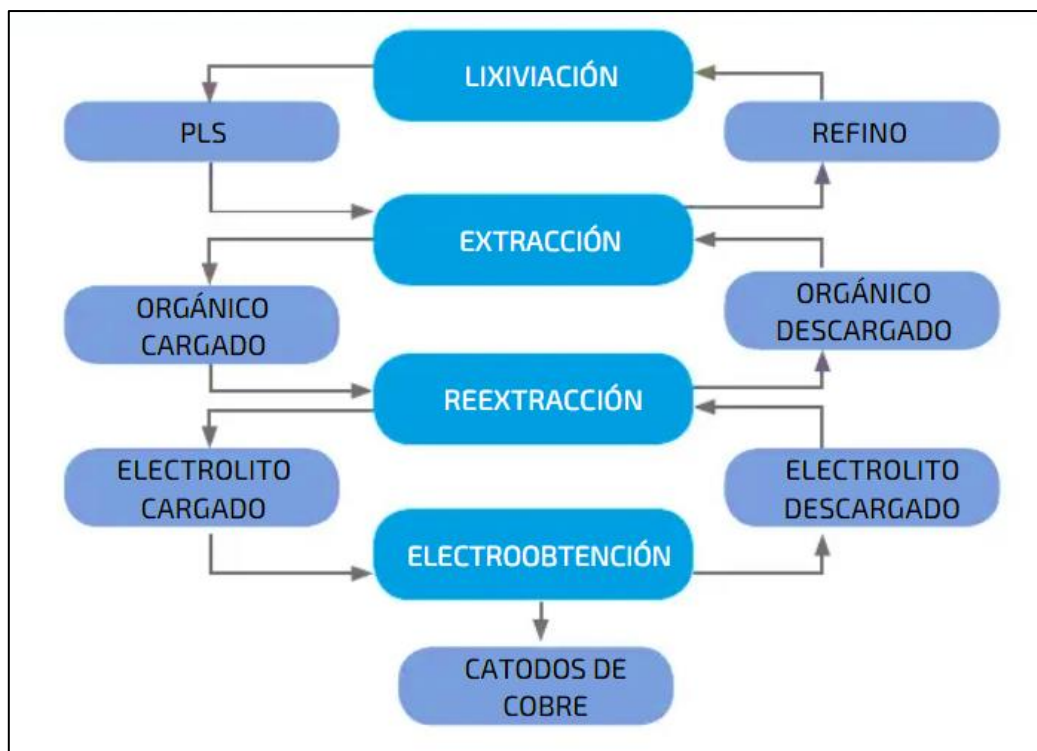


FIGURA 2.5. ETAPAS EN EL PROCESO HIDROMETALÚRGICO.
FUENTE: MODIFICADO DE CONCHA ET. AL, 2020.

2.2.2. Efecto del agua de mar en óxidos de cobre

Velásquez & Quezada en el año 2018 efectuaron investigaciones empleando minerales oxidados, siendo lixiviados mediante agua de mar, salmueras de descarte y agua destilada con la finalidad de determinar la influencia de estas soluciones en la recuperación de cobre. Las pruebas se realizaron agregando 40 [g/L] de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a cada solución (agua destilada, agua de mar y salmuera de descarte) con un contenido de cloruro diferente sin ninguna otra adición de iones de cloruro para comparar solo el efecto de los medios de solución de lixiviación, además de ser llevado a cabo con 70 g de muestra. En la Fig. 2.6 se aprecia que las tres pruebas de lixiviación siguen la misma tendencia, logrando el 90% de disolución en un tiempo menor a los 20 minutos. Esto indica que la presencia de iones de cloruro de hecho es un factor neutral y no afecta la tasa de lixiviación del mineral de óxido. Por otra parte los valores de pH se mantuvieron constantes alrededor de 0,5 a 0,7, lo cual se puede atribuir a la presencia de iones de cloruro que aumentan la actividad de los protones (H^+) (Velásquez & Reyes, 2018).

La variación del potencial de solución en la lixiviación del mineral de óxido se exhibe en la Fig. 2.7, donde es apreciable que el potencial de oxidación aumenta a medida que aumenta la concentración de cloruro, pero esto no tiene ningún efecto sobre la disolución de cobre. Los valores del potencial varían de 500 mV con agua destilada (con 0 [g/L] de Cl^-), 600 mV con agua de mar (con 20 [g/L] de Cl^-) y 700 mV con salmuera de descarte (con 32 [g/L] de Cl^-). (Velásquez & Reyes, 2018)

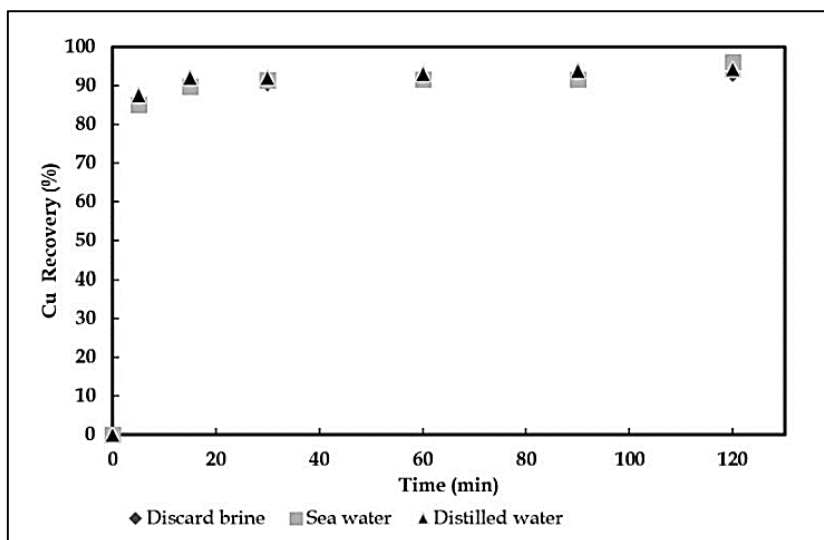


FIGURA 2.6. EFECTO DE LA FUENTE DE CLORURO AÑADIDA EN EL REFINADO SOBRE LA VELOCIDAD DE LA COLUMNA DE LIXIVIACIÓN DEL MINERAL DE ÓXIDO A TEMPERATURA AMBIENTE.
FUENTE: VELÁSQUEZ & REYES, 2018.

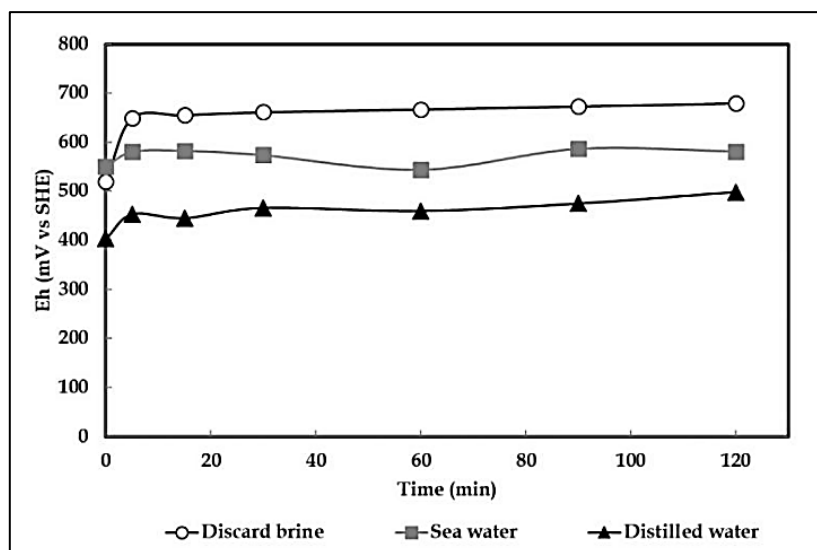


FIGURA 2.7. VARIACIÓN DE POTENCIAL EN LA SOLUCIÓN DE LIXIVIACIÓN DEL MINERAL DE ÓXIDO A TEMPERATURA AMBIENTE EN DIFERENTES SOLUCIONES DE LIXIVIACIÓN.
FUENTE: VELÁSQUEZ & REYES, 2018.

2.3. Lixiviación de minerales sulfurados de cobre

Los minerales sulfurados están constituidos por un enlace entre el azufre y elementos metálicos, tales como cobre, hierro, plomo, zinc, entre otros. Adicional a su contenido de azufre en la forma de sulfuro (valencia -2), tienen la particularidad de estar exentos de oxígeno en la especie mineralógica propiamente tal. Algunas de las especies de cobre más comunes de sulfuros corresponden a: calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), calcosina (Cu_2S), covelina (CuS) y enargita (Cu_3AsS_4). Un subproducto importante de estos yacimientos es el molibdeno, que está en la forma de molibdenita (MoS_2). (Domic, 2001)

El proceso de disolución de los minerales sulfurados tiene el siguiente comportamiento químico, siendo clasificado tal como se presenta a continuación:

- Presencia de ambientes reductores, generando H_2S si se trata de un medio ácido, o bien liberando el ion sulfuro S^{-2} si se trata de un ambiente alcalino.
- Presencia de agentes oxidantes, generando azufre elemental S^0 en condiciones neutras y en condiciones alcalinas se oxida a sulfato SO_4^{-2} .

Por consiguiente, la Fig. 2.8 presenta un esquema que resume los distintos procesos de lixiviación de especies minerales sulfuradas.

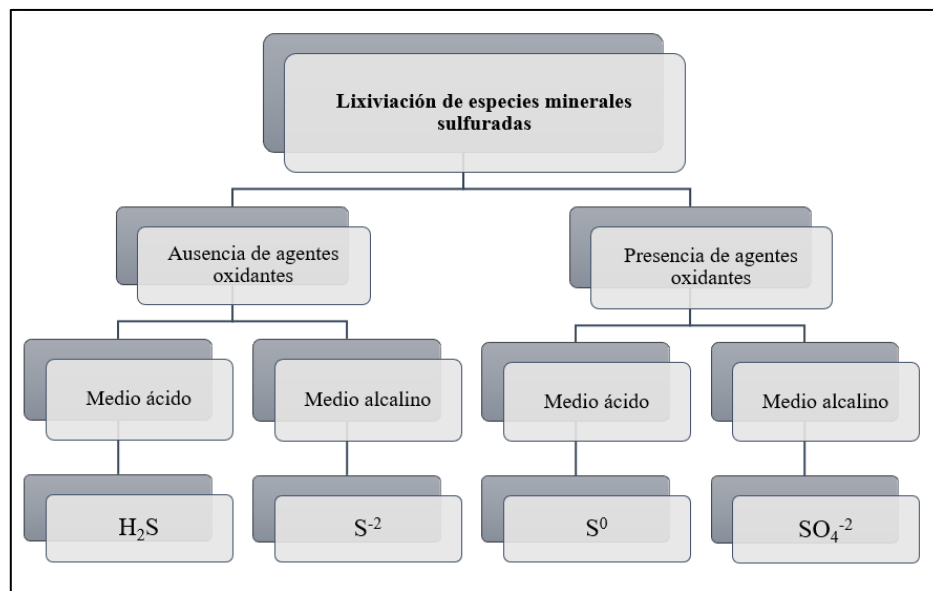


FIGURA 2.8. TRATAMIENTO DE LIXIVIACIÓN DE SULFUROS Y TIPO DE PRODUCCIÓN FINAL PARA EL AZUFRE CONTENIDO. FUENTE: ADAPTADO DE DOMIC, 2001.

2.3.1. Calcopirita

Los minerales de cobre se encuentran presentes mayoritariamente en forma de sulfuros y especialmente como calcopirita (Free, 2013), la que generalmente es procesada mediante concentración, distinguiendo las etapas de trituración, flotación, fundición, conversión y electro refinación, lo cual conlleva a la producción de cobre metálico. Esta especie mineral se distingue por poseer un 34,6% de cobre (Cu), 30,5% de hierro (Fe) y 34,9% de azufre (S), cuya fórmula química consiste en CuFeS_2 , es de color amarillo latón y con similitud a la pirita (Fig. 2.9) (Velásquez, 2009).

Se encuentra predominantemente en pórfidos de cobre y en vetas hidrotermales asociado a otros sulfuros como esfalerita (ZnS), calcosina (Cu_2S), covelina (CuS), enargita (Cu_3AsS_4) y/o molibdenita (MoS_2), además presenta una densidad promedio de 4,1 a 4,3 [t/m^3] y una dureza en la escala de Mohs de 3,5 a 4 (Velásquez, 2009).



FIGURA 2.9. MINERAL RICO EN CALCOPIRITA DE LA MINA DE COBRE KHETRI, INDIA.
FUENTE: HALDAR, 2021.

2.3.1.1. Cinética de disolución lenta

Según una investigación realizada por Velásquez *et. al* (2010b), es relevante destacar que en concentrados que contienen variedad de sulfuros, entre ellos calcopirita, se lixivian en primer lugar la calcosina, covelina y bornita, mientras que la calcopirita presenta una lixiviación lenta,

trabajando bajo condiciones de 35 °C de temperatura en la solución; 0,2 M de HCl y 0,5 [g/L] de cúprico (Cu^{+2}). Un 90% de los sulfuros secundarios ya mencionados se lograron lixiviar a las 400 horas, mientras que la calcopirita solo alcanza un 50% de lixiviación durante este mismo período (Hackl *et al.*, 1995).

La capa pasivante que se forma a la hora de lixiviar la calcopirita sería la principal causante de la disminución de las tasas de disolución (Hackl *et al.*, 1995). Cabe destacar que a medida que se trabaja a mayores temperaturas en medios clorurados, la disolución se comporta de manera lineal en el tiempo con mayores beneficios de recuperación y cinética (Ibáñez & Velásquez, 2013). Ante esto, es fundamental efectuar la búsqueda de soluciones a estos principales problemas presentes en los sulfuros primarios, tal como la calcopirita, que poseen una cinética muy lenta al momento de lixiviarlos, debiendo indagar la manera en que se debe enfrentar la capa pasivante de una manera correcta y empleando las plantas hidrometalúrgicas existentes (COCHILCO, 2017).

2.3.1.2. Efecto del potencial de solución

Se establece que los minerales sulfurados con altos niveles de calcopirita al ser lixiviados generan una disolución de cobre, la cual se relaciona fuertemente con el potencial de solución debido a que la tasa de recuperación aumenta al trabajar en un rango de 550 mV y 620 mV (Versus SHE) (Velásquez *et al.*, 2010a).

La presencia de oxígeno disuelto es esencial para mejorar las tasas de recuperación dentro del rango de potencial definido, sin embargo, es importante destacar que una oxidación excesiva puede incrementar el potencial a valores mayores a los requeridos, lo que conduce a producir pasivación.

A bajos potenciales la calcopirita no se logra lixiviar producto de que se mantiene en su estado natural, tal como es posible apreciar en el diagrama de Pourbaix presente en la Fig. 2.10.

La investigación realizada por parte de Velásquez en el año 2010(a) se efectúa en reactores de 1 L, bajo condiciones específicas, como una velocidad de agitación del concentrado de 800 rpm; 0,2 M de HCl y 0,5 [g/L] de cúprico (Cu^{+2}) a 35 °C, mientras que al momento de evaporarse cierta cantidad de solución esta es rellenada con agua destilada y con el objetivo de efectuar el muestreo se deja decantar durante 30 minutos para así suspender los sólidos.

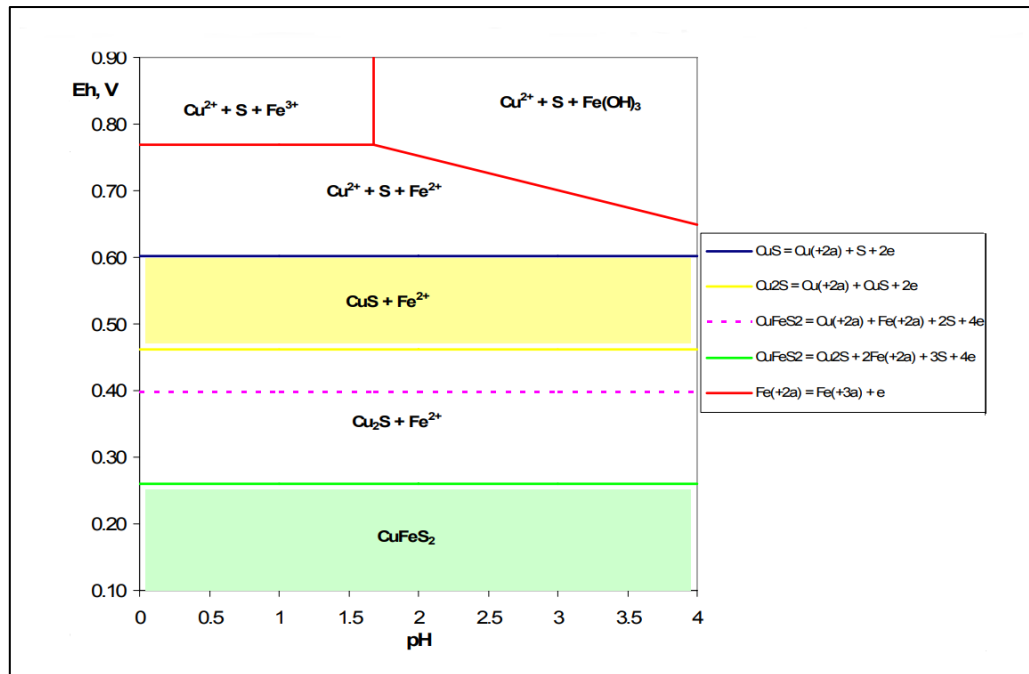


FIGURA 2.10. DIAGRAMA DE POURBAIX PARA EL SISTEMA $\text{CuFeS}_2\text{-H}_2\text{O}$ A 25 °C.
FUENTE: VELÁSQUEZ-YÉVENES, 2009.

2.3.1.3. Efecto del tamaño de partícula

Numerosos autores concuerdan que una molienda fina promueve una disolución más rápida del cobre al momento de lixiviar calcopirita, producto que la velocidad de lixiviación en concentrados es directamente proporcional al área de superficie de contacto inicial (Velásquez *et al.*, 2010b). Esto se debe a que aumenta la exposición del metal de interés con el agente lixivante (Dutrizac, 1981). No obstante, Lu *et al.* en el año 2000(b) menciona que si bien una molienda fina promueve la cinética inicial del proceso, al evaluar diversas granulometrías en la lixiviación de tipo clorurada de concentrado de cobre; con un tamaño de 4 μm y 15 μm como d_{50} y tras nueve horas de lixiviación; se logran obtener resultados idénticos de extracción final.

2.3.1.4. Efecto de la concentración de cloruro

La disolución de cobre en la lixiviación de concentrado de calcopirita no sería afectada por la concentración de cloruro, lo cual es comprobado por Velásquez *et al.* en la investigación realizada en el año 2010(b), donde se confirma que los iones cloruros contribuyen a la cinética de lixiviación, sin embargo, altas concentraciones de Cl^- no son esenciales para obtener una buena recuperación,

debido a que al comparar concentraciones de 7, 20 y 70 [g/L] de cloruro en lixiviación de concentrados; bajo condiciones de 0,2 M de HCl y 0,5 [g/L] de cúprico (Cu^{+2}) a 35 °C; estas tienden a presentar disoluciones de cobre similares, lo cual permite reconocer que para las condiciones mencionadas y aquellas de carácter similar no es necesaria una dosificación elevada del ion, ya que los beneficios comienzan a ser notorios a partir de 7 [g/L], sin requerir una mayor concentración.

Se han realizado numerosas investigaciones sobre la lixiviación en medios clorurados, principalmente para la calcopirita (Carneiro & Leão, 2007), (Lu, Jeffrey, & Lawson, 2000a), (Lu & Jeffrey, 2000b), (Dutrizac, 1992). En estos estudios se llega a la conclusión que las cinéticas de lixiviación son mayores en este medio en comparación con las obtenidas de soluciones sulfatadas. Se han obtenido extracciones de cobre de 98% en presencia de iones cloruro a 95 °C y de sólo el 30% en ausencia de estos (Lu, Jeffrey, & Lawson, 2000a). El cloruro mejoraría la lixiviación, debido a tres razones principales: la formación de cloro-complejos, la generación de una mayor actividad anódica en el medio cloruro y cambios en la morfología de la superficie y de los productos de reacción (Carneiro & Leão, 2007). Los medios clorurados presentan grandes mejoras frente al proceso de lixiviación de minerales sulfurados de cobre, esto debido a que forma complejos fuertes con iones cuprosos, permitiendo a los iones cúpricos actuar como agentes oxidantes de algunos sulfuros primarios, tal como lo mencionan Carneiro & Leão en el año 2007.

2.3.1.5. Efecto del uso de iones cúpricos en la lixiviación de calcopirita desde concentrados

Velásquez *et al.*, en 2010(b), logra determinar que a una concentración de 3 [g/L] de iones cúpricos se produce la disolución completa del cobre contenido en la calcopirita del concentrado en estudio, efectuando dicha investigación bajo condiciones de 35 °C y 0,2 M de HCl, mientras que al aumentar la concentración del ion cúprico no se genera un aumento en la velocidad de lixiviación. Por ende, se establece que pequeñas cantidades de cúprico son relevantes al momento de obtener velocidades de lixiviación aceptables para la calcopirita. Adicionalmente, en condiciones de temperatura y concentraciones de cloruro mayores es posible que el cúprico llegase a afectar en la velocidad de reacción. La concentración ideal de cúprico para ser utilizada como un refino típico de la minería corresponde a 0,5 [g/L], donde un aumento o disminución en dicha concentración no genera una diferencia significativa en la lixiviación clorurada (Beiza, 2012).

2.3.1.6. Efecto del pH

Al trabajar con un pH bajo; entre 1,2 y 2; se logran obtener mejores recuperaciones que a un pH elevado (Velásquez *et al.*, 2010b). Se estima que a bajos pH la reacción estaría siendo dependiente del potencial, por lo que es fundamental mantener las condiciones de potencial dentro del rango óptimo mencionado en el apartado “Efecto del potencial de solución”.

Por otra parte, si la acidez del proceso de lixiviación de calcopirita no es suficiente al momento de trabajar con iones férricos, estos experimentan la formación de hidróxido, el cual produce la precipitación del hierro y en una última instancia se generan jarositas que actúan como barrera de contacto químico entre el agente oxidante y la superficie mineral (Debernardi & Carlesi, 2013).

2.3.1.7. Efecto de la temperatura

La temperatura es una de las variables más influyentes en la lixiviación aplicada a calcopirita, obteniendo buenos resultados con buenas disoluciones de cobre a temperaturas relativamente elevadas, lo cual se expone en la Fig. 2.11, donde se aprecian recuperaciones de aproximadamente un 100% a temperaturas de 75 °C (Velásquez *et al.*, 2010b).

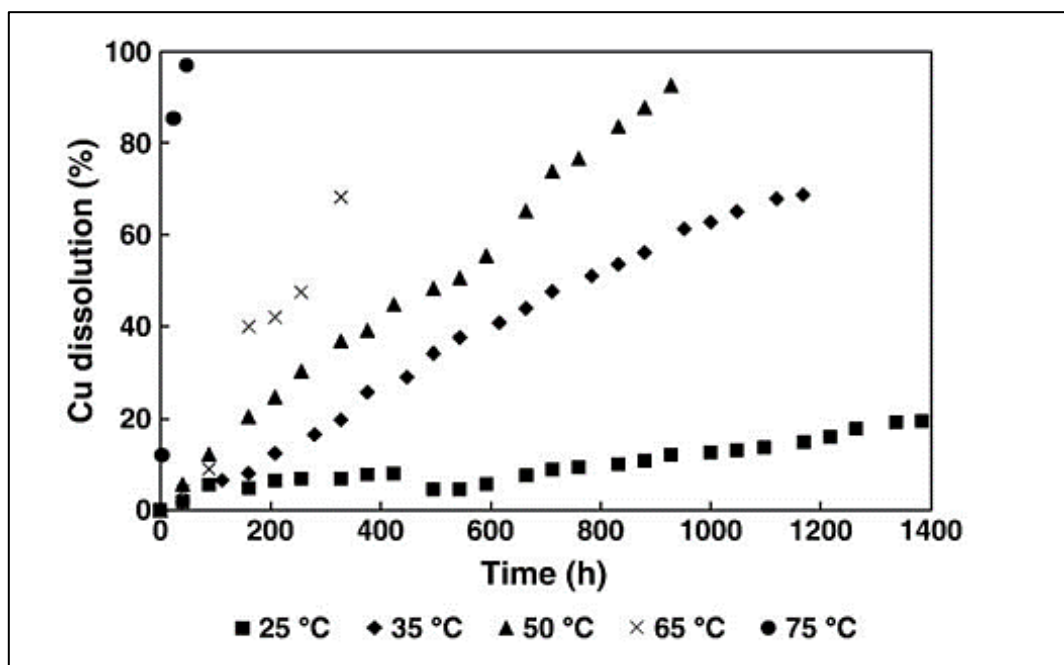


FIGURA 2.11. EFECTO DE LA TEMPERATURA (■) 25 °C, (◆) 35 °C, (▲) 50 °C, (×) 65 °C Y (●) 75 °C SOBRE LA DISOLUCIÓN DE COBRE EN CONCENTRADOS DE CALCOPIRITA APLICADOS EN LIXIVIACIÓN.

FUENTE: VELÁSQUEZ *ET AL.*, 2010B.

Dentro de los aspectos destacables, es relevante mencionar que a medida que la temperatura de la solución lixivante aumenta, la disolución de cobre obtenida mediante lixiviación aumenta de manera proporcional, viéndose disminuido el tiempo de lixiviación.

Zhong & Li en el año 2019 destacan el efecto positivo de la temperatura en el proceso de lixiviación de calcopirita, obteniendo los mejores resultados bajo una temperatura de 348 K, es decir, 75 °C; siendo presentando en la Fig. 2.12; donde la investigación se enfoca en lixiviar 1 gramo de polvo de calcopirita en 100 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) en solución, contando con un pH de 0,5–1,5, en presencia de 0–1 M de NaCl, un agitador bajo temperatura constante y 150 rpm, aplicándose estas condiciones para pruebas de lixiviación agitada.

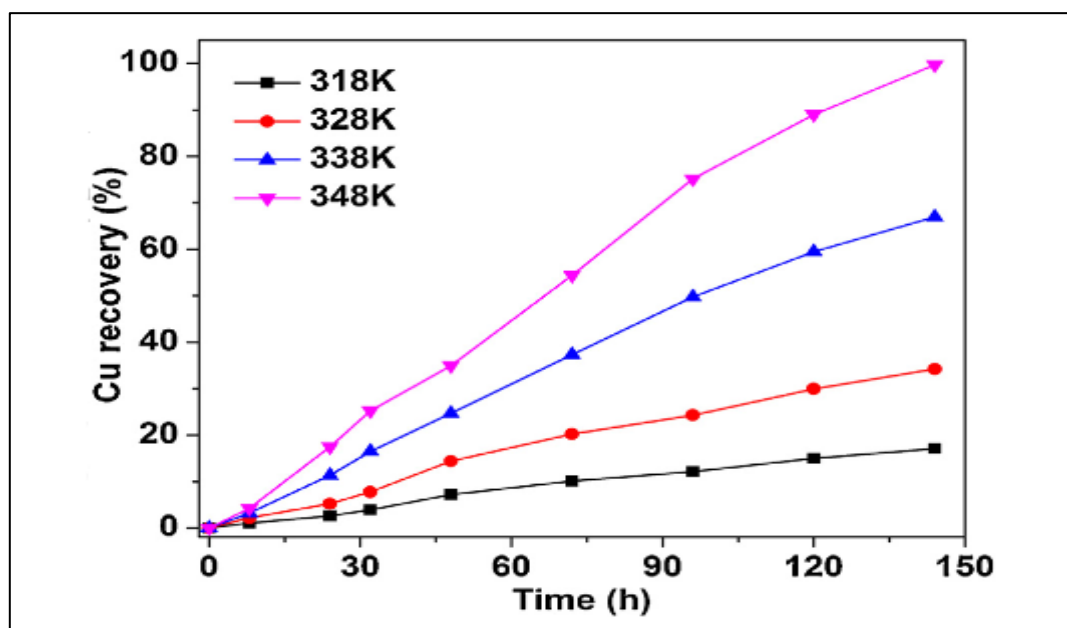


FIGURA 2.12. EFECTOS DE LA TEMPERATURA EN LA EXTRACCIÓN DE CU A PARTIR DE LIXIVIACIÓN DE CALCOPIRITA. FUENTE: ZHONG & LI, 2019.

2.3.1.8. Efecto del agua de mar

Se obtienen resultados similares al momento de realizar pruebas de lixiviación en columnas utilizando agua de mar como tipo de cloruro en la solución de refinado, como también al implementar salmueras de descarte, donde la tendencia en todas las condiciones para ambos casos de solución de cloruro son exactamente iguales, difiriendo únicamente en la tasa de disolución,

donde la prueba de lixiviación realizada con salmuera de descarte obtiene una recuperación ligeramente mayor (Velásquez & Quezada, 2018).

Las pruebas efectuadas por Velásquez & Quezada muestran la disolución del concentrado de calcopirita al momento de realizar pruebas de lixiviación con diferentes tipos de solución de cloruro, a una temperatura de 50 °C, con pH que varía entre 0,5–2,5; una concentración de H₂SO₄ de 20 [g/L] y una concentración de Cu²⁺ de 0,5 [g/L]. La tasa de extracción de cobre más lenta fue para la prueba realizada con agua destilada con sal de descarte como cloruro fuente, tal como es posible apreciar en la Fig. 2.13. A pesar de que existen diferencias en la cinética de disolución de los diferentes tipos de solución de cloruro utilizados, luego de 50 días la extracción de cobre tiende a presentar condiciones idénticas, lo cual destaca la importancia de la temperatura en comparación con la concentración de cloruro en la solución, pues a temperaturas superiores a la ambiente la capa pasivante es menos protectora y más porosa, permitiendo así la disolución de la calcopirita.

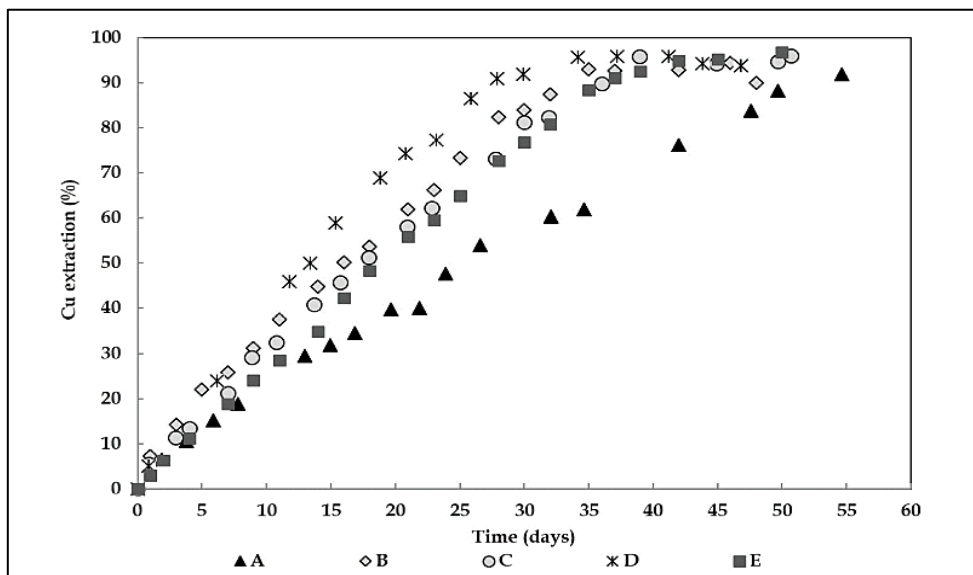


FIGURA 2.13. DISOLUCIÓN DE COBRE A PARTIR DE CONCENTRADO DE CALCOPIRITA A 50 °C. (A) AGUA DESTILADA CON CL⁻ DE SAL DE DESCARTE; (B) AGUA DE MAR; (C) DESECHO DE SALMUERA; (D) AGUA DE LA LLAVE; (E) AGUA DESTILADA.

FUENTE: VELÁSQUEZ & QUEZADA, 2018.

2.3.1.9. Importancia del tiempo de curado de sulfuros en lixiviación por columnas

La disolución de cobre a partir de calcopirita aumenta a medida que aumentan los tiempos de curado, lo cual ocurre al producir una aglomeración en presencia del ion cloruro, ya que al

comparar la tasa de disolución de cuatro muestras con distintos tiempos de curado se refleja notoriamente que existe una mayor disolución del cobre en la lixiviación columnar que presenta el mayor número de días de curado; específicamente tratándose de un 50% de disolución para 80 días de curado, un 32% para 30 días y, finalmente, un 20% para los 15 días de curado; lo cual se produce en tan solo 20 días de riego con refino (pues existe un período de reposo) y en condiciones “extremas” de aglomerado de 100 [g/L] de H_2SO_4 , 160 [g/L] de Cl^- y 0,5 [g/L] de Cu^{+2} (Velásquez & Quezada, 2018).

2.3.1.10. Importancia del ion cloruro en la aglomeración de mineral sulfurado

A partir de la investigación llevada a cabo por Velásquez & Quezada en 2018 es posible mencionar que la mejor concentración de ion cloruro en la aglomeración para lixiviación en columnas corresponde a 20 kg de Cl^- por cada tonelada de mineral a aglomerar, debido a que existe un notorio aumento en la disolución de cobre al momento de lixiviar en comparación a la acción de no utilizar el ion cloruro o al emplear una mayor concentración de este ion en la aglomeración.

Por otra parte, al aglomerar un tipo de muestra de minerales sulfurados, compuestos por calcopirita, se obtienen mejores resultados de disolución de cobre a medida que se emplea una mayor cantidad de cloruro, lo que se comprueba mediante pruebas de aglomeración con ácido sulfúrico (H_2SO_4) y cloruro de sodio ($NaCl$) en concentraciones de 0, 4, 10, 20 y 30 [kg/ton] de mineral, dejando reposar o curar por 20 días (Miranda, 2012).

2.3.2. Formación de capa pasivante en la superficie del mineral

Dutrizac en 1981 comenta que la disolución de la calcopirita en su lixiviación a temperaturas elevadas genera una capa de azufre elemental en la superficie de esta, la cual inhibe la lixiviación de cobre. Sin embargo, tras investigaciones realizadas recientemente se logra determinar que efectivamente existe una capa, pero esta no necesariamente corresponde a azufre elemental, sino que se trataría de una capa de polisulfuros relativamente delgada y rica en cobre (Velásquez *et al.*, 2010a).

Se ha determinado que la capa de pasivación en la lixiviación de calcopirita presenta características de mayor porosidad cuando se emplean medios clorurados, disminuyendo la impermeabilidad que

impide el contacto de la solución lixiviante con el metal de interés (Fig. 2.14) lo cual resulta bastante beneficioso producto de que esta capa pasivante es la principal causante de una disminución en la tasa de disolución de cobre (Beiza, 2012).

Carneiro & Leão (2007) afirman que la presencia de porosidad que se logra gracias al uso de cloruro de sodio (NaCl) facilita la difusión de los reactivos y productos en la reacción, mejorando así la tasa de recuperación de cobre en comparación a una lixiviación que emplee únicamente ácido sulfúrico. Por ende, dilucidar la naturaleza de esta capa y bajo las condiciones que se forma es fundamental para el desarrollo de nuevas tecnologías para el tratamiento de sulfuros primarios (COCHILCO, 2017).

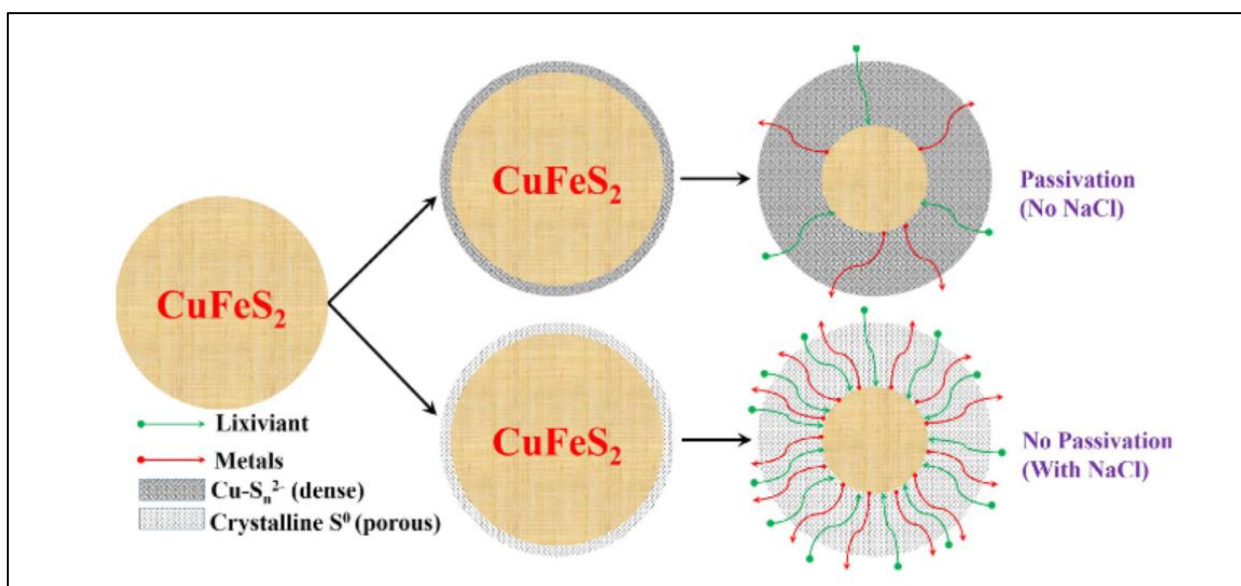


FIGURA 2.14. ESQUEMA DE LIXIVIACIÓN DE CuFeS_2 EN AUSENCIA Y PRESENCIA DE NaCl .
FUENTE: ZHONG & LI, 2019.

2.4. Efecto de la mineralogía del mineral en el desempeño de la lixiviación

Los proyectos de lixiviación de cobre en ocasiones se evalúan sin una mineralogía adecuada, a pesar de la falta de una sólida mineralogía clara y completa, lo que podría afectar significativamente la eficiencia y los costos operativos y de recuperación esperados. Los procesos de lixiviación en pilas operan durante aproximadamente tres meses para minerales de sulfuro en medios clorurados y leyes de mineral más bajas en operaciones típicas. Es por esto que diversos estudios han

enfaticado la necesidad fundamental de caracterizar las propiedades físicas, químicas y mineralógicas del mineral a ser lixiviado. (Toro *et al.*, 2021)

Los problemas con la lixiviación en pilas de cobre pueden surgir de la mineralogía del mineral, más específicamente, de la presencia de gangas y minerales arcillosos que consumen reactivos. Helle y Kelm en el año 2005 estudiaron la lixiviación con ácido sulfúrico centrándose en la retención de cobre por la ganga reactiva. Los minerales de ganga pueden afectar considerablemente el consumo de ácido y la recuperación de cobre y cambiar los requisitos de ácido en diferentes operaciones unitarias.

Los factores críticos para el consumo de ácido en los minerales de cobre oxidados incluyen la presencia de carbonato; la presencia de otros consumidores de ácido a corto y largo plazo; y el grado de adsorción de ácido por diferentes minerales no carbonatados (por ejemplo, arcillas, óxidos de hierro hidratado, minerales de cobre altamente porosos y/o limos formadores de minerales). (Toro *et al.*, 2021)

2.4.1. Efecto de la ganga reactiva

La reactividad de la ganga resulta principalmente en el consumo de ácido, pérdida de permeabilidad, intercambio y absorción de cobre y, finalmente, retención de cobre en una pila, donde el consumo de ácido se considera como el principal factor económico para los minerales oxidados. Por ejemplo, los carbonatos (como la calcita) en los depósitos minerales de óxido de cobre pueden causar un gran aumento en el consumo de ácido. La baja concentración de ácido no es deseable, ya que conduce a la precipitación de óxidos férricos hidratados que influyen negativamente en la extracción de cobre y la filtración de la solución. (Toro *et al.*, 2021)

2.4.1.1. Presencia de minerales que contienen hierro

Un claro ejemplo de hierro en la lixiviación es el de los minerales limonita y hematita, mencionados por Jansen y Taylor (2003), los cuales reaccionan con el ácido para formar iones férricos en solución. El hierro puede presentarse en forma de fases secundarias, como la jarosita, que puede limitar la extracción de metales, ya que obstruye el contacto del mineral, formando una barrera de

transferencia de masa a los nutrientes, el oxígeno y el dióxido de carbono, lo que perjudica la extracción de minerales de interés, como el cobre.

El efecto que puede tener el hierro en la extracción de cobre también está relacionado con el pH al que se lleva a cabo la lixiviación. Según un estudio realizado por Nikoloski y O'Malley en 2018, superando un pH de aproximadamente 1,03, la extracción tiende a disminuir, entendiéndose que existe un rango dentro del cual la extracción de cobre se vuelve óptima. En un estudio realizado en 2020 por Phuong Thao *et al.*, la relación entre la extracción de cobre y el potencial se evaluó considerando diferentes proporciones de Fe^{+3} , donde a menor concentración inicial de Fe^{+3} la extracción de cobre tiende a aumentar, presentando una mayor extracción a 0.45 E/V.

2.4.1.2. Presencia de minerales de arcilla

Entre las gangas reactivas que más afectan la recuperación del cobre se encuentran las arcillas, que en su mayoría son productos finales de la meteorización de silicatos formados a altas temperaturas y presiones, siendo necesario comprender su reactividad bajo los regímenes de ácido sulfúrico utilizados en la lixiviación en pilas para predecir el comportamiento del mineral y su impacto en las operaciones (Toro *et al.*, 2021).

Dado que la reactividad de los silicatos y sus efectos sobre el consumo general de ácido en la lixiviación pueden volverse más complejos que los propios carbonatos, vale la pena mencionar que algunos minerales de silicato y aluminosilicato, como la mica y los minerales arcillosos, pueden consumir ácido generado por el fenómeno de oxidación (Toro *et al.*, 2021). Los minerales como la montmorillonita, la caolinita y la esmectita, pueden adsorber rápidamente el ácido. Sin embargo, se reconoce a la mordenita como la especie arcillosa que más retiene cobre y ácido.

En un estudio de Helle y Kelm (2005), se evaluó el efecto de gangas y minerales arcillosos en la lixiviación de óxidos de cobre. Se identificaron tres grupos de esmectitas, siendo la mordenita la que tiene el mayor porcentaje de retención de cobre (Figura 2.15).

Un estudio que apoya esto fue realizado por Pérez *et al.* en 2019, en el que se compararon dos muestras de cobre negro puro e impuro, demostrando que la muestra impura con presencia de arcillas montmorillonita y caolinita y las gangas (por ejemplo, clorita) presentaron un mayor consumo de ácido con respecto a la muestra pura.

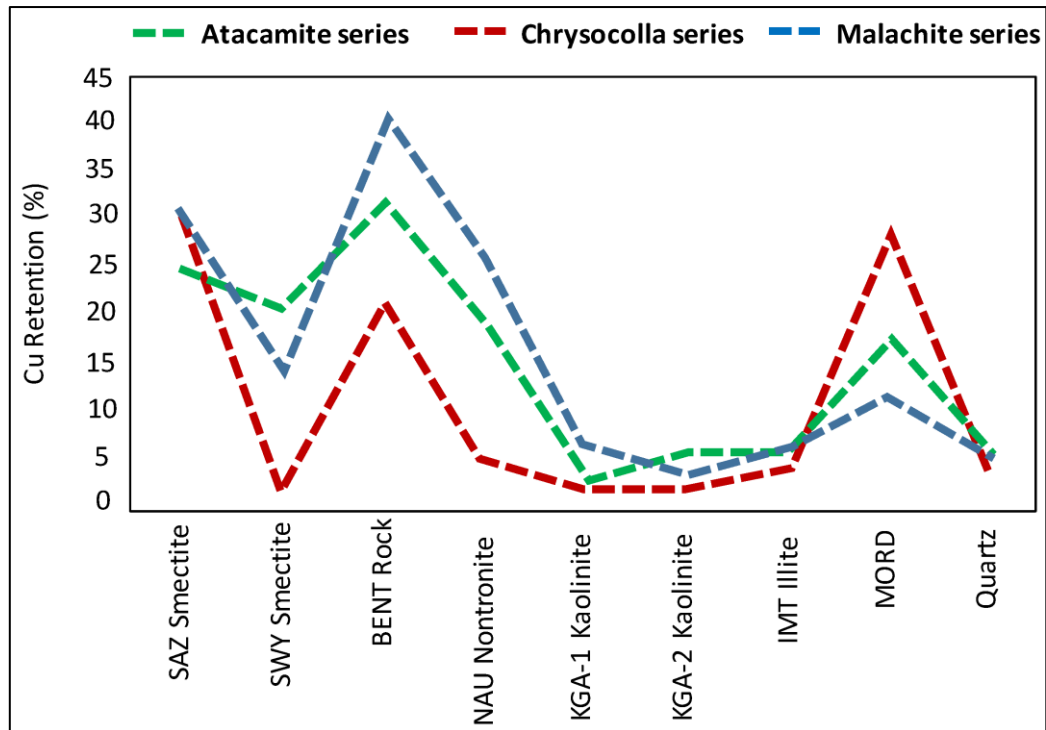


FIGURA 2.15. RETENCIÓN DE COBRE (% EN PESO) EN GANGAS DE LAS SERIES MALAQUITA, ATACAMITA Y CRISOCOLA.
FUENTE: HELLE & KELM, 2005.

2.4.2. Parámetros afectados por la presencia de arcillas y gangas reactivas

Acorde a los diversos efectos e impactos que provocan las arcillas y gangas reactivas en el proceso hidrometalúrgico de lixiviación, es que se debe tener en consideración los parámetros que sufren alteraciones ante esta mineralogía, siendo mencionados a continuación.

2.4.2.1. Tasa de disolución

La velocidad a la que se disuelve un mineral puede variar según su entorno. Por ejemplo, la pirita pura muestra un índice mayor que la esfalerita, la galena o la calcopirita, pero cuando esta entra en contacto con uno de estos minerales, la situación se invierte. Esta respuesta se debe a la interacción galvánica entre los minerales, factor que, según Watling (2006), podría estudiarse para mejorar las tasas de lixiviación de los sulfuros de metales base de interés. En un estudio de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) de calcopirita realizado por Parker *et al.* en 2003 y Klauber *et al.* en el año 2001 se encontró que los productos de reacción que causaron su lenta disolución contenían azufre y hierro. Detectaron cuatro especies, entre las que se encuentran el azufre y el

sulfato férrico, que muestran similitud con la jarosita, que se acumula hasta el punto de evitar una mayor oxidación de la calcopirita.

2.4.2.2. Tamaño de partícula

La distribución del tamaño es uno de los factores importantes para determinar la tasa de lixiviación y la cinética intrínseca de la disolución del mineral, como lo afirma Bartlett (1992). Esto se debe a que tanto la cantidad de finos como de minerales arcillosos blandos requieren monitoreo, lo que afecta la humectabilidad y la retención de humedad en los aglomerados. Además, como menciona Bouffard en el año 2005, tanto los limos orgánicos como los inorgánicos y la mezcla de arenas, limos y arcillas tienen una permeabilidad muy baja, lo que puede influir negativamente en la lixiviación en pilas.

Se sabe que las arcillas tienden a tener una granulometría muy fina, lo que, según muchos investigadores, puede ser determinante para una aglomeración, considerando una proporción de finos menores a una fracción de tamaño de 50 – 75 mm . Si bien la molienda del mineral a un tamaño de partícula más pequeño a menudo aumenta la recuperación de cobre en un momento dado, el beneficio que confiere el tratamiento conduce a un mayor consumo de ácido y energía, así como a la presencia de más partículas finas en la pila que pueden disminuir su permeabilidad. (Toro *et al.*, 2021)

2.5. Procesos hidrometalúrgicos patentados para calcopirita y otros sulfuros

Actualmente existen diversos procesos clorurados que se encuentran patentados y son aplicables a sulfuros, los que varían en determinados parámetros de operación, siendo mencionados en los apartados presentes a continuación.

2.5.1. Clear Process

Este proceso ha sido desarrollado por parte de Duval Corporation, el cual involucra la hidrometalurgia clorurada para procesar concentrados de calcopirita, basándose en la lixiviación a contra flujo en dos etapas para obtener un alto rendimiento de cobre; tal como se presenta en la

Fig. 2.16; donde la primera etapa opera a 105 °C con una solución compuesta por 20 [g/L] de CuCl_2 , 4 [g/L] de FeCl_2 , 80 [g/L] de NaCl y 44 [g/L] de KCl . En el transcurso de desarrollo del proceso se descubrió que una elevada concentración de cloruros permite el uso de altas temperaturas de lixiviación, brindando un alto rendimiento. (Havlík, 2008)

En la primera etapa de lixiviación se agrega cobre metálico a la solución para garantizar que se encuentre presente la totalidad de cobre necesaria como Cu^+ y la solución purificada se envía a electrólisis. El residuo de la primera etapa de lixiviación se somete a lixiviación a 105 °C a presión de oxígeno de 330 kPa. La alta temperatura y presión de oxígeno conducen a que una gran porción de azufre se oxide y pase a ser sulfato. En la segunda etapa se precipita jarosita y $\beta\text{-FeOOH}$, lo que influye en el control y regulación de la presencia de sulfato y hierro. El cobre metálico se produce a partir de la primera etapa de lixiviación mediante electrólisis utilizando alta densidad de corriente y una mezcla mecánica que evita la formación de cristales de cobre en el cátodo; por otra parte; en el ánodo la mitad de los iones se oxidan a cloruro cuproso que se recicla en la segunda etapa de lixiviación. (Havlík, 2008)

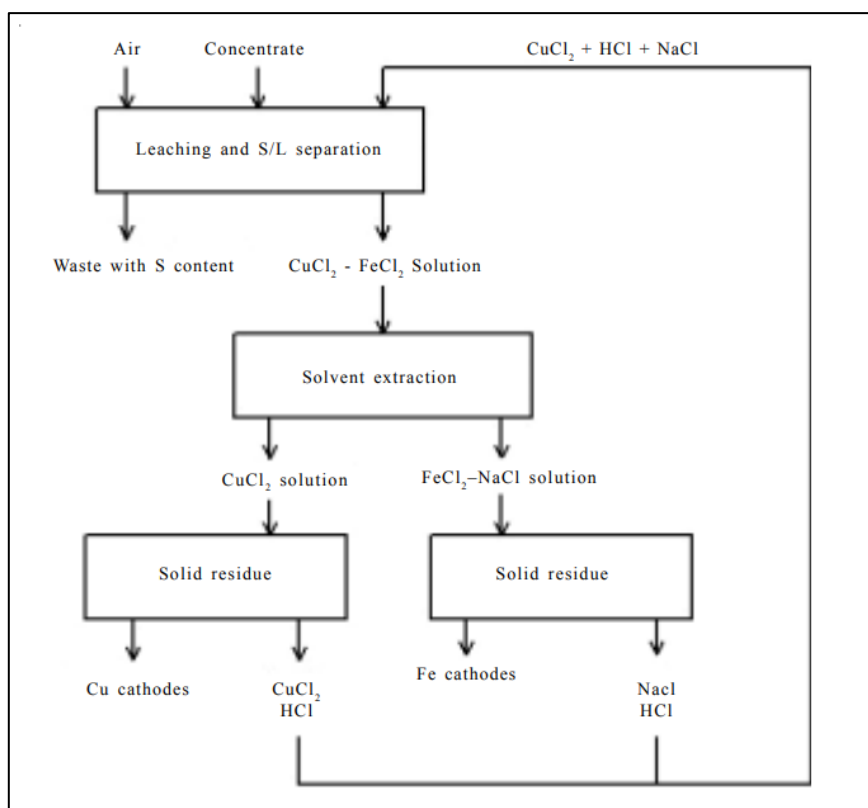


FIGURA 2.16. FLOWSHEET PARA CLEAR PROCESS.
FUENTE: HAVLÍK, 2008.

2.5.2. CuproChlor Process

Dicho proceso se implementa en Minera Michilla a partir del año 2001 a la fecha con el objetivo de lixiviar minerales sulfurados de cobre. Los resultados indican que se obtienen recuperaciones de cobre total que bordean el 90% en ciclos de lixiviación cercanos a los 120 días, obteniendo consistencia en estos resultados obtenidos a partir de pruebas realizadas en columnas, a escala semi-industrial y escala industrial. (Backit, 2016)

La característica más relevante del proceso CuproChlor consiste en la adición de sal de cloruro de calcio (CaCl_2) en la etapa de aglomeración, lo cual permite mejorar las propiedades de la pila y proporcionar un medio clorurado para la lixiviación (Backit, 2016).

La mineralogía a la que se ha aplicado principalmente este proceso corresponde a sulfuros secundarios de cobre, tratándose de calcosina y covelina. La recuperación es influenciada por la ley de cobre total en el mineral, pues a mayor ley, mayor es la recuperación que se obtiene, lo cual se manifiesta explícitamente por medio de la Fig. 2.17, indicando igualmente la importancia e influencia del tiempo de riego. Adicionalmente, la razón CuS/CuT (cobre soluble/cobre total) influye de manera inversa en el cobre insoluble y de manera directa con el cobre soluble. (Backit, 2016)

El proceso posee una etapa de lixiviación con soluciones intermedias y tres etapas de lavado con refinado. La primera etapa de lixiviación se caracteriza por un control químico, donde los primeros días se logra recuperar más de la mitad del cobre. Las etapas posteriores de lavado se controlan mediante la difusión del cobre desde el mineral a la solución. (Backit, 2016)

Las principales ventajas que destacan en este proceso son las siguientes (Backit, 2016):

- Alta recuperación de cobre
- Uso directo de agua de mar
- Ciclos de lixiviación cortos
- No existe control bioquímico
- Configuración hidrometalúrgica convencional de Lixiviación (LX) – Extracción por solventes (SX) – Electrowinning (EW)
- Aplicable a mezclas de minerales

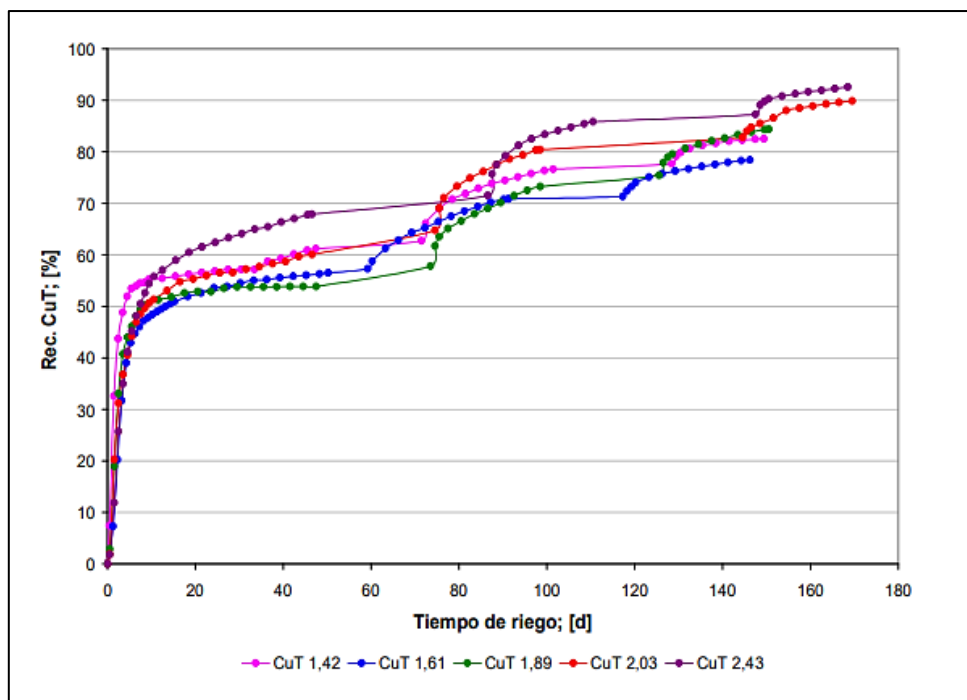


FIGURA 2.17. RECUPERACIÓN DE CuT Y TIEMPO DE RIEGO EN EL PROCESO CUPROCLOR A PARTIR DE LA LEY INICIAL DE COBRE.
FUENTE: BACKIT, 2016.

2.5.3. Patente BHP Billiton 2006 – 2027: Chloride Heap Leaching

La presente patente hace referencia a la aplicación de un método hidrometalúrgico para recuperar cobre a partir de minerales sulfurados de cobre, tales como bornita, calcosina, calcopirita, covelina y enargita (Muller, 2006).

Se aplica en pilas de lixiviación con minerales sulfurados de cobre tratados con cloruro ácido o solución mixta de cloruro/sulfato en presencia de oxígeno disuelto (superior a una concentración de 1 ppm), manteniendo el potencial de la superficie mineral por debajo de los 600 mV (vs SHE) para impulsar la disolución del sulfuro y la recuperación de cobre (Muller, 2006), representado mediante la Fig. 2.18.

Para el caso particular de la calcopirita, es relevante mantener el intervalo de potencial de 550 a 600 mV (vs SHE) para una mejor lixiviación, aunque el valor dependerá de la concentración de cloruro (Muller, 2006).

Es posible aplicar el método a temperatura ambiente o superior, obteniendo mejores resultados elevando la temperatura (Muller, 2006).

El pH debe ser menor a 3 y, preferiblemente, mantenerlo entre 1 y 2, siendo controlado con ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido nítrico (Muller, 2006).

La concentración de cloruro es posible de encontrar en niveles de 5 a 100 [g/L] añadidos a través de HCl o cualquier otra sal de cloruro que incluya NaCl, MgCl₂, agua salada de salares, agua de mar o agua de procesos con cloruro (Muller, 2006).

Se observa en este proceso una mejora en la cinética de lixiviación, la cual permanece notablemente lineal en las condiciones definidas de manera previa (Muller, 2006).

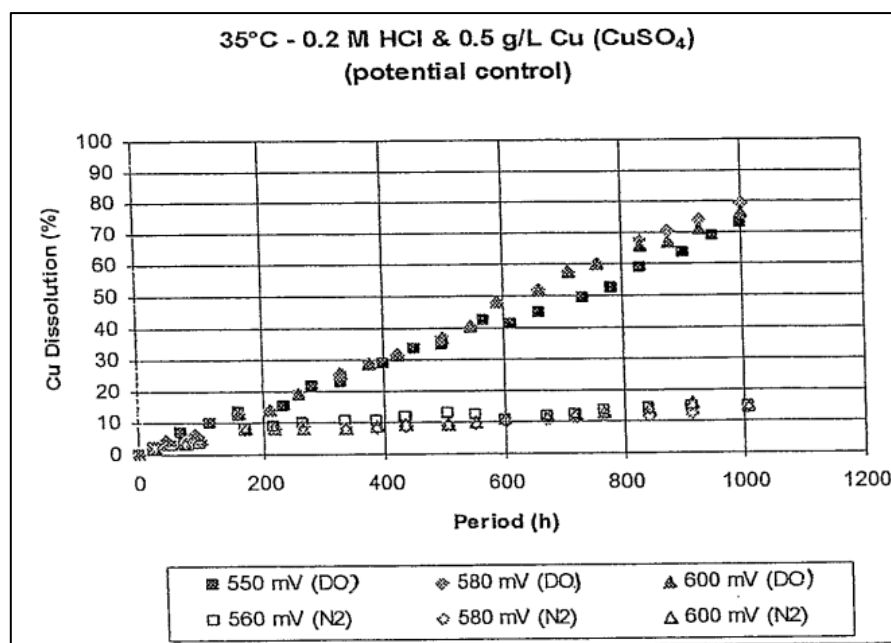


FIGURA 2.18. EL EFECTO DEL OXÍGENO DISUELTTO EN LA VELOCIDAD DE DISOLUCIÓN DE LA CALCOPIRITA EN CONDICIONES DE POTENCIAL ÓPTIMAS CONTROLADAS.
FUENTE: MULLER, 2006.

2.5.4. Patente Antofagasta Minerals, Michilla 2004: Non – biochemical method to heap leach copper concentrates

El proceso consiste en la aglomeración de concentrado de mineral con grava para lixiviar sobre un lecho no inundado o pila de lixiviación que es regada con una solución que contiene iones de Cl, Cu y Fe. Los concentrados son adheridos fuertemente a ripios, material estéril, mineral descartado o gravas en un tambor aglomerador haciendo uso de un reactivo aglutinante; correspondiente a

sulfato de calcio (CaSO_4); el que se obtiene de manera directa de la mezcla de ácido sulfúrico (H_2SO_4) con cloruro de calcio (CaCl_2).

Se forma una mezcla heterogénea con las cualidades físicas para poder ser acopiada en una pila de lixiviación típica, donde una vez formada la pila esta es regada con una solución de cloruro concentrado, Fe^{+3} , Cu^{+2} y otros iones, así como una cierta cantidad de sulfato residual del ácido agregado. Luego de que la solución sale de la pila, cargada con cobre, este cobre se extrae siguiendo el proceso hidrometalúrgico tradicional de extracción por solventes (SX), donde la solución residual con baja cantidad de cobre es recirculada para continuar lixiviando más especies sulfuradas de cobre, además, se incorpora una o más etapas de lavado para evitar la transferencia de iones cloruro. El cobre extraído mediante extracción por solventes procede a la etapa de electroobtención con la finalidad de obtener cátodos de alta pureza. Este proceso es posible de aplicar a diversos materiales con características físicas similares a los concentrados como precipitados o relaves que contengan cobre.

Las operaciones son trabajadas bajo determinadas condiciones, donde es posible mencionar un proceso donde el concentrado es aglomerado con 15 [kg/ton] de cloruro de calcio (CaCl_2), en una solución acuosa con 150 [g/L] de cloruro (Cl^-), 30 [kg/ton] de ácido y agua de mar. Posteriormente, es lixiviado en columnas con una tasa de riego de 20 [L/h/m²], con una solución de Cu a 4,7 [g/L], Fe a 11,8 [g/L], Fe^+ a 8,3 [g/L], ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 7,3 [g/L] y Cl^- a 95 [g/L], exhibiendo la recuperación obtenida por medio de la Fig. 2.19.

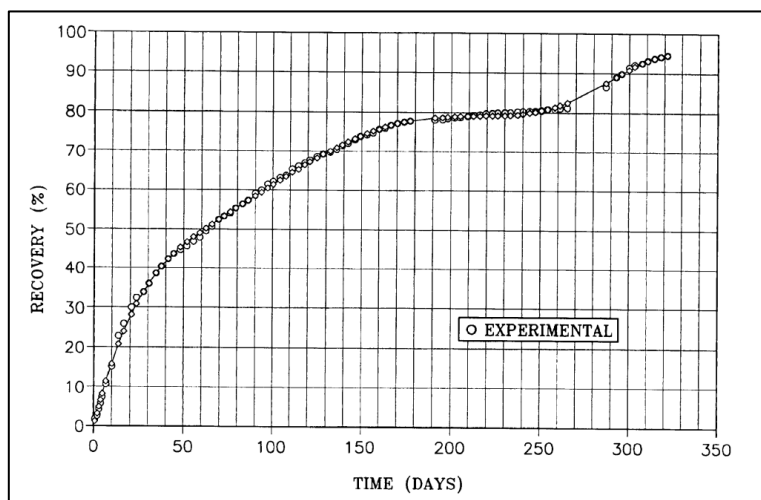


FIGURA 2.19. CURVA DE RECUPERACIÓN FINAL PARA UN CONCENTRADO AGLOMERADO MEDIANTE NON-BIOCHEMICAL METHOD TO HEAP LEACH.
FUENTE: RAULD ET. AL, 2005.

2.6. Comparación entre un proceso hidrometalúrgico v/s un proceso de concentración – fundición

Un proceso de Hidrometalurgia se diferencia de un proceso de concentración no solo en sus operaciones y etapas, como ya fue revisado previamente en el punto 2.1, sino que es relevante considerar la diferencia que ocurre en cuanto al consumo hídrico, ya que este factor es de suma preponderancia en la industria minera, además de otras consideraciones de importancia.

2.6.1. Procesamiento de minerales sulfurados de cobre

Dependiendo de la mineralogía y de las características químicas particulares de los minerales de cobre, se selecciona la tecnología que se utilizará para extraer el metal. Las más comunes son concentración por flotación, normalmente asociada al tratamiento de sulfuros de cobre, y por otro lado se tiene la hidrometalurgia, que se selecciona para tratar los óxidos y minerales mixtos (mezcla de minerales óxidos-sulfuros, estos últimos de tipo secundarios) del metal. La ventaja principal de los procesos hidrometalúrgicos es que se caracterizan como procesos más económicos y de menor gasto energético, al poder ser implementados normalmente a temperatura y presión ambiente. (Duque, 2014). Desde el siglo XIX, el 80% de la producción mundial de cobre ha sido generada por las rutas pirometalúrgicas convencionales, y el resto se relaciona principalmente con la lixiviación en pilas de minerales de óxido de cobre (Velásquez–Yévenes *et al.*, 2018).

La flotación es un proceso selectivo que se emplea para llevar a cabo separaciones específicas de minerales complejos de sulfuros, basándose en las diferentes propiedades superficiales de cada uno de ellos. Es el método de procesamiento de minerales más eficaz y con mayores aplicaciones de todos los existentes, aunque en muchos aspectos, es el más complejo de ellos.

La recuperación de cobre desde un mineral sulfurado primario por la vía hidrometalúrgica requiere de la disolución de las especies sulfuradas de cobre contenidas en el mineral. Generalmente esta disolución es demasiado lenta como para ser de interés comercial, y allí está uno de los desafíos de los últimos estudios realizados. Lo anterior, sumado a la necesidad de tratar minerales cada vez de menor ley, ha impulsado el desarrollo de procesos alternativos de producción de cobre. Por ejemplo, en el caso de la lixiviación de concentrados, han surgido un amplio rango de procesos químicos y biológicos para la recuperación de cobre y una creciente lista de procesos

hidrometalúrgicos, varios de los cuales se han estudiado a escala industrial y están dirigidos al tratamiento de concentrados de sulfuros primarios. (Duque, 2014)

2.6.2. Caracterización de costos según tipo de procesamiento

Parte de la caracterización de los costos busca diferenciar entre aquellas operaciones que realizan un procesamiento distinto en función del tipo de mineral, ya sea si se trata de minerales oxidados que se procesan por una lixiviación o sulfurados por vía concentración. La Fig. 2.20 expone los costos unitario totales descritos, diferenciando también las operaciones que mantienen una producción de ambos tipos de minerales (Cochilco, 2015):

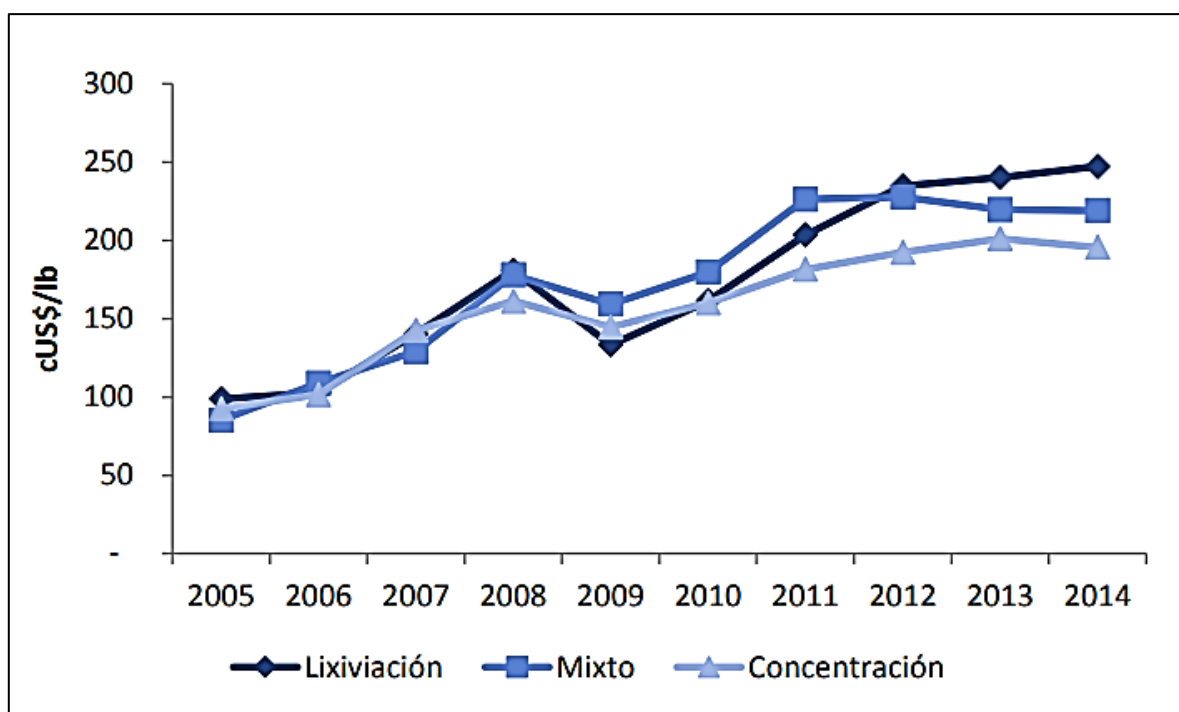


FIGURA 2.20. EVOLUCIÓN DE LOS COSTOS PROMEDIOS SEGÚN TIPO DE PROCESAMIENTO DE MINERAL EN CHILE PARA EL PERÍODO 2005-2014.
FUENTE: COCHILCO, 2015.

La Figura 2.19 muestra que no existían amplias variaciones entre las distintas operaciones hasta el año 2010, en el cual se aprecia que comienzan a diferenciarse. Entre las compañías de mayores costos se encuentran aquellas de lixiviación, lo cual puede ser contra intuitivo considerando que se esperaría un menor costo del proceso hidrometalúrgico en comparación al de concentración;

basándose en los niveles de consumo de agua revisados, donde la Hidrometalurgia posee un menor consumo y con ello se esperan menos costos asociados; sin embargo, otros factores estructurales toman un mayor peso en las operaciones de lixiviación, que en general se trata de yacimientos más antiguos, con los mayores costos asociados a esa extracción y minerales que requieren un mayor consumo de ácido. La Fig. 2.21 muestra el porcentaje de participación de cada elemento de gasto dentro del costo de los 3 tipos de operaciones, siendo significativas las diferencias asociadas en lo que respecta a la participación del ácido sulfúrico y transporte marítimo de concentrados (Cochilco, 2015):

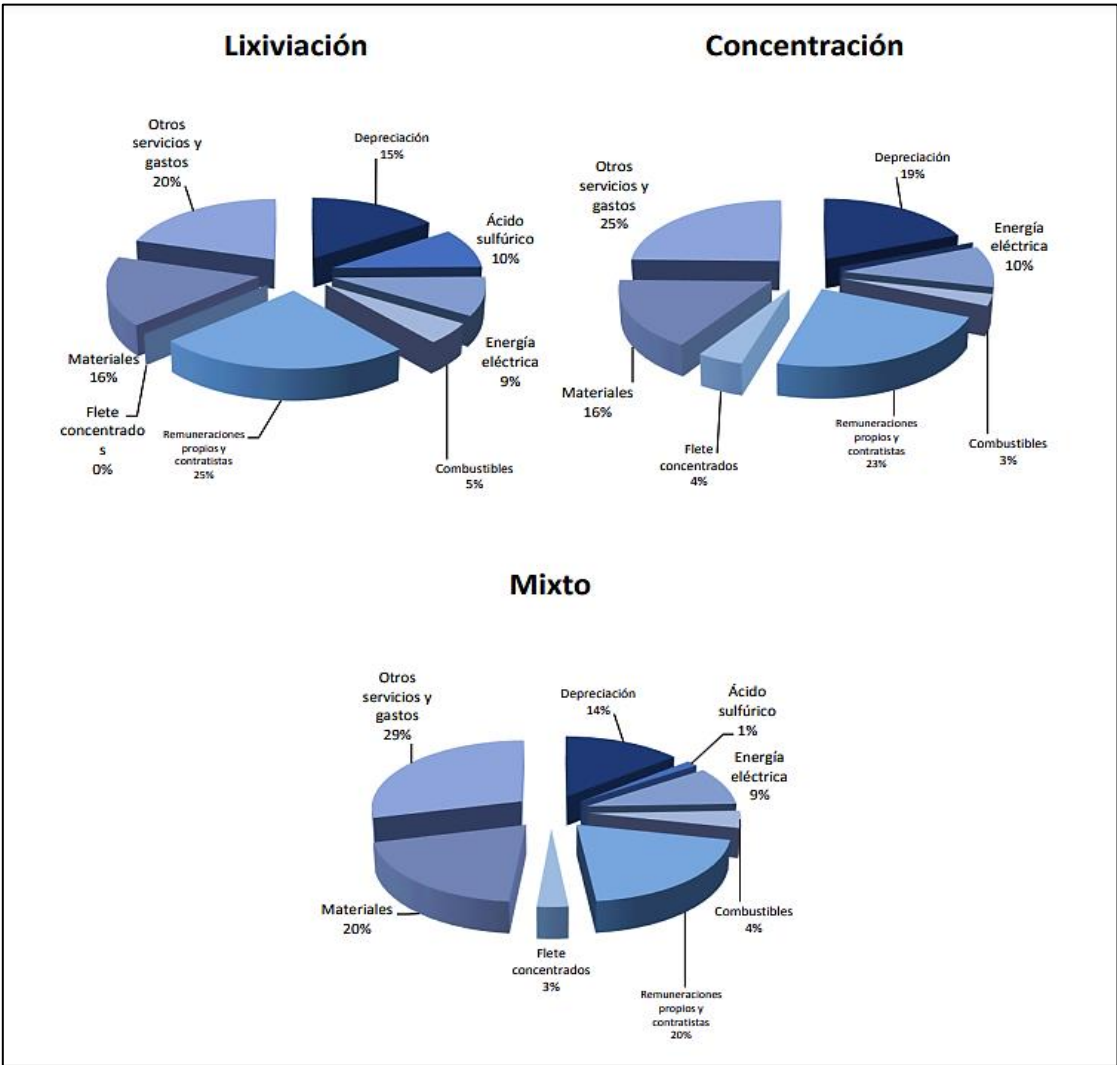


FIGURA 2.21. PARTICIPACIÓN POR ELEMENTO DE GASTO EN EL COSTO OPERACIONAL DE LAS OPERACIONES DE PROCESAMIENTO DE ÓXIDOS (IZQUIERDA), SULFUROS (DERECHA) Y MIXTAS (INFERIOR) EN EL PERÍODO 2005 - 2014. FUENTE: COCHILCO, 2015.

2.6.3. Consumo de agua por proceso minero

Según datos obtenidos por Cochilco en el año 2020, el mayor consumo de agua continental presente en la minería del cobre se presenta en la etapa de concentración, considerando que los datos demuestran un descenso en la última década, sin embargo, existe una diferencia de 5.726 [lts/seg] en el consumo de este recurso respecto a la vía hidrometalúrgica. A continuación, la Tabla 2.1 expone los datos distribuidos desde el año 2011 a 2020.

TABLA 2.1. CONSUMO DE AGUA CONTINENTAL EN LA MINERÍA DEL COBRE POR PROCESO.
FUENTE: ADAPTADO DE COCHILCO, 2020.

	Unidades	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Concentración	[lts/seg]	8.856	9.190	9.079	8.947	9.201	9.708	8.902	8.085	7.995	7.100
Hidrometalurgia	[lts/seg]	1.778	1.384	1.751	1.705	2.008	1.930	1.845	1.729	1.693	1.374
Mina	[lts/seg]	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	675	637	481
Fundición y Refinería	[lts/seg]	ND	ND	566	551	523	640	539	518	426	418
Otros	[lts/seg]	1.930	1.804	1.324	1.748	1.339	1.337	1.978	2.082	1.396	2.304
Cesión o venta a terceros	[lts/seg]	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	269	304	413
TOTAL PAÍS	[lts/seg]	12.564	12.379	12.719	12.951	13.072	13.614	13.264	13.358	12.451	12.089

Por otra parte, la Tabla 2.2 identifica la distribución del consumo de agua fresca, donde la concentración nuevamente alcanza valores elevados, rondando un 60% del consumo que se produce en la industria minera, debiendo mencionar que esta cifra ha logrado decrecer en aproximadamente 12% hasta el año 2020.

TABLA 2.2. DISTRIBUCIÓN PORCENTUAL DEL CONSUMO DE AGUA FRESCA EN LA MINERÍA DEL COBRE.
FUENTE: ADAPTADO DE COCHILCO, 2020.

	Unidades	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Concentración	%	70,5	74,2	71,4	69,1	70,4	71,3	67,1	60,5	64,2	58,7
Hidrometalurgia	%	14,1	11,2	13,8	13,2	15,4	14,2	13,9	12,9	13,6	11,4
Mina	%								5,1	5,1	4,0
Fundición y Refinería	%			4,4	4,3	4,0	4,7	4,1	3,9	3,4	3,5
Otros	%	15,4	14,6	10,4	13,5	10,2	9,8	14,9	15,6	11,2	19,1
Cesión o venta a terceros	%								2,0	2,4	3,4
TOTAL NACIONAL	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tal como se aprecia en el análisis de la información, se identifican y agrupan 5 distintas áreas de consumo de agua de la industria minera del cobre en base al procesamiento de minerales y otras áreas, las cuales se describen como: área mina, área planta concentradora, área planta hidrometalúrgica, fundición y refinería, cesión o venta a terceros, otros/servicios (Cochilco, 2020).

Durante el 2019, se utilizaron 12,45 [m³/seg] de aguas continentales en la minería del cobre (Cochilco, 2020), los cuales pueden ser agrupados según su uso de acuerdo a los procesos mineros a los que son destinados estas aguas, según se presenta a continuación, en la Fig. 2.22.

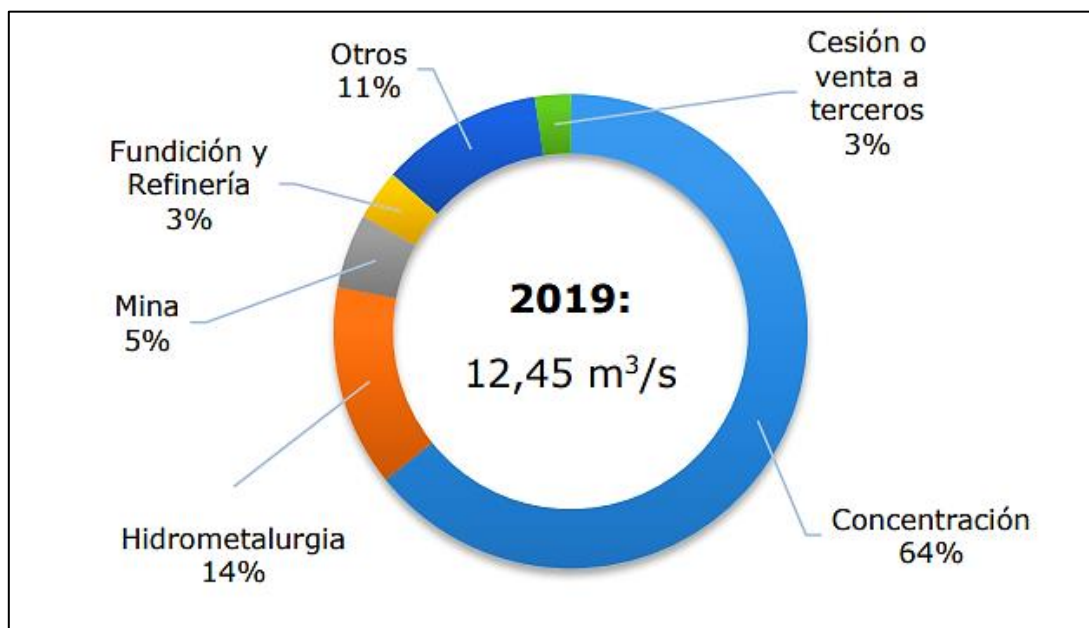


FIGURA 2.22. DISTRIBUCIÓN PORCENTUAL DE LAS AGUAS SEGÚN PROCESO MINERO 2019.
FUENTE: COCHILCO, 2020.

El principal consumo de agua en la minería del cobre fue en el proceso de concentración de minerales sulfurados para la obtención de concentrados, el cual representa el 64% del total de aguas continentales utilizadas en la minería del cobre. En segundo lugar se encuentra el consumo asociado al proceso de Hidrometalurgia para la obtención de cátodos a partir de minerales oxidados, alcanzando un 14% del total de aguas continentales.

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos químicos, equipos y materiales

3.1.1. Reactivos

Los reactivos utilizados en las diversas pruebas experimentales son manipulados de manera directa, sin requerir una purificación previa o un tratamiento especial. A continuación, se detalla cada uno de ellos, mencionando sus respectivas características.

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4): Empleado para las pruebas en las columnas de lixiviación, el que se caracteriza por ser de marca WINKLER grado P.A. Como características técnicas destaca una pureza de 95-97%, una densidad de 1,84 [kg/lt] y peso molecular correspondiente a 98,08 [gr/mol].
- Sulfato de cobre (II) pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$): Este reactivo fue utilizado para obtener una concentración inicial de cobre en la solución lixivante, el cual pertenece a la marca WINKLER grado P.A. Posee un peso molecular informado de 249,68 [gr/mol].
- Cloruro de sodio (NaCl): Para obtener una concentración deseada de cloruro (Cl^-) en las diversas soluciones lixiviantes y formar salmueras en distintas concentraciones se implementó NaCl de la marca WINKLER grado P.A., el que cuenta con un peso molecular informado de 58,44 [gr/mol].
- Agua de mar: Este elemento en su estado natural es parte fundamental de la solución lixivante, aportando una determinada concentración de cloruro (Cl^-). Fue recolectada en las costas de la Región del Maule, específicamente en la localidad de Iloca, siendo extraída y almacenada en un bidón de 20 litros de capacidad. A continuación, la Tabla 3.1. menciona la composición teórica de los principales iones presentes en el agua de mar.

TABLA 3.1. IONES PRESENTES EN EL AGUA DE MAR.
FUENTE: RETAMAL, 2020.

Especies iónicas [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$]									
Na^+	Mg^{+2}	Ca^{+2}	K^+	B^{+3}	Cu^{+2}	NO_3^-	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{-2}
9.480	1.190	386	374	4,6	0,07	2,05	18.765	142	2.771

3.1.2. Equipos

Los equipos utilizados para las pruebas realizadas comprenden desde la etapa inicial que consiste en masar el material hasta la lixiviación como tal, presentados en el siguiente listado.

– **Balanza analítica Boeco modelo BXX 22**

Esta ha sido empleada para masar los diversos reactivos que son necesarios para la realización de las pruebas en las columnas de lixiviación, la cual se caracteriza por poseer una precisión aproximada de $\pm 0,07$ y una capacidad máxima de 220 gramos, ilustrándose mediante la Fig. 3.1.

Por otra parte, cuenta con un sistema de calibración automático. Entre las especificaciones técnicas que posee se mencionan las siguientes:

- Carga máxima: 82/220 g
- Carga mínima: 0,001 g
- Legibilidad: 0,00001/0,0001 g
- Rango de tara: -220 g
- Tamaño del platillo: 80 mm de diámetro

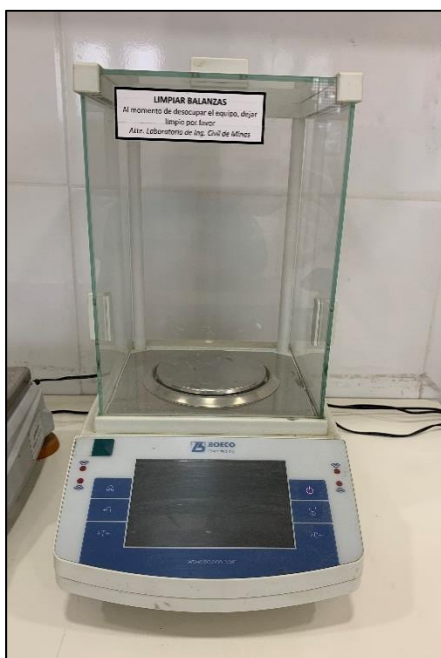


FIGURA 3.1. BALANZA ANALÍTICA.

– **Balanza electrónica Toms modelo STC60001**

Este tipo de balanza fue utilizada para masar la cantidad de material retenido en los tamices luego de efectuar los análisis granulométricos, contando con una capacidad máxima de 6 kg (Fig. 3.2).



FIGURA 3.2. BALANZA ELECTRÓNICA.

– **Báscula electrónica Jadever modelo JWI-3000**

Se implementó para masar grandes cantidades de material, específicamente aquel que inicialmente debió ser preparado mecánicamente mediante una caracterización. Tiene una carga máxima de 150 kg, ilustrándose por medio de la Fig. 3.3.



FIGURA 3.3. BÁSCULA ELECTRÓNICA JADEVER.

– **Serie de tamices**

Se utilizó una serie de tamices (Fig. 3.4) en la etapa inicial para determinar la granulometría del mineral y realizar el análisis correspondiente. Estos pertenecen a la marca Tyler, modelo RX-29-10, empleando 8 de ellos desde la malla $\frac{3}{4}$ a malla 100 para sulfuros y desde la malla 1 a malla 100 para óxidos.



FIGURA 3.4. SERIE DE TAMICES.

– **Bomba de vacío de membrana**

Empleada para la filtración de las partículas presentes en el agua de mar (principalmente arenas), dejándola libre de componentes para posteriormente ser empleada en las soluciones. Pertenece a la marca STAlab, modelo BOECO R-300 (Fig. 3.5), con una capacidad máxima de vacío de 650 mm Hg al nivel del mar, velocidad de rotación de 1.400 rpm y un caudal máximo de 17 a 20 [lts/min].



FIGURA 3.5. BOMBA DE VACÍO DE MEMBRANA (FILTRACIÓN DE PARTÍCULAS).

– **Bomba de dosificación magnética CONCEPT plus CNPb**

Se utilizaron cuatro de estos equipos; de manera inicial con el mineral sulfurado y posteriormente con óxidos; con la finalidad de regar las diversas columnas de lixiviación empleando las soluciones preparadas, tal como se presenta en la Fig. 3.6, donde la sección de succión permite captar la solución para luego distribuirla en la columna respectiva. Posee una corriente de cortocircuito de $0,5 \pm 0,05$ mA y un tiempo de reacción de la entrada de nivel de 2 segundos.

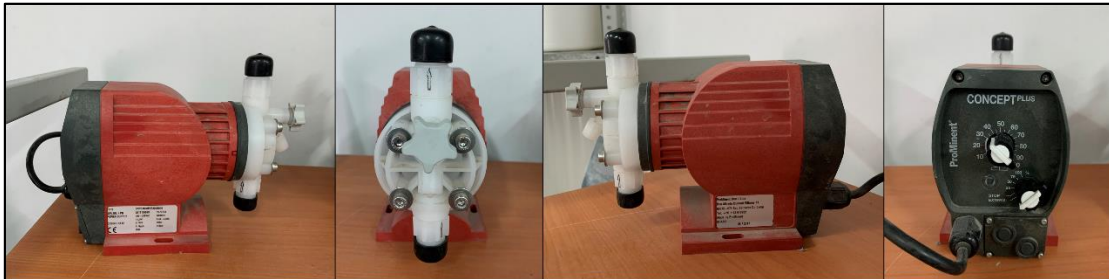


FIGURA 3.6. BOMBA DE DOSIFICACIÓN MAGNÉTICA.

– **pH-metro y medidor de potencial óxido – reducción (ORP)**

Este equipo pertenece a la marca STALab, modelo PL-700AL, presente en la Fig. 3.7, contando con un rango de pH de -2,00 a 16,00 y una precisión de 0,01; el cual previo a cada uso debe ser calibrado con solución buffer a pH 4,00. En conjunto con este parámetro, es posible realizar mediciones de potencial de oxidación y reducción (ORP), conductividad, total de sólidos disueltos (TDS), cantidad salina y temperatura, empleando en esta instancia ORP para establecer el potencial redox, el que presenta tres rangos: -1.999 a 200 mV; -199,9 a 499,9 mV; 500 a 2.000 mV.

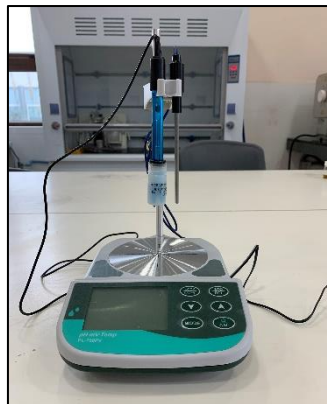


FIGURA 3.7. PH-METRO Y MEDIDOR DE POTENCIAL ÓXIDO – REDUCCIÓN (ORP)

3.1.3. Materiales

– Muestra de mineral

El mineral utilizado en las pruebas de lixiviación correspondió a mineral sulfurado y oxidado de cobre, donde este se obtuvo por medio de la Escuela de Ingeniería Civil de Minas para ser utilizado en pruebas de laboratorio.

Una vez que se dispone del material pertinente se realizó la primera etapa para sulfuros que corresponde a clasificación, producto de que el mineral disponible se encontraba con una granulometría de $\frac{3}{4}$ " e inferior, debiendo establecer en específico aquel que se encuentra en valores de $\frac{1}{2}$ " y $\frac{1}{4}$ "; esto se efectuó con el objetivo de obtener la granulometría deseada para llevar a cabo las pruebas de lixiviación. Respecto a los óxidos se debió implementar una etapa previa a la clasificación que consiste en la conminución, específicamente la trituración para reducir el tamaño del mineral y conseguir la granulometría mencionada para los sulfuros, ya que de manera previa se contaba con rocas de gran dimensión, apreciable mediante la Fig. 3.8.



FIGURA 3.8. GRANULOMETRÍA INICIAL DEL MINERAL DE ÓXIDOS.

Luego de finalizado este proceso se extrajo el mineral de sulfuros y óxidos y este fue llevado a una serie de tamices con la finalidad de conocer la granulometría del mineral con que se pretendía trabajar, almacenando la cantidad de material que cumple con el requisito estipulado, logrando contar con 19,07 kg de sulfuros y con 9,34 kg de óxidos, con lo cual es factible realizar una curva

granulométrica. Posteriormente, se debió realizar un roleo y cuarteo de la totalidad de la muestra, esto para obtener una muestra representativa que permita realizar un análisis químico mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX), lo cual condujo a cuantificar la cantidad de elementos y minerales presentes obteniendo los valores indicados en la Tabla 3.2 y Tabla 3.3. para sulfuros y óxidos, respectivamente.

TABLA 3.2. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MATERIAL DE SULFUROS DE COBRE.

Elemento	Concentración [%]
Zn	0,3556
Cu	0,4235
K	1,7796
Al	4,5245
S	5,4057
Fe	16,3372
Si	27,6059
TOTAL	56,4319

TABLA 3.3. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MATERIAL DE ÓXIDOS DE COBRE.

Elemento	Concentración [%]
K	1,8356
S	1,9581
Ca	2,4379
Cu	4,5614
Al	5,3691
Fe	11,5121
Si	20,3362
TOTAL	48,0104

Para establecer la caracterización mineralógica de la muestras se implementó la Difracción de Rayos X (DRX), lo cual conllevó a determinar la composición de las rocas, donde los resultados representados por medio de la Tabla 3.4 y Fig. 3.9 permitieron afirmar que la muestra de sulfuros estaba compuesta por calcopirita como mineral central para extraer el cobre, mientras que la muestra de óxidos contenía calcopirita y cuprita u óxido de cobre; ilustrado por medio de la Tabla 3.5 y Fig. 3.10; lo cual permitió definir al mineral no solamente como óxido, sino que este correspondería a un material de carácter mixto, ya que se encuentra la presencia de un sulfuro (CuFeS_2) y óxidos de cobre (Cu_2O) y hierro (Fe_3O_4), sin embargo, para establecer un nombre representativo a esta muestra es que se utiliza únicamente el apodo de óxidos.

TABLA 3.4. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DEL MATERIAL DE SULFUROS DE COBRE.

Fase mineral	Fórmula molecular	Porcentaje [%]
Calcopirita	CuFeS_2	3
Cuarzo	SiO_2	47
Muscovita	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$	26
Mica	$\text{Mg}_9\text{FeAl}_3\text{Si}_6\text{O}_{36}$	22
Pirita	FeS_2	1

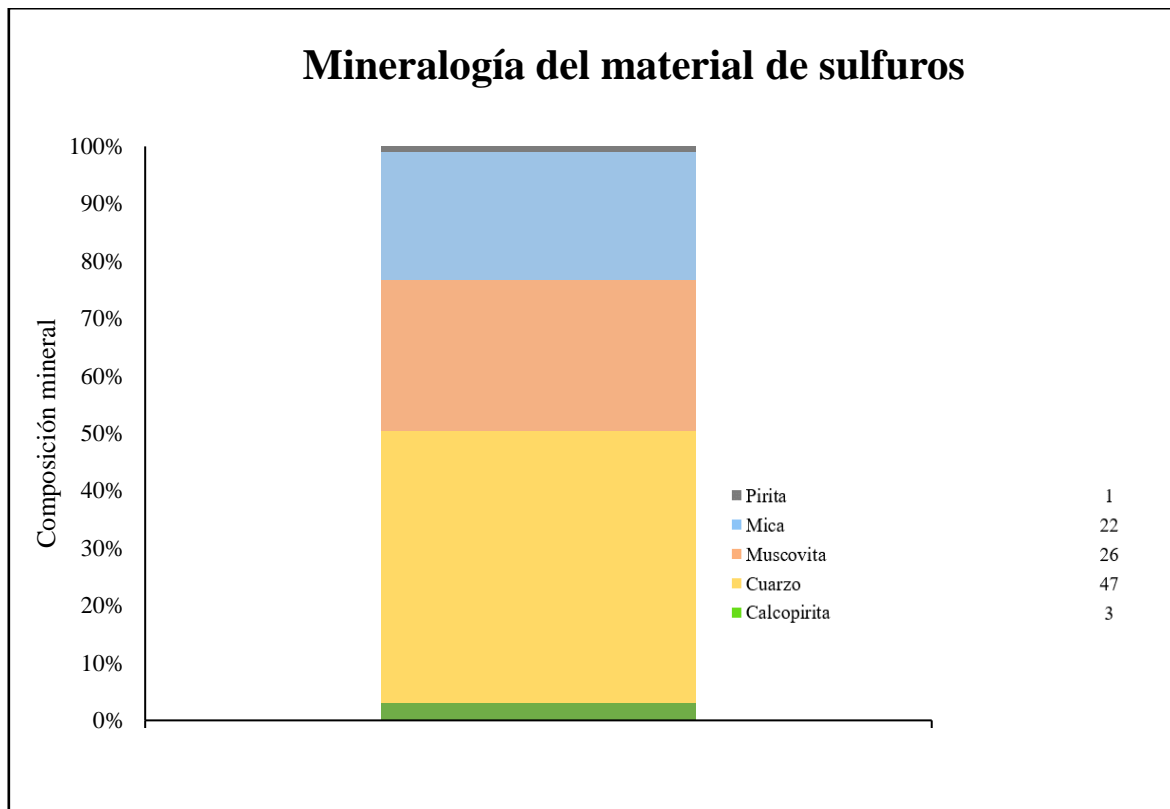


FIGURA 3.9. DISTRIBUCIÓN DE MINERALES EN MUESTRA DE SULFUROS A PARTIR DE ANÁLISIS DRX.

TABLA 3.5. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DEL MATERIAL DE ÓXIDOS DE COBRE.

Fase mineral	Fórmula molecular	Porcentaje [%]
Calcopirita	CuFeS_2	8,02
Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	6,44
Cuarzo	SiO_2	67,01
Montmorillonita	$(\text{Al, Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2,31
Zeolita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$	5,24
Magnetita (Óxido de hierro)	Fe_3O_4	5,11
Cuprita (Óxido de cobre)	Cu_2O	5,87

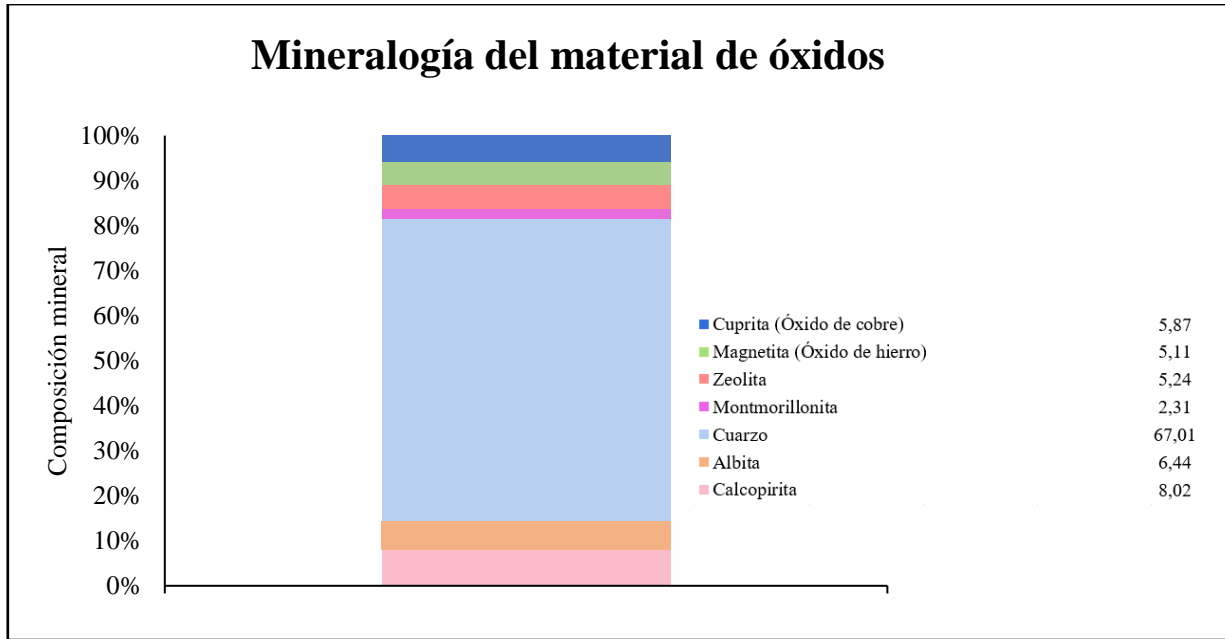


FIGURA 3.10. DISTRIBUCIÓN DE MINERALES EN MUESTRA DE ÓXIDOS A PARTIR DE ANÁLISIS DRX.

– Columnas de lixiviación

Las columnas poseen un diámetro de 4,5 cm y una altura de 48 cm, siendo fabricadas mediante material de acrílico. En la sección inferior poseen una boquilla para descargar el concentrado de cobre (PLS), siendo recubierta con una lanilla en la parte superior e inferior para que la solución lixiviante sea transportada de forma homogénea a través del mineral. Por consiguiente, la Fig. 3.11 expone la disposición que poseen las columnas para que las pruebas a realizar se logren eficientemente y de manera exitosa.



FIGURA 3.11. DISPOSICIÓN DE COLUMNAS DE LIXIVIACIÓN.

3.2. Procedimiento experimental

3.2.1. Clasificación de tamaño del mineral

3.2.1.1. Mineral de sulfuros

El mineral sulfurado de cobre se recibió con un tamaño de $\frac{3}{4}$ " (Fig. 3.12), razón por la cual no se requirió implementar una reducción de tamaño mediante un proceso de conminución, pues solo se debió utilizar una clasificación por medio de una serie de 8 tamices, en donde fue posible obtener la granulometría de $\frac{1}{2}$ " y $\frac{1}{4}$ "; presente en la Fig. 3.13; producto de que este tamaño de partícula facilitará posteriormente el contacto del ácido con el mineral y obtener un mayor concentración de PLS.



FIGURA 3.12. MINERAL DE SULFURO DE COBRE CON GRANULOMETRÍA DE $\frac{3}{4}$ ".



FIGURA 3.13. CLASIFICACIÓN DEL MINERAL SULFURADO EN LA SERIE DE TAMICES.

Posterior a la clasificación, de la cual se obtuvieron 19,07 kg, se realizó roleo y cuarteo del mineral; exhibiéndose mediante la Fig. 3.14; con el fin de reunir cuatro muestras representativas de 1,91 kg, es decir, en total fue requerida una masa de 7,64 kg para ubicar en las respectivas columnas de lixiviación. Este valor se definió en base a dos parámetros, que correspondieron al volumen de cada columna (donde solo debe ser considerado un 90% de su capacidad) y la densidad aparente del mineral, cuyas cifras se identificaron como $687,06 \text{ cm}^3$ y $2,78 \text{ [g/cm}^3\text{]}$, respectivamente.

Una vez realizada esta etapa se procedió a extraer mediante la misma técnica de roleo y cuarteo una muestra representativa de 1,61 kg para así realizar un análisis granulométrico e identificar si el tamaño de partícula que se obtuvo fue el adecuado para efectuar las pruebas de lixiviación, donde dicho análisis es presentado por medio de la Fig. 3.15 para el caso de los sulfuros de cobre.



FIGURA 3.14. MUESTRA REPRESENTATIVA MEDIANTE LA TÉCNICA DE ROLEO Y CUARTEO.

La curva granulométrica indicó que el P_{80} del mineral trabajado corresponde a $12.875 \mu\text{m}$, lo cual se definió como un tamaño adecuado para proceder a efectuar las pruebas en las columnas de lixiviación, contando con un 1% de finos (menor a la malla 100) y concentrándose el material en las mallas de $\frac{1}{2}$ " y $\frac{1}{4}$ ", especialmente en esta última, acorde con lo que se presenta en la curva de distribución granulométrica.

El mineral requerido fue dispuesto en bolsas rotuladas y selladas para posteriormente dar inicio a las pruebas de lixiviación, las que deben seguir un proceso por etapas, tal como será descrito en los siguientes apartados.

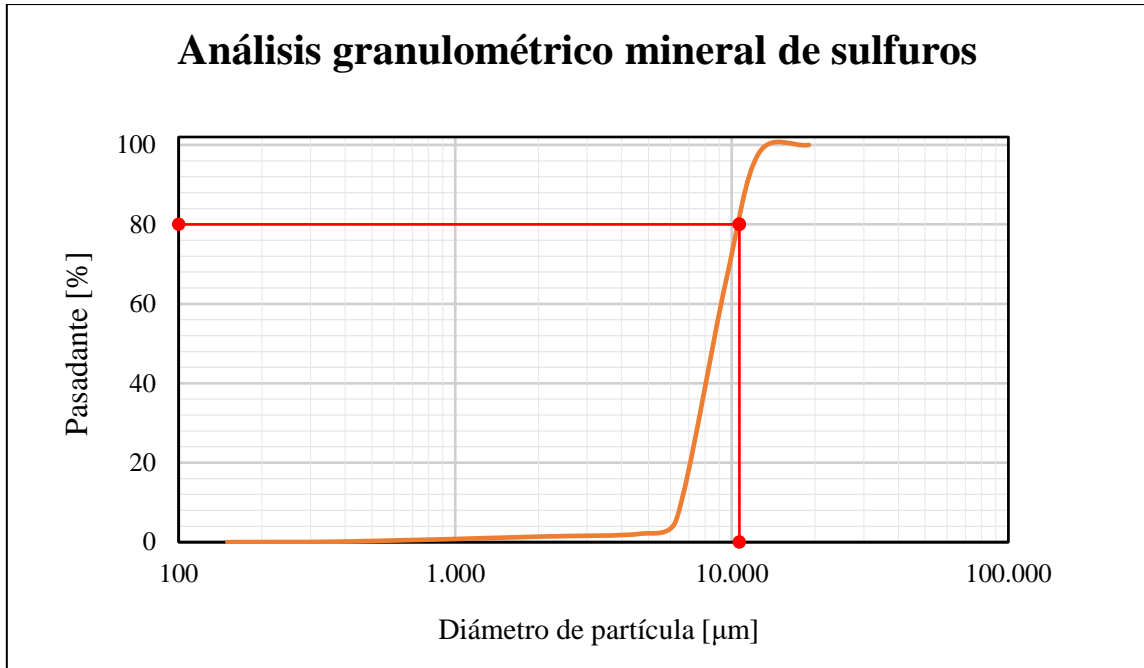


FIGURA 3.15. CURVA DE DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA DEL MINERAL SULFURADO.

3.2.1.2. Mineral de óxidos

Este material debió ser reducido mediante trituración para obtener la granulometría deseada y así trabajar posteriormente, considerando que su tamaño inicial no permitía introducirlo directamente al equipo de conminución (Fig. 3.16), por lo que se requirió implementar un martillo con el fin de generar una reducción de manera previa, obteniendo en definitiva 9,34 kg de mineral oxidado.



FIGURA 3.16. TAMAÑO INICIAL DEL MINERAL OXIDADO.

Una vez que se dispone de una granulometría de malla $\frac{1}{2}$ " y $\frac{1}{4}$ " se efectuó un roleo y cuarteo del mineral con el objetivo de reunir cuatro muestras representativas de 1,80 kg para ser dispuesto en las columnas de lixiviación, considerando un total de 7,2 kg de óxidos, esto definido en base a los parámetros de volumen de la columna y densidad del mineral, correspondiendo a $687,06 \text{ cm}^3$ y $2,63 \text{ [g/cm}^3]$, respectivamente. Posterior a esta caracterización granulométrica se realizó un roleo y cuarteo, pero esta vez para efectuar un análisis granulométrico del mineral, obteniendo 2,206 kg que son clasificados en una serie de 8 tamices, desde la malla 1 a 100, tal como se dispone en la Fig. 3.17 y Fig. 3.18.



FIGURA 3.17. MINERAL DE ÓXIDOS DE COBRE CON GRANULOMETRÍA DE $\frac{3}{4}$ " E INFERIOR.



FIGURA 3.18. CLASIFICACIÓN DEL MINERAL OXIDADO EN LA SERIE DE TAMICES.

Los resultados de la curva granulométrica; apreciable en la Fig. 3.19; indican un P_{80} de 12.618 μm , lo cual se definió como una tamaño propicio para proceder a realizar las pruebas de lixiviación, por lo que el material ha sido dispuesto en bolsas rotuladas que permitan almacenarlo para ser utilizado de manera posterior.

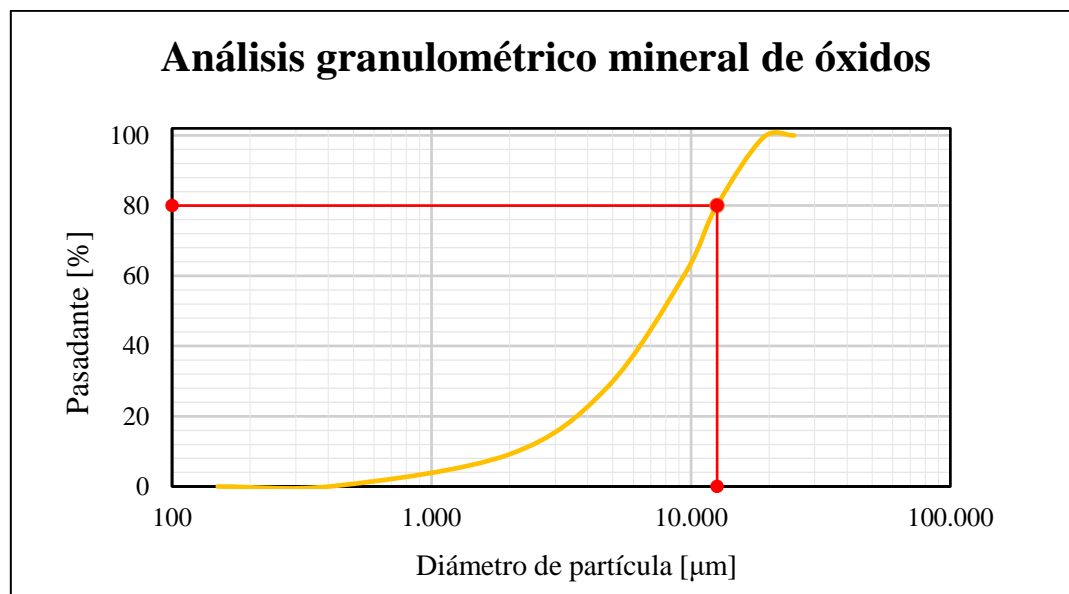


FIGURA 3.19. CURVA DE DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA DEL MINERAL OXIDADO.

3.2.2. Preparación de solución lixivante

Se debieron preparar tres soluciones lixiviantes, la primera de ellas considerada como solución base, la segunda empleando agua de mar (la cual será utilizada en la cuarta columna para duplicar las condiciones presentes en esta) y una tercera solución que también requiere de agua marina, donde en estas dos últimas se consideró añadir una determinada cantidad de cloruro a partir de cloruro de sodio (NaCl).

Para llevar a cabo esta preparación se emplearon matraces aforados de 1 L, a los cuales se les agregó agua en $\frac{1}{4}$ de su capacidad, según la solución a preparar. Cada una de estas soluciones debió ser elaborada con 0,2 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4); lo que representa un volumen de 11,10 ml; y 0,5 [g/l] de sulfato de cobre (CuSO_4), lo que significa añadir 1,96 g de este compuesto. Para la solución base (Fig. 3.20a) se utilizó agua dulce, mientras que en la segunda solución (Fig. 3.20b); que será posteriormente empleada para la segunda y cuarta columna; se añadió agua de mar y 20 [g/l] de cloruro de sodio (NaCl), lo cual implicó agregar 16,48 g de este compuesto químico,

mientras que para la tercera solución (Fig. 3.20c) se utilizó igualmente agua de mar, pero esta vez se agregaron 30 [g/l] de cloruro de sodio; es decir; 24,73 g. Para las soluciones que fueron trabajadas con agua de mar se consideró una concentración promedio de cloruro (Cl^-) de 20 [g/L].

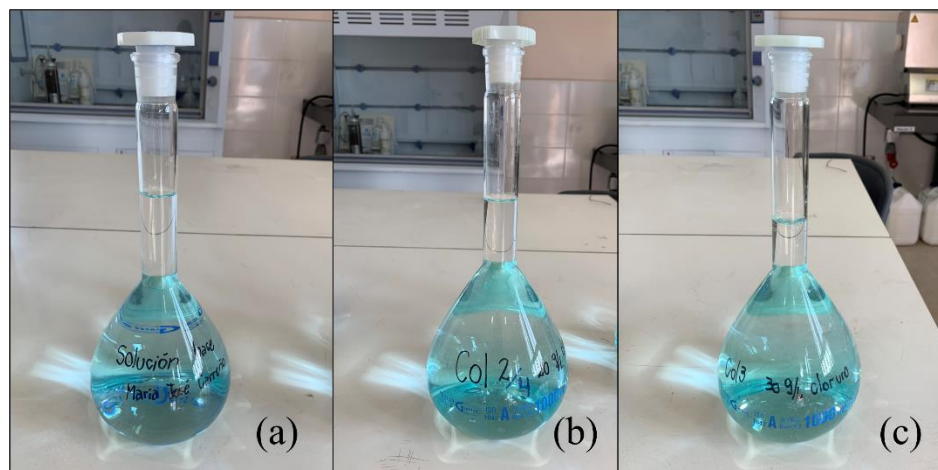


FIGURA 3.20. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES LIXIVIANTES, CLASIFICÁNDOSE EN: (A) SOLUCIÓN BASE, (B) SOLUCIÓN CON 20 [G/L] DE Cl^- , (C) SOLUCIÓN CON 30 [G/L] DE Cl^- .

Una vez añadidas las cantidades en estudio de los distintos compuestos los matraces fueron agitados hasta observar una disolución completa de todos los reactivos, luego se agregó agua potable y agua de mar según corresponda a la solución respectiva y esta acción se debió realizar hasta alcanzar el aforo del matraz. Luego de finalizar las preparaciones se procedió a sellar cada uno de los matraces y almacenarlos cuidadosamente, debiendo previamente rotularlos con las condiciones correspondientes, sin antes añadir una cantidad de 8 L a cuatro tambores que contendrán las diversas soluciones para ser dispuestas con la respectiva columna que será regada con el refino preparado, apreciándose mediante la Fig. 3.21, donde esta acción se efectúa para lixiviar los sulfuros y óxidos.



FIGURA 3.21. DISPOSICIÓN DE SOLUCIONES LIXIVIANTES EN TAMBORES.

3.2.3. Aglomeración y curado

La muestra total de 7,64 kg para sulfuros y 7,2 kg para óxidos se dispuso en 3 bandejas, donde dos de ellas contenían 1,91 kg y 1,8 kg de sulfuros y óxidos, respectivamente, mientras que la segunda bandeja rotulada fue dispuesta con 3,82 kg y 3,6 kg para los minerales mencionados, es decir, el doble del valor necesario para cubrir el 90% del volumen de una columna de lixiviación, lo cual se debió a que se requiere realizar la duplicidad de una de estas columnas, por ende, se debían repetir las condiciones para este caso.

Cada bandeja fue rotulada según las condiciones de estudio, donde estas se encontraban relacionadas a las soluciones preparadas y mencionadas en el apartado 3.2.2, siendo dispuestas en un tambor aglomerador para cada caso. En cada tambor se vertió la solución respectiva, lo cual se realiza con el objetivo de iniciar una serie de reacciones y que con ello se produzca la unión de aquellas partículas de menor granulometría con las partículas de mayor tamaño para mejorar la permeabilidad y lograr que cada zona de la columna tenga acceso a la solución lixivante, tal como fue mencionado en el apartado 2.2.1.2. Para lograr que todo el mineral fuera expuesto a la solución se generó una rotación durante un tiempo de 5 minutos en el equipo rotatorio que posee el molino de bolas a una velocidad de 26 Hz, lo cual permitió obtener un material con las condiciones que se presenta en la Fig. 3.22.



FIGURA 3.22. MINERAL AGLOMERADO DE SULFUROS QUE SERÁ DISPUESTO POSTERIORMENTE EN LAS COLUMNAS DE LIXIVIACIÓN.

Luego, se procedió a distribuir el material en las columnas respectivas, acondicionando cada una de ellas con 1,91 kg y 1,8 kg correspondiente al material a lixiviar. La primera columna fue dispuesta con el mineral que poseía la solución base, mientras que la segunda y cuarta columna contenían el mineral distribuido con la solución que contaba con agua de mar y 20 [g/l] de cloruro, para finalmente depositar en la tercera columna el material que poseía agua de mar y 30 [g/l] de cloruro, siendo dejadas en reposo por un período de 17 días.

3.2.4. Lixiviación en columnas

Las pruebas se iniciaron en las columnas de lixiviación trabajando con el mineral de sulfuro de cobre durante un período de 7 semanas, mientras que los óxidos solo requirieron 1 semana para este proceso, debiendo recordar que estas pruebas experimentales fueron realizadas con agua potable y agua de mar, variando la concentración de cloruro de sodio (NaCl) en los casos mencionados en el punto 3.2.2 y manteniendo constante la concentración de ácido sulfúrico (H₂SO₄) y sulfato de cobre (CuSO₄), siendo detallado con mayor precisión en la Tabla 3.4.

TABLA 3.6. MATRIZ EXPERIMENTAL DE PRUEBAS DE LIXIVIACIÓN EN COLUMNAS.

Muestra	Columna	Lixiviación							
		H ₂ SO ₄ [M]	Cu ⁺² [g/L]	Cl ⁻ [g/L]	Agua de mar [L]	Agua convencional [L]	Tipo refino	Tiempo de reposo [días]	Tiempo de lixiviación
Sulfuros	1	0,2	0,5			1	Artificial	17	45
	2	0,2	0,5	20	1		Artificial	17	45
	3	0,2	0,5	30	1		Artificial	17	45
	4	0,2	0,5	20	1		Artificial	17	45
Óxidos	1	0,2	0,5			1	Artificial	17	7
	2	0,2	0,5	20	1		Artificial	17	7
	3	0,2	0,5	30	1		Artificial	17	7
	4	0,2	0,5	20	1		Artificial	17	7

Esto se realiza con el fin de verificar cuáles son las condiciones que proporcionan una mayor recuperación de cobre, ya sea en el caso en que se aplica agua dulce o agua de mar, además de considerar los casos en que se añade una mayor concentración de cloruro. Adicionalmente, se considera duplicar la segunda prueba con el objetivo de comprobar si se cometen errores y ante esto existiese un cambio en la recuperación de la solución de cobre.

Por consiguiente, las pruebas experimentales se llevaron a cabo con un porcentaje de humedad de 8% (razón por la que se debieron agregar 163 mL de solución lixivante para el mineral sulfurado y 151 mL para el mineral oxidado durante la etapa de aglomeración) y una tasa de riego de 4 [l/h/m²], donde cada columna contaba con 1,91 kg de mineral acondicionada con la solución respectiva, tal como se demuestra en la Fig. 3.23a para el mineral de sulfuros, mientras que para el caso del mineral de óxidos se dispuso cada una de las columnas con 1,8 kg, exhibiéndose en la Fig. 3.23b. Se tomaron muestras dos veces a la semana de 20 ml de solución PLS durante las 7 semanas que se trabajó con sulfuros (Fig. 3.24a) y durante cada día por una semana para los óxidos (siendo igualmente de 20 ml), representándose por medio de la Fig. 3.24b, debiendo ser analizadas químicamente mediante absorción atómica para medir las concentración de cobre (Cu) presente en la solución final de cada columna (Fig. 3.18), además se debió medir pH y potencial de óxido-reducción (ORP), de manera de poseer un control de cada solución.



FIGURA 3.23. COLUMNAS DE LIXIVIACIÓN CON SOLUCIÓN DE REFINO EN (A) SULFUROS Y (B) ÓXIDOS.

Acorde como las soluciones iniciales fueron consumidas se debieron preparar nuevamente y bajo las mismas condiciones, de manera de tener constantemente una solución que regara el mineral presente en las columnas, lo cual fue posible mediante la acción de las bombas de dosificación magnética, que succionaban esta solución y la alimentaban hacia el material dispuesto de manera vertical.

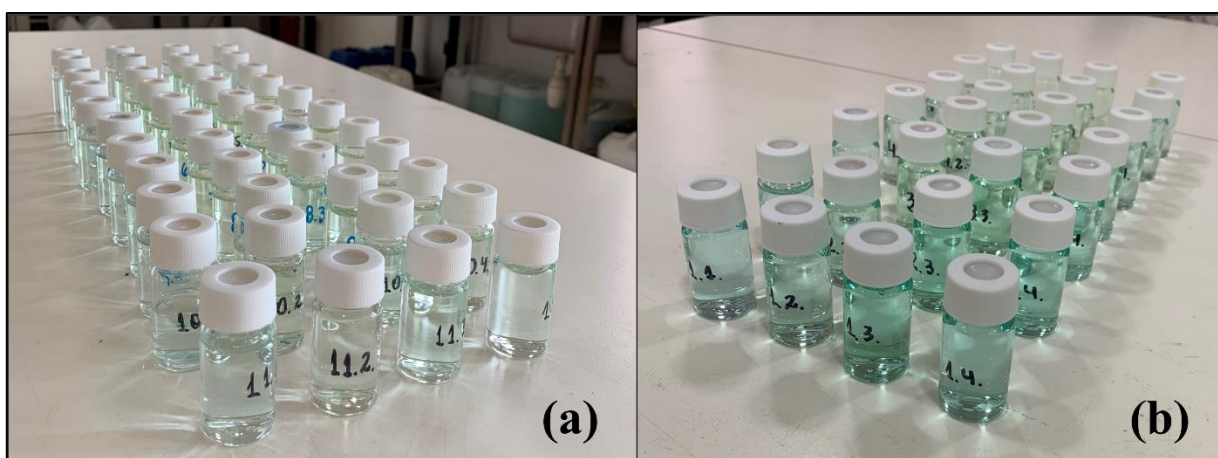


FIGURA 3.24. SOLUCIÓN DE PLS RECOLECTADA PARA (A) SULFUROS Y (B) ÓXIDOS.

CAPÍTULO 4: ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el presente capítulo se exhiben los resultados obtenidos en las diversas pruebas de lixiviación realizadas en las columnas respectivas para sulfuros y óxidos, bajo las condiciones presentadas en la Tabla 3.6, los que serán mencionados de acuerdo a las variables en estudio y su efecto en la recuperación parcial o final de cobre a través del tiempo, con el fin de responder a los objetivos de esta investigación.

De acuerdo a los resultados arrojados por la Fluorescencia de Rayos X (FRX) para el mineral de sulfuros; presentados en la Tabla 3.2; es posible apreciar que existe una mínima concentración de cobre con un 0,4235%, pero adicional a ello es relevante mencionar que la Difracción de Rayos X (DRX) indica que existe en la muestra presencia de mica y muscovita en un 22% y 26%, respectivamente, las cuales son de carácter arcilloso y afectan considerablemente en el proceso de lixiviación. La presencia de arcillas en pilas de lixiviación; que son simuladas en este estudio por medio de columnas; poseen un efecto negativo en el proceso, pues debido a su pequeño tamaño una cantidad considerable de arcillas en el material genera un exceso de partículas finas y cuando el mineral es depositado la porosidad se ve reducida, generando zonas impermeables y promoviendo la disminución de la dinámica de las soluciones. Por otra parte, las arcillas presentan una capacidad de hinchamiento que genera un mayor consumo de ácido sulfúrico, ya que este al ser disuelto en agua es incorporado a la estructura en capas de la arcilla. Ante esto, la recuperación de cobre en sulfuros se verá afectada por la existencia de micas y muscovitas, considerando que ya presenta una concentración baja. Similar caso ocurre con el mineral de óxidos, donde el resultado de DRX, presente en la Tabla 3.5, señala la presencia de albita, montmorillonita y zeolita, minerales que presentan precisamente característica arcillosas, influenciando los resultados de recuperación de cobre. Sin duda este es un factor preponderante al momento de efectuar el proceso de investigación, donde sería conveniente aplicar pruebas de lixiviación con el mineral descrito para ambos casos y, adicional a ello, realizar pruebas experimentales con un mineral de sulfuros y óxidos libre de la presencia de arcillas, logrando de esta manera obtener un proceso comparativo que permita comprobar y verificar la diferencia que existe en la recuperación de cobre para ambos casos, ya que es cierto que las arcillas involucran una problemática al momento de extraer el mineral de interés, sin embargo, para evidenciar este hecho de manera concreta se requiere de pruebas experimentales, lo cual no ha sido factible de realizar en el presente estudio, pero que debe

ser considerado en investigaciones futuras que involucren esta temática, pues de esta manera no solo existirá un conocimiento teórico sino que también será evidenciado de manera experimental.

4.1. Agua convencional v/s agua de mar con 45 días de lixiviación en sulfuros y 7 días de lixiviación en óxidos

La Fig. 4.1 indica los porcentajes de extracción de cobre a partir de mineral de sulfuros; específicamente la calcopirita (CuFeS_2); durante un período de 45 días de lixiviación y a temperatura ambiente, donde las pruebas realizadas se efectuaron empleando agua convencional y agua de mar, donde esta última adicionalmente posee 20 [g/L] de Cl^- con la finalidad de comprobar si la presencia del ion cloruro afecta en un aumento de la recuperación y disolución del cobre existente. Ambas soluciones lixiviantes preparadas contaban con una concentración de ácido sulfúrico de 0,2 M, además de la presencia de iones cúpricos de manera inicial con 0,5 [g/L]. Es posible observar que las curvas presentan una amplia brecha de diferencia respecto a la recuperación, lo cual no se debe al tipo de agua utilizada, ya que se obtienen resultados similares al momento de realizar pruebas de lixiviación en columna utilizando agua de mar como tipo de cloruro en la solución de refinado, como también al implementar salmueras de descarte o incluso agua de la llave (Velásquez & Quezada, 2018), sino que esto es producto de la concentración de cloruro añadida, pues esto conduce a un aumento en la disolución de cobre y con ello una mayor recuperación asociada, considerando que no se requieren altas concentraciones de Cl^- para obtener una buena recuperación a partir de la lixiviación efectuada (Velásquez *et al.*, 2010b). Si bien las recuperaciones no logran superar el 60%, las curvas denotan un aumento a partir de las 576 horas de lixiviación, es decir, 24 días de iniciado el ensayo, logrando alcanzar una máxima recuperación luego de transcurridas 1080 horas (45 días), alcanzando valores de un 46,28% para la columna que contaba con agua convencional y un 54,36% para el ensayo realizado con agua de mar y presencia del ion cloruro.

Sumado al análisis realizado mediante absorción atómica para conocer la extracción de Cu, se ha efectuado la medición del PLS recolectado implementando el método de espectrofotometría de cobre, presente en el Apéndice A, donde se destaca la recuperación obtenida en los distintos días de efectuada la lixiviación, siendo posible comprobar que existe una diferencia en las

recuperaciones alcanzadas, pues mediante este método se define un valor máximo de 39,31% y 51,84% para las pruebas realizadas con agua convencional y agua de mar, respectivamente.

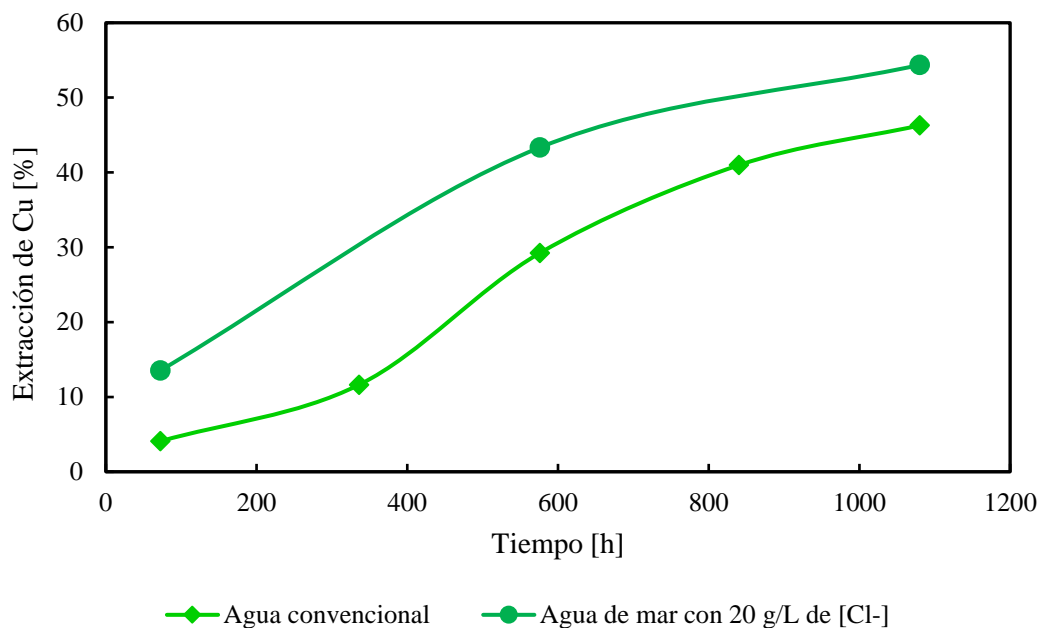


FIGURA 4.1. RECUPERACIÓN DE CU EN MINERAL DE SULFUROS VARIANDO EL TIPO DE AGUA UTILIZADA EN COLUMNAS DE LIXIVIACIÓN POR 1080 HORAS Y USANDO 0,2 M DE H_2SO_4 Y 0,5 [G/L] DE Cu^{+2} .

Respecto a la Fig. 4.2 es posible observar dos curvas bajo idénticas condiciones y características de trabajo presentadas para los sulfuros, es decir, un ensayo realizado con agua convencional y otro efectuado mediante agua de mar a la que se le han añadido 20 [g/L] de Cl^- , sin embargo, en esta oportunidad se trata de la recuperación obtenida en mineral de tipo óxidos, el que se trata precisamente por la vía hidrometalúrgica, pero además, este es lixiviado durante un período de solo 7 días (168 horas). Los resultados exhiben que existen pequeñas y mínimas diferencias en la recuperación de cobre para ambas pruebas, a excepción de lo ocurrido a las 24 horas de iniciada la lixiviación, pues el agua potable presenta una extracción de Cu de 15,27% y el agua de mar de 24,12%, pero posteriormente estas recuperaciones aumentan y la brecha existente disminuye con cifras que alcanzan un 46,71% y un 51,39% para agua convencional y agua de mar con presencia de cloruro, respectivamente, lo cual indica que independiente del tipo de agua a utilizar se logran recuperaciones con una tendencia similar para el mineral de óxido. La medición realizada mediante espectrofotometría para los óxidos (Apéndice B) revela que se repite esta condición, donde existe

una similitud en las recuperaciones para ambas pruebas realizadas, incluso disminuyendo las brechas que se han observado por medio de la técnica de absorción atómica, lo que confirma que no existe una influencia significativa respecto del tipo de solución lixiviante utilizada.

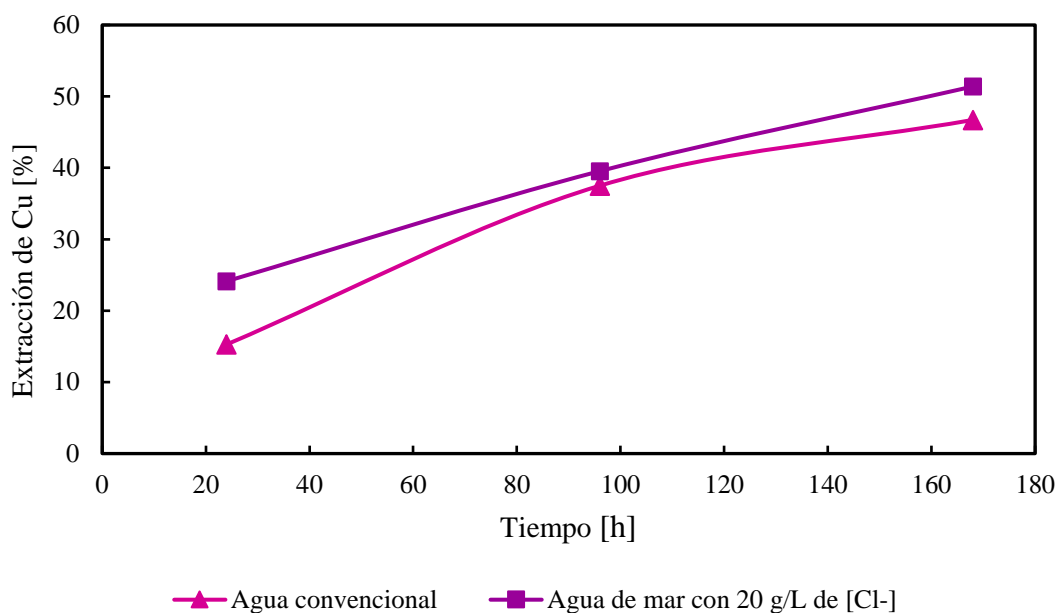


FIGURA 4.2. RECUPERACIÓN DE CU EN MINERAL DE ÓXIDOS VARIANDO EL TIPO DE AGUA UTILIZADA EN COLUMNAS DE LIXIVIACIÓN POR 168 HORAS Y USANDO 0,2 M DE H_2SO_4 Y 0,5 [g/L] DE Cu^{+2} .

4.2. Variación de concentración de cloruro a 0,2 M de H_2SO_4 y 0,5 [g/L] de Cu^{+2} empleando agua de mar

De acuerdo a los resultados planteados anteriormente se exhibe un aumento en la recuperación de cobre mediante la adición del ion cloruro, en específico para el caso de los sulfuros, lo que concuerda con las pruebas experimentales realizadas en la presente investigación, donde se efectúa una variación en la concentración de cloruro de 20 y 30 [g/L] para el mineral que contiene como sulfuro de cobre la calcopirita, siendo llevado a cabo en columnas de lixiviación a una temperatura ambiente y bajo una concentración de H_2SO_4 de 0,2 M y 0,5 [g/L] de iones cúpricos durante un período de 45 días. En la Fig. 4.3 es posible apreciar la tendencia que presentan ambas curvas ante la adición de Cl^- , las que se caracterizan por contar con una tendencia similar pero con diversas recuperaciones, demostrando que una mayor concentración de cloruro aumenta la disolución de calcopirita, lo cual se debe a que los medios clorurados forman complejos con los iones cuprosos,

permitiendo a estos últimos actuar como agentes oxidantes que contribuyen a una mayor extracción del mineral de interés (Carneiro & Leño, 2007), adicional a ello es relevante destacar que al añadir NaCl se generan cambios en la superficie del mineral y en los productos de reacción, lo que conduce a una mayor interacción y una mejora en el proceso de lixiviación de estos sulfuros, razón por la cual a los 30 [g/L] de Cl^- se percibe una recuperación mayor que aquella registrada a los 20 [g/L] de este ion.

Ambas curvas indican que la presencia de medios clorurados aumenta la recuperación de cobre a partir del primer día de lixiviación, ya que posterior a las 72 horas de iniciados los ensayos experimentales se percibe una extracción de cobre de un 13,52% para el caso de 20 [g/L] de Cl^- , mientras que con 30 [g/L] se logra obtener un 25,78% de extracción de Cu transcurrido el mismo período de tiempo, lo que demuestra un aumento significativo a partir del comienzo del proceso y que comprueba la existencia de una mayor cinética de lixiviación en el mineral. Posterior a ello, una vez alcanzadas las 576 horas se evidencia una recuperación de un 43,34% y un 55,89% para 20 y 30 [g/L] de Cl^- , respectivamente, para que finalmente a los 45 días de lixiviación, o lo equivalente a 1080 horas, se logre una recuperación de Cu de 54,37% para una concentración de cloruro de 20 [g/L] y de 64,48% para 30 [g/L] de iones cloruro.

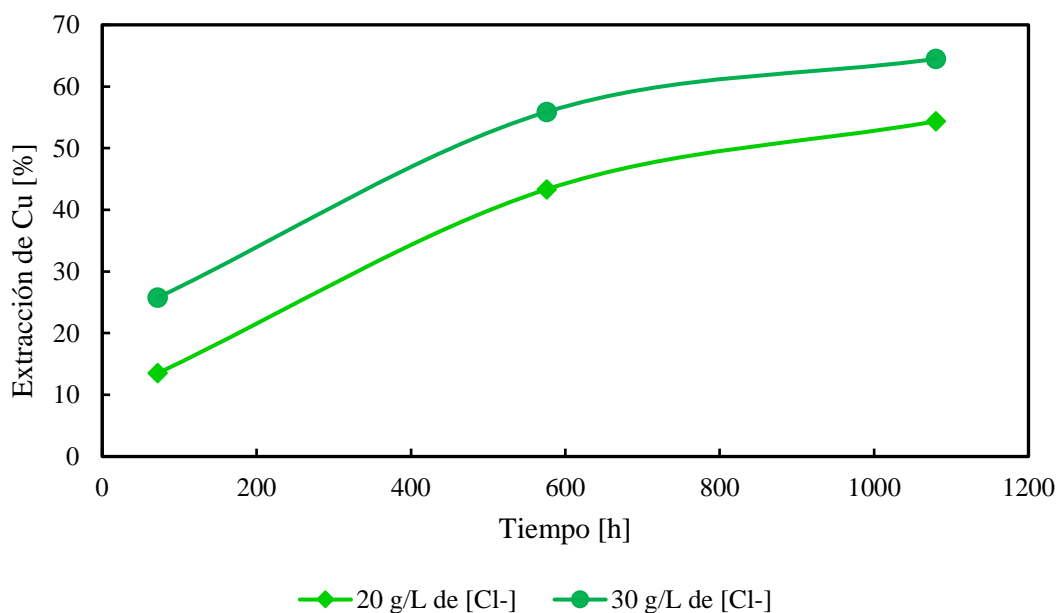


FIGURA 4.3. RECUPERACIÓN DE CU EN MINERAL DE SULFUROS VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE CLORURO EN 20 [G/L] Y 30 [G/L] EMPLEANDO COLUMNAS DE LIXIVIACIÓN POR 1080 HORAS Y USANDO 0,2 M DE H_2SO_4 Y 0,5 G/L DE Cu^{+2} .

En definitiva, se exhibe una mayor extracción, pero a medida que avanza el período de las pruebas se presenta una disolución más lenta por parte del sulfuro primario en estudio, lo que consiste en una característica propia de este mineral, pero que además se relaciona a que durante un mayor tiempo de lixiviación la recuperación continúa aumentando pero en un rango más gradual y leve.

Respecto a los valores de espectrofotometría para ambas concentraciones de cloruro (20 y 30 [g/L]) (Apéndice A) se evidencia que poseen recuperaciones similares a lo presentado en el análisis mediante absorción atómica, lo cual ratifica la tendencia presentada por medio del ion cloruro, contando con una extracción de 51,84% para 20 [g/L] de Cl^- y de 60,09% para los 30 [g/L].

La Fig. 4.4 muestra los porcentajes de extracción de Cu en los ensayos de lixiviación realizados en columnas para mineral de tipo óxidos durante un tiempo de 168 horas, repitiendo las concentraciones señaladas para el caso de los sulfuros, lo cual corresponde a 0,5 [g/L] de Cu^{+2} y 0,2 M de ácido sulfúrico, además de realizar un cambio en las concentraciones para el ion de cloruro, presentando variaciones con 20 [g/L] y 30 [g/L]. En esta oportunidad las curvas presentan un comportamiento muy similar, prácticamente de un carácter idéntico, teniendo leves diferencias hasta transcurrir 100 horas de pruebas, para posteriormente acortar esta brecha y contar con una diferencia mínima. Para 20 [g/L] de Cl^- se logra alcanzar una recuperación máxima de 51,39%, mientras que con 30 [g/L] de Cl^- se obtiene una recuperación de 52,96% durante el mismo período de 7 días, demostrando un comportamiento lineal para ambas concentraciones, lo que verifica lo mencionado por Velásquez & Reyes en 2018, indicando que la presencia de iones de cloruro es un factor neutral y no afecta en definitiva la tasa de lixiviación del mineral de óxidos. Adicional a ello, se repite el comportamiento mencionado para el mineral de sulfuros, donde la extracción inicial de Cu logra ser mayor, contando con una extracción de cobre de un 24,12% para el caso de 20 [g/L] de cloruro y de un 28,21% respecto a los 30 [g/L] de este ion, considerando esta recuperación luego de 24 horas de iniciada la lixiviación, siendo esta etapa donde se aprecian las mayores diferencias de extracción de Cu.

En el Apéndice B se muestran los análisis de recuperaciones realizados para el mineral de óxidos en base a las variaciones de cloruro realizadas, donde en esta oportunidad se confirman los resultados obtenidos y se demuestra que la presencia del medio clorurado no afecta en la recuperación para este tipo de mineral, teniendo una diferencia de tan solo 3,91%.

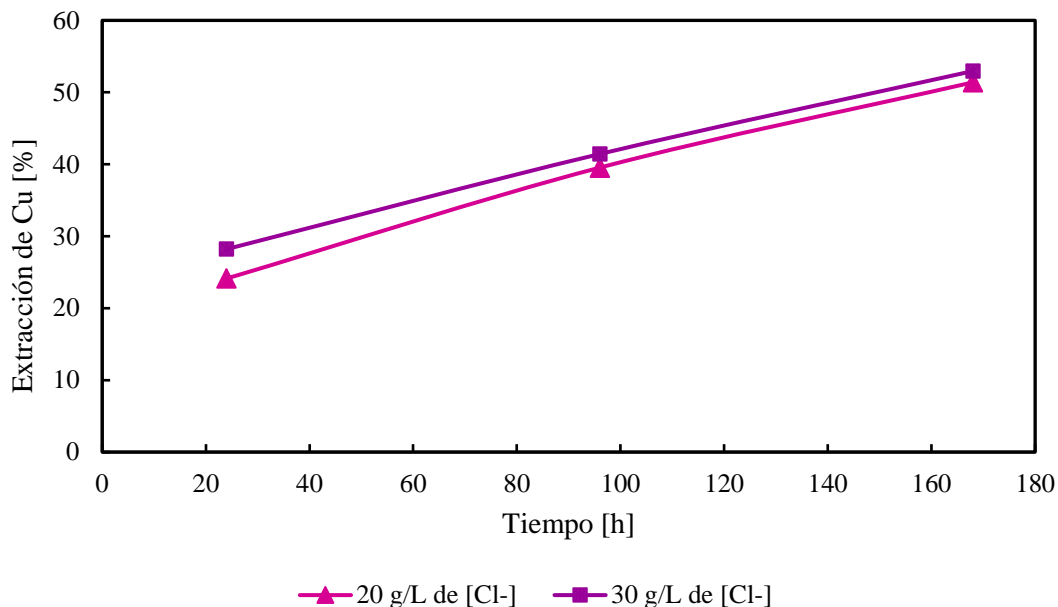


FIGURA 4.4. RECUPERACIÓN DE CU EN MINERAL DE ÓXIDOS VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE CLORURO EN 20 [G/L] Y 30 [G/L] EMPLEANDO COLUMNAS DE LIXIVIACIÓN POR 168 HORAS Y USANDO 0,2 M DE H₂SO₄ Y 0,5 G/L DE CU⁺².

4.2.1. Análisis de pruebas de lixiviación duplicadas con 20 [g/L] de cloruro

Se efectuó un duplicado para la prueba de lixiviación llevada a cabo en la “COLUMNA 2”; tanto para sulfuros como óxidos; siendo reproducida una segunda prueba de estas características en la “COLUMNA 4”, donde se emplea una dosificación de cloruro de 20 [g/L] y una concentración inicial de iones cúpricos de 0,5 [g/L] y 0,2 M de concentración de ácido sulfúrico. Esto se realiza con la finalidad de verificar la existencia de errores y corroborar los resultados ya obtenidos.

Es posible observar en la Fig. 4.5 que la extracción de cobre para el mineral sulfurado de la COLUMNA 2 presenta un comportamiento lineal a lo largo de todo el proceso de lixiviación, mientras que la COLUMNA 4 refleja una curva con una línea de tendencia de carácter polinómico, lo que indica que existen discrepancias respecto a los valores de recuperación alcanzados, ya que en la primera columna de lixiviación mencionada se logra una recuperación de 13,52% transcurridas 72 horas de iniciados los ensayos experimentales y, por otra parte, en la columna duplicada se obtuvo una recuperación de 20,87% durante la misma cantidad de horas de prueba. Respecto a la extracción máxima alcanzada se define en un 54,36% y un 60,62% para la segunda y cuarta columna, respectivamente, donde un aspecto destacable consiste en las cifras recopiladas al cumplirse 24 días, ya que solo en esta instancia se produce un vuelco en la tendencia mencionada,

pues la recuperación de la COLUMNA 4 logra superar a la definida en la COLUMNA 2, mostrando una brecha de diferencia de 5%, para luego volver a presentar la tendencia ya descrita.

Esto comprueba que existe una diferencia en los valores adquiridos, lo que se encuentra relacionado a la presencia de minerales de arcilla que acompañan al mineral sulfurado de calcopirita, ya que estos afectan la recuperación del cobre y conducen a variar los resultados alcanzados, afectando en mayor medida de acuerdo a cómo estos se encuentren distribuidos en la columna y el porcentaje en que se están presentes en la misma. En este caso particular se presenta la mica y muscovita en un 50% de la muestra, donde la existencia de este tipo de minerales conduce a un rápido consumo del ácido por parte de estos mismos, lo cual impide que el mineral de interés capte el ácido y se logren mejores resultados respecto a la recuperación.

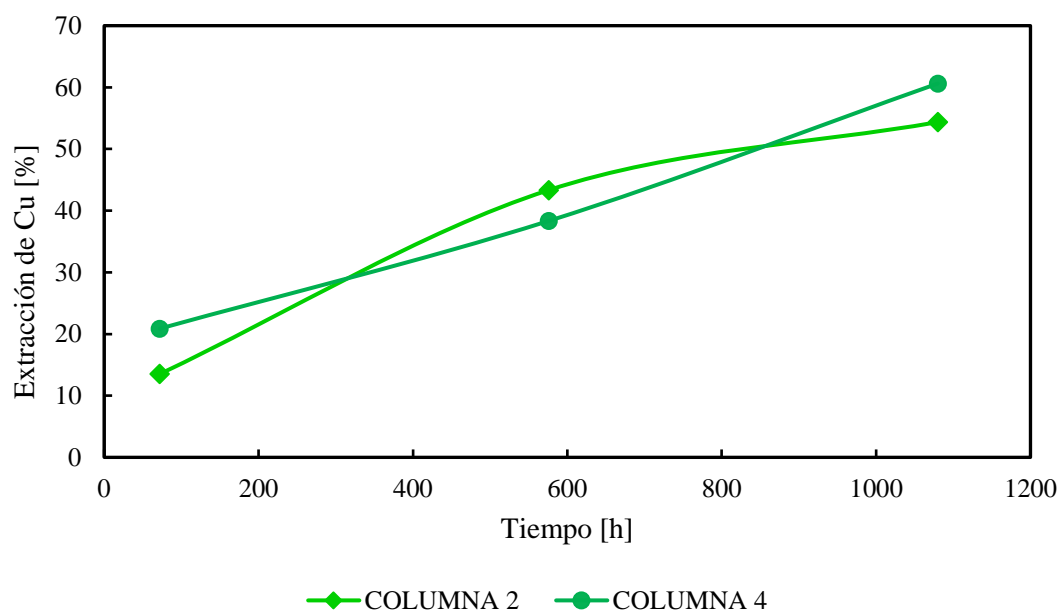


FIGURA 4.5. RECUPERACIÓN DE CU EN MINERAL DE SULFUROS DUPLICANDO LA PRUEBA EXPERIMENTAL CON 20 [G/L] DE CLORURO CON AGUA DE MAR POR 1080 HORAS Y USANDO 0,2 M DE H_2SO_4 Y 0,5 [G/L] DE Cu^{+2} .

En la Fig. 4.6 se visibiliza el comportamiento que adquiere la columna inicial que contiene 20 [g/L] de cloruro (COLUMNA 2) y aquella que ha sido duplicada repitiendo esta cantidad de iones en la solución lixivante (COLUMNA 4), pero esta vez enfocado al mineral de óxidos de cobre. De acuerdo a los resultados obtenidos es posible distinguir que ambas curvas presentan un comportamiento lineal, con recuperaciones muy similares, pero que se distan al iniciar y finalizar

el proceso de lixiviación llevado a cabo, donde posterior a las 24 horas de recolectada la primera muestra de PLS se define que la COLUMNA 2 posee una recuperación de Cu de 24,12% y en este mismo período pero para la COLUMNA 4 se obtiene una recuperación de 26,74%, mientras que al transcurrir 96 horas se establece una extracción de Cu de 39,53% y 40,38% para las respectivas columnas mencionadas y, finalmente, al cumplir una semana de lixiviación se alcanzan las mayores recuperaciones con un 51,39% para la segunda columna y un 48,99% para la cuarta columna, lo cual verifica la mínima diferencia en recuperación que se presenta a lo largo del proceso para ambas pruebas experimentales, teniendo una brecha mínima de discrepancia.

En este tipo de mineral existe presencia de arcillas, tal como fue mencionado para el caso de los sulfuros, las que corresponden a zeolita, montmorillonita y albita, sin embargo, su presencia en la muestra es de solo un 13,99%; lo que sin duda afecta de igual manera con respecto al consumo de ácido por parte de estas arcillas y los resultados de recuperación alcanzados, que pueden variar de una forma u otra y donde también incide la forma en que se encuentra distribuido el mineral; pero producto de que su incidencia logra ser mínima y de bajas proporciones es que se obtienen resultados de recuperación con un comportamiento similar para ambas columnas de lixiviación, logrando comprobar el comportamiento real que se presenta con 20 [g/L] de iones cloruro.

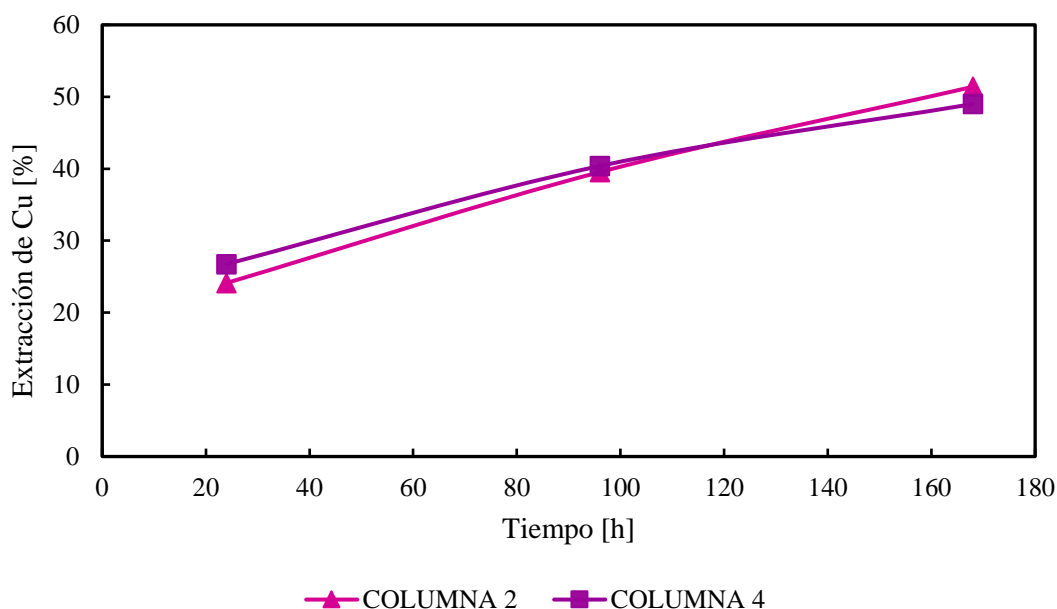


FIGURA 4.6. RECUPERACIÓN DE CU EN MINERAL DE ÓXIDOS DUPLICANDO LA PRUEBA EXPERIMENTAL CON 20 [G/L] DE CLORURO CON AGUA DE MAR POR 168 HORAS Y USANDO 0,2 M DE H₂SO₄ Y 0,5 [G/L] DE CU⁺².

4.3. Efecto del potencial de la solución en la extracción de cobre en pruebas de lixiviación a diferentes concentraciones de Cl^-

En la Fig. 4.7 se observa el potencial de oxidación para las diversas pruebas experimentales realizadas para el mineral sulfurado, considerando la evaluación empleando agua convencional y agua de mar, donde a esta última se le añaden diversas concentraciones de cloruro, que en definitiva influye en la recuperación de cobre obtenida durante un período de 45 días de lixiviación, es decir, 1080 horas. A medida que transcurre el tiempo de desarrollo de estas pruebas es posible visualizar la manera en que el potencial aumenta en conjunto con la disolución de cobre, donde el ensayo realizado con agua convencional demuestra que existe un incremento en el potencial de oxidación, iniciando con 593,9 mV (vs SHE), para luego aumentar a 600,2 mV (vs SHE) al transcurrir 576 horas y finalizar con un potencial de 612,3 mV (vs SHE) en un período de 1080 horas; mientras que la máxima recuperación no logra superar el 50%, siendo de un 46,28%, lo cual se explica producto de que se realiza la lixiviación de un mineral sulfurado que contiene calcopirita, la que es reconocida por presentar una lenta disolución en el proceso. Por otra parte, en los ensayos efectuados con agua de mar se percibe un aumento en el potencial, donde para el caso de aquella solución a la que se le añaden 20 [g/L] de iones cloruro se exhibe un rango de potencial de solución que se encuentra en 606,5 – 626,9 mV (vs SHE), alcanzando una recuperación máxima de 54,36%, lo que comprueba que no solo existe un incremento del potencial, sino que de igual manera en la extracción de Cu. Respecto a la columna que contenía 30 [g/L] de Cl^- se exhibe nuevamente el comportamiento ya señalado, donde esta vez el rango para el potencial de solución se encuentra en 613,1 – 635,1 mV (vs SHE), mientras que la recuperación corresponde a 64,48%.

De acuerdo a los resultados planteados, es posible mencionar que el mayor potencial se logra en la solución que contiene agua de mar y 30 [g/L] de ion cloruro, producto de que al elevar la concentración de cloruro se produce un aumento en la capacidad de oxidación, lo que conduce a ampliar la ventana de potencial a valores más altos, generando incluso pasivación sobre el mineral (Velásquez *et al.*, 2010a). En el transcurso de las pruebas se hace notar la forma en que el potencial aumenta, destacando este factor debido a que según lo señalado por Velásquez *et al.*, en la investigación realizada en el año 2010(a), la tasa de recuperación se encuentra estrechamente relacionada con el rango de potencial de solución, donde la disolución de cobre aumenta al trabajar en un rango de 550 y 620 mV (vs SHE), lo que concuerda con los valores obtenidos en las diversas

pruebas efectuadas, pero no solo respecto a esta variable, sino que también respecto a las recuperaciones alcanzadas.

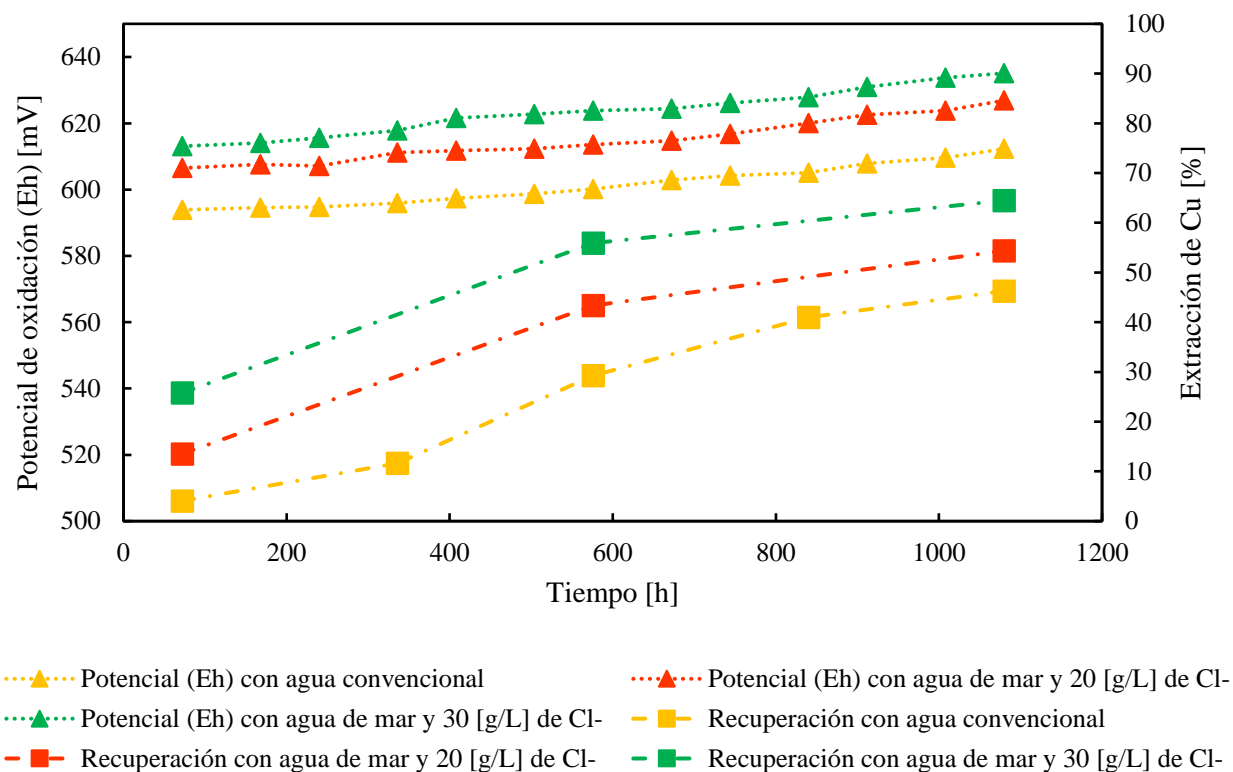


FIGURA 4.7. EFECTO DEL POTENCIAL SOBRE LA DISOLUCIÓN DE CU EN MINERAL DE SULFUROS EN COLUMNAS DE LIXIVIACIÓN POR 1080 HORAS Y USANDO 0,2 M DE H₂SO₄ Y 0,5 [g/L] DE CU⁺², VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE CLORURO Y EL TIPO DE AGUA UTILIZADA.

Durante los 45 días de lixiviación se efectuó un duplicado para la COLUMNA 2, la cual contiene agua de mar y una concentración de ion cloruro de 20 [g/L], además de 0,2 M de H₂SO₄ y 0,5 [g/L] de Cu⁺². Esta segunda prueba fue realizada en la COLUMNA 4, bajo condiciones idénticas de lixiviación, donde se busca corroborar el comportamiento del agua de mar con la adición de cloruro sobre los resultados de recuperación y potencial de oxidación en el mineral de sulfuros. La Fig. 4.8 muestra la tendencia que sigue el potencial en conjunto con el comportamiento observado para la recuperación del mineral de interés, donde en ambos casos se presenta un comportamiento muy similar y que dista de manera mínima hasta la mitad del proceso, en que la COLUMNA 2 presenta un rango de 606,5 – 626,9 mV (vs SHE) y la COLUMNA 4 posee un rango que varía en 610,3 – 628,7 mV (vs SHE), cuyas recuperaciones respectivas corresponden a 54,36% y 60,62%, cuya

diferencia estaría asociada a la presencia de minerales de arcilla que afectan la disolución del mineral y conducen a alterar la extracción de Cu, lo que genera en definitiva un mayor resultado de recuperación y de potencial de oxidación sobre la muestra de la COLUMNA 4.

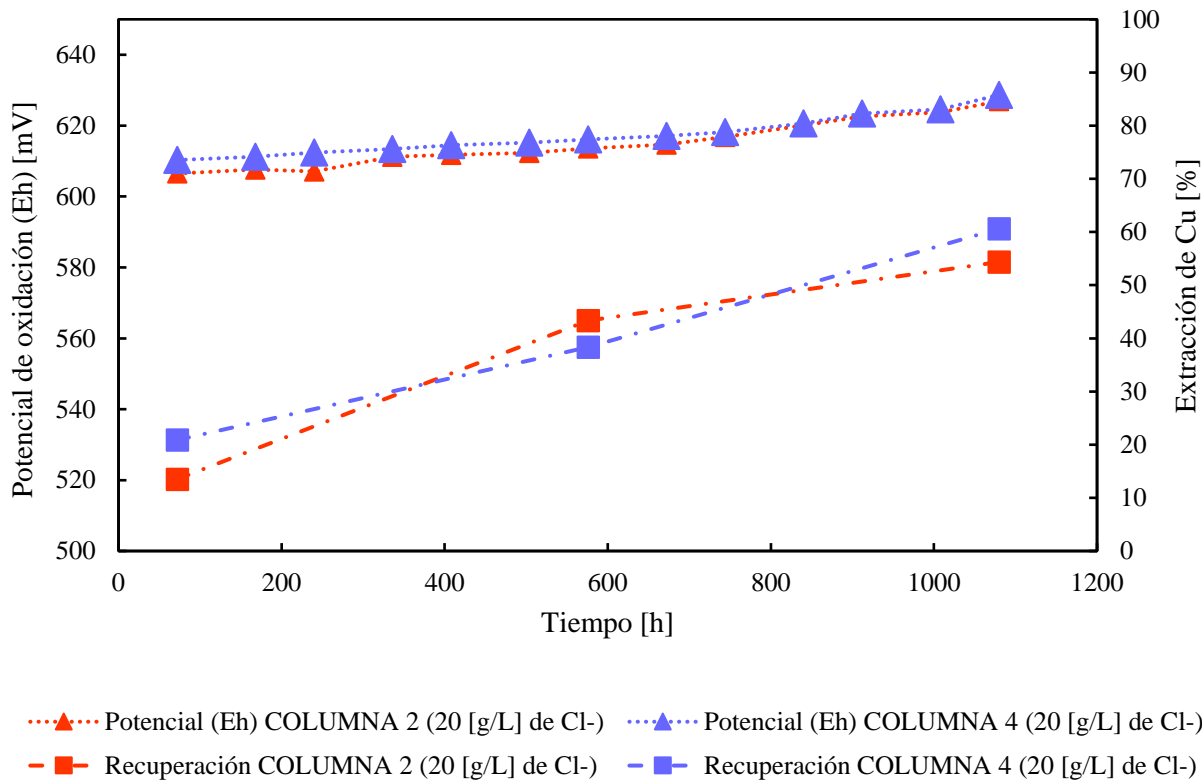


FIGURA 4.8. EFECTO DEL POTENCIAL SOBRE LA DISOLUCIÓN DE CU EN MINERAL DE SULFUROS DUPLICANDO LA PRUEBA EXPERIMENTAL CON 20 [G/L] DE CLORURO CON AGUA DE MAR POR 1080 HORAS Y USANDO 0,2 M DE H₂SO₄ Y 0,5 [G/L] DE CU⁺².

En la Fig. 4.9 se aprecia el potencial y recuperación obtenida durante 168 horas de lixiviación (7 días) para mineral oxidado, donde las pruebas se desarrollan empleando agua convencional y agua de mar, donde a esta última se le añaden 20 [g/L] y 30 [g/L] de Cl⁻, en conjunto con 0,2 M de ácido sulfúrico y 0,5 [g/L] de iones cúpricos para ambos tipos de soluciones. Los resultados exhiben un aumento en el potencial de oxidación a medida que aumentó la concentración de cloruro añadida, aumento que se ve reflejado igualmente en las recuperaciones alcanzadas, pero que es de carácter mínimo, ya que la extracción de Cu para el mineral de óxidos presenta una tendencia similar para cada una de las curvas, variando por mínimas cantidades, donde en la solución que fue trabajada con agua convencional se presenta una recuperación menor al 50% y cuyo rango de potencial es

de 592,9 – 600 mV (vs SHE), mientras que la prueba llevada a cabo con agua de mar y 20 [g/L] de cloruro obtuvo una recuperación máxima de 51,39%, lo que evidencia la cercanía que existe entre estos valores mencionados respecto a la disolución de Cu, además de mencionar los valores de potencial, que inician con 604,8 mV (vs SHE) a las 24 horas de iniciada la lixiviación, continuando con 609,7 mV (vs SHE) al transcurrir 96 horas y finalizando con 615,3 mV (vs SHE) al cumplir 168 horas. Respecto a la prueba aplicada con agua de mar, pero esta vez empleando 30 [g/L] de iones cloruro, es posible señalar que su rango de potencial exhibe un aumento, lo que manifiesta la tendencia que se presenta al añadir el medio clorurado, cuyo rango se presenta en 622,1 – 636,3 mV (vs SHE) y con una recuperación de 52,96%.

Para este tipo de mineral es apreciable que el potencial aumenta a medida que aumenta la concentración de cloruro, lo cual no significa que posea un efecto sobre la disolución de cobre, tal como lo señalan Velásquez y Reyes en 2018, donde en dicha investigación trabajan con agua de mar a una concentración de 20 [g/L] de Cl^- y obtienen valores de potencial de solución que rondan los 600 mV, lo que concuerda con los resultados exhibidos.

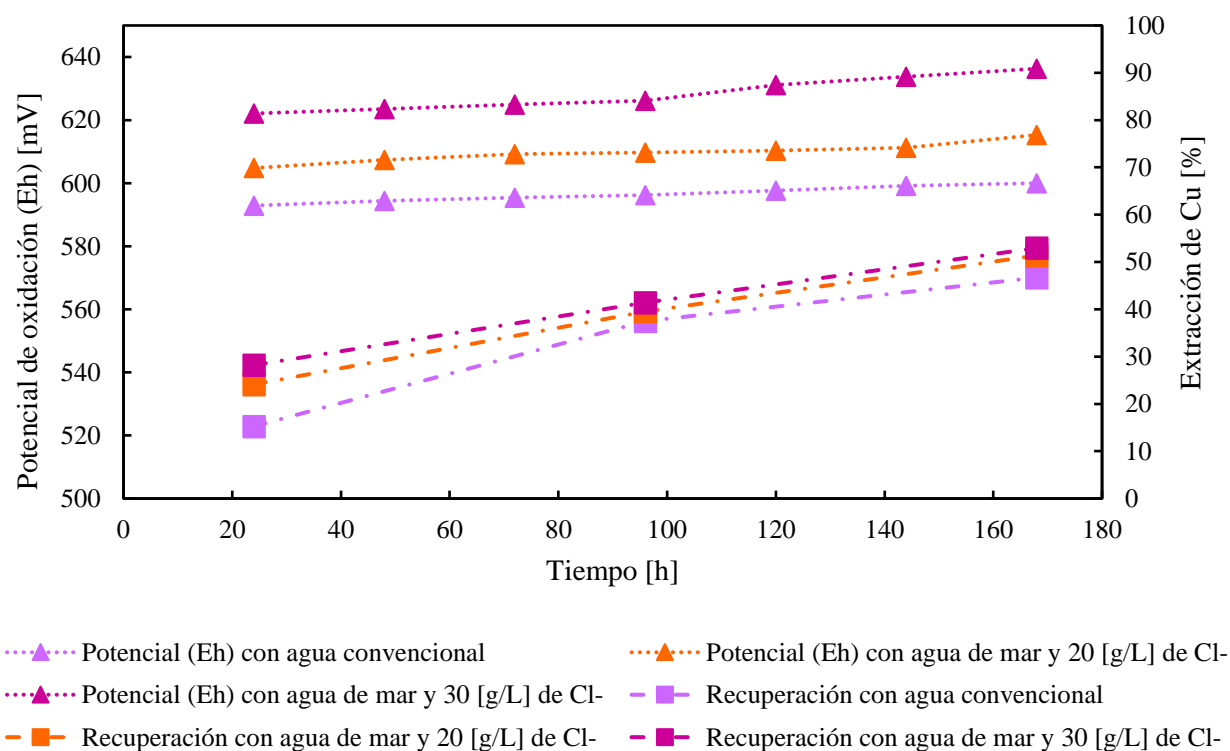


FIGURA 4.9. EFECTO DEL POTENCIAL SOBRE LA DISOLUCIÓN DE CU EN MINERAL DE ÓXIDOS EN COLUMNAS DE LIXIVIACIÓN POR 168 HORAS Y USANDO 0,2 M DE H_2SO_4 Y 0,5 [G/L] DE Cu^{+2} , VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE CLORURO Y EL TIPO DE AGUA UTILIZADA.

Tal como fue realizado para el mineral de sulfuros, se efectúa una prueba por duplicado para el mineral de óxidos, considerando esta acción sobre la columna que contiene agua de mar y 20 [g/L] de iones cloruro, definida como la COLUMNA 2, mientras que aquella que contiene la segunda prueba de estas características se define como COLUMNA 4, conteniendo 0,2 M de H_2SO_4 y 0,5 [g/L] de Cu^{+2} . De acuerdo a los resultados presentados en la Fig. 4.10 existe un comportamiento de carácter parejo, donde para ambas pruebas se presenta una tendencia prácticamente idéntica, variando con respecto al potencial y recuperación hacia el período final de la lixiviación, pues para la COLUMNA 2 se desarrolla una recuperación de 51,39% y un potencial de solución que varía en 604,8 – 615,3 mV (vs SHE), pero, por otra parte, la COLUMNA 4 evidencia una recuperación de 48,99%, es decir, para ambas pruebas se desarrolla una extracción de Cu que bordea el 50% posterior a las 168 horas de lixiviación, mientras que con respecto al potencial de oxidación este se encuentra en un rango de 605,6 – 617,5 mV (vs SHE), por lo cual en ambos parámetros se obtienen curvas de similares características y en que el potencial se encuentra dentro de los rangos señalados por Velásquez y Reyes (2018).

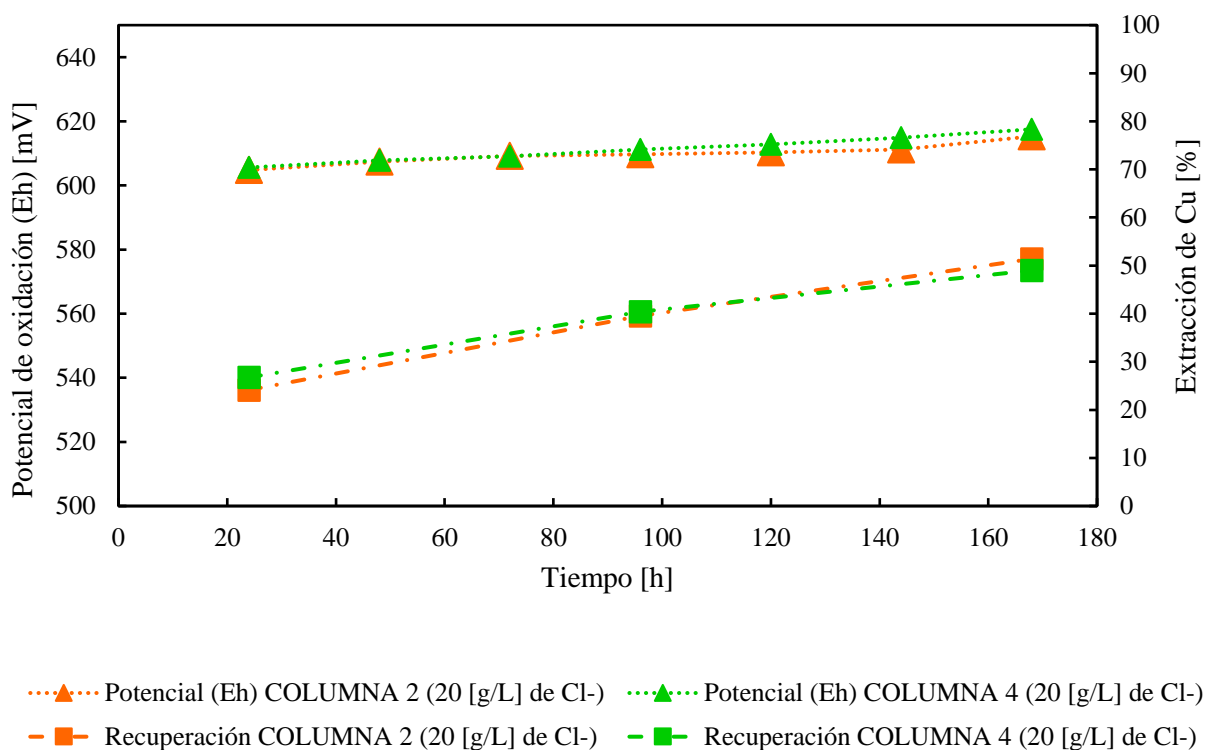


FIGURA 4.10. EFECTO DEL POTENCIAL SOBRE LA DISOLUCIÓN DE CU EN MINERAL DE ÓXIDOS DUPLICANDO LA PRUEBA EXPERIMENTAL CON 20 [G/L] DE CLORURO CON AGUA DE MAR POR 168 HORAS Y USANDO 0,2 M DE H_2SO_4 Y 0,5 [G/L] DE Cu^{+2} .

4.4. Efecto del pH en la extracción de cobre en pruebas de lixiviación a diferentes concentraciones de Cl^-

La Fig. 4.11 hace referencia a la variación de la acidez para cada una de las diversas pruebas realizadas en el mineral de sulfuros, en conjunto con la recuperación alcanzada, donde se implementó agua convencional y agua de mar, añadiendo 0,5 [g/L] de Cu^{+2} y 0,2 M de ácido sulfúrico, además de sumar a las soluciones que cuentan con agua de mar 20 y 30 [g/L] de Cl^- . Estos ensayos fueron implementados durante un período de 1080 horas, donde los resultados indican que a medida que se aumenta la concentración de cloruro en la solución lixivante se produce un aumento sobre la acidez del PLS resultante, lo que se verifica por medio de los distintos ensayos experimentales llevados a cabo, donde la prueba efectuada con agua convencional y sin presencia de cloruro presenta un pH que inicia en 0,63 y finaliza en 1,94 al transcurrir los 45 días de lixiviación. En la columna que contiene agua de mar y se la añaden 20 [g/L] de Cl^- se evidencia una disminución de la acidez respecto al ensayo mencionado con agua continental, cuyo pH se incrementa con el transcurso de la lixiviación, pero que no logra superar la curva presentada para la prueba inicialmente mencionada, donde en este caso el pH se encuentra en un rango de 0,48 – 1,14, mientras que la recuperación logra superar el 50%, teniendo buenos resultados durante el período transcurrido en 45 días. De igual manera, se repite la tendencia ya mencionada para la prueba que contiene agua de mar y una concentración de cloruro de 30 [g/L], definiendo su pH entre 0,40 – 0,92 y una recuperación que supera el 60%, lo cual demuestra la incidencia que posee el cloruro sobre la disminución del pH, incrementando los niveles de acidez del proceso de lixiviación.

Los resultados obtenidos se explican debido a que los iones de cloruro aumentan la actividad del protón, por lo tanto, el pH se mantiene en un rango ácido, lo que implica una importante ventaja, pues de esta manera no se requiere añadir más ácido para mantener el pH en valores mínimos.

A medida que acontece el período de pruebas de lixiviación se aprecia que existe un incremento del pH, cuyo comportamiento se hace notar para cada una de las pruebas experimentales aplicadas; sin influir o generar un efecto contrario la concentración de cloruro con la que se trabaje; lo cual se produce ante el desarrollo de la lixiviación, donde se genera el consumo de ácido en la reacción química del proceso, por lo que este ácido es consumido por el mineral y se genera la reacción que conduce a la extracción del Cu, para finalmente desencadenar en el PLS extraído.

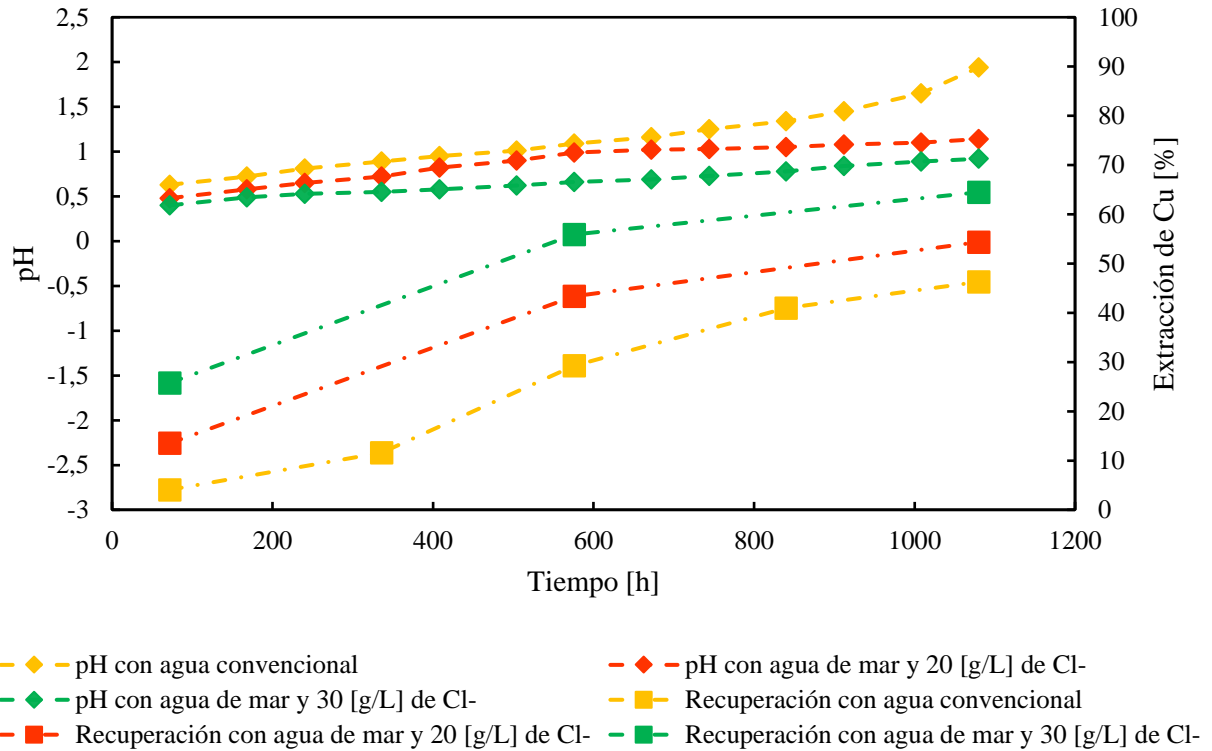


FIGURA 4.11. EFECTO DEL pH SOBRE LA DISOLUCIÓN DE CU EN MINERAL DE SULFUROS EN COLUMNAS DE LIXIVIACIÓN POR 1080 HORAS Y USANDO 0,2 M DE H_2SO_4 Y 0,5 [G/L] DE Cu^{+2} , VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE CLORURO Y EL TIPO DE AGUA UTILIZADA.

Con respecto a la variación de la acidez se efectúa un análisis sobre la prueba experimental que se implementa con agua de mar y 20 [g/L] de ion cloruro; presente en la COLUMNA 2; pero sumado a esta prueba se desarrolla una segunda que replica las características y concentraciones del ensayo ya mencionado; lo que se lleva a cabo en la COLUMNA 4; con el objetivo de verificar si existen discrepancias en los resultados y observar la forma en que se comporta el valor de acidez y la recuperación en conjunto. Tal como se aprecia en la Fig. 4.12, se presenta una tendencia lineal en ambas columnas, donde ocurren pequeñas discrepancias al finalizar el proceso de lixiviación, sin embargo, es de carácter mínimo, lo que comprueba la similitud para ambos ensayos. La COLUMNA 2 posee un rango de pH que varía en 0,48 – 1,14, mientras que la recuperación alcanza un valor de 54% y, por otra parte, la COLUMNA 4 presenta un rango de acidez que inicia en 0,49 y finaliza en 1,19, cuya recuperación logra ser de 60,62%. Estos valores evidencian que al trabajar con un pH bajo se logran obtener mejores recuperaciones que a un pH elevado, donde el rango óptimo se encuentra en 1,2 y 2 (Velásquez *et al.*, 2010b), pues a bajos pH la reacción se hace dependiente del potencial, lo que convierte en un factor trascendental mantener las condiciones de

potencial dentro del rango mencionado en el estudio de Velásquez en 2010(a), es decir, 550 y 620 mV (vs SHE), que es lo que precisamente se desarrolla en las pruebas de lixiviación realizadas en la presente investigación.

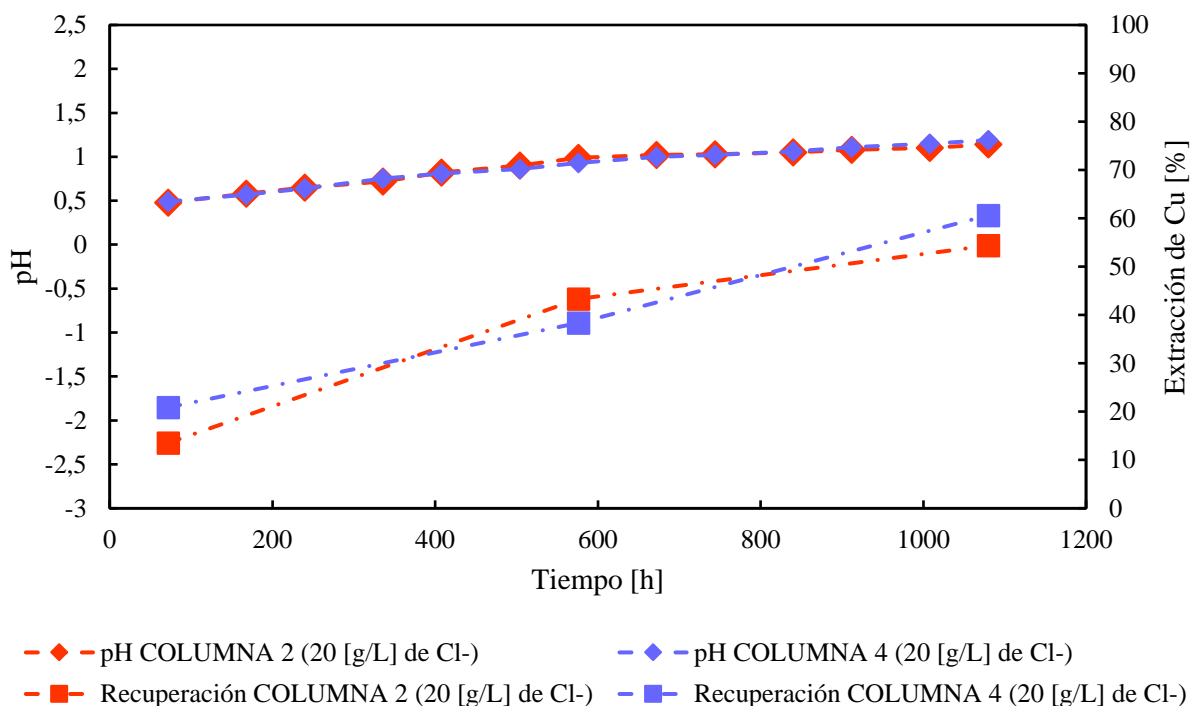


FIGURA 4.12. EFECTO DEL PH SOBRE LA DISOLUCIÓN DE CU EN MINERAL DE SULFUROS DUPLICANDO LA PRUEBA EXPERIMENTAL CON 20 [g/L] DE CLORURO CON AGUA DE MAR POR 1080 HORAS Y USANDO 0,2 M DE H₂SO₄ Y 0,5 [g/L] DE CU⁺².

La Fig. 4.13 presenta la acidez en las soluciones lixiviantes aplicadas para el mineral de óxidos, las que se analizan al utilizar agua de mar y agua convencional, con concentraciones de 0,5 [g/L] de iones cúpricos y 0,2 M de H₂SO₄, además de añadir concentraciones de iones cloruro al agua de mar, siendo estas de 20 y 30 [g/L]. De acuerdo a los resultados, solo el ensayo experimental realizado con agua continental supera un pH sobre 1, pues las columnas que poseen la concentración de Cl⁻ no superan esta cifra, lo cual es favorable para la disolución de cobre en el proceso de lixiviación. Es posible apreciar que esta primera prueba (con agua dulce) alcanza un rango de pH de 0,79 – 1,24 y su recuperación máxima es de 46%, pero al añadir el medio clorurado se genera un descenso en el pH, lo que se refleja en una primera instancia sobre la prueba con agua de mar y 20 [g/L], en que su pH comienza con 0,57 a las 24 horas de iniciada la lixiviación y

finaliza con una acidez de 0,95 al alcanzar las 168 horas; para que la prueba que posee los 30 [g/L] de cloruro evidencie nuevamente una disminución de este parámetro, estableciéndose en un rango de 0,49 – 0,74.

De acuerdo a lo presentado, existe una disminución del pH al añadir una mayor concentración de Cl^- , pero que al igual que en el caso de los sulfuros se asocia y atribuye a la presencia de iones de cloruro que aumenta la actividad de los protones (H^+) (Velásquez & Reyes, 2018).

La acidez en las soluciones lixiviantes se incrementa producto de la adsorción del ácido sulfúrico por parte del mineral de óxidos, lo que favorece al proceso de lixiviación sin requerir la adición de una cantidad de ácido sulfúrico extra y que se asocia con las reacciones químicas generadas.

Las recuperaciones para este tipo de mineral se asocian de igual manera con el pH, ya que los valores alcanzados con respecto a la acidez contribuyen a una mayor disolución del mineral de interés, donde la extracción de Cu ronda un 50% en tan solo 168 horas de lixiviación.

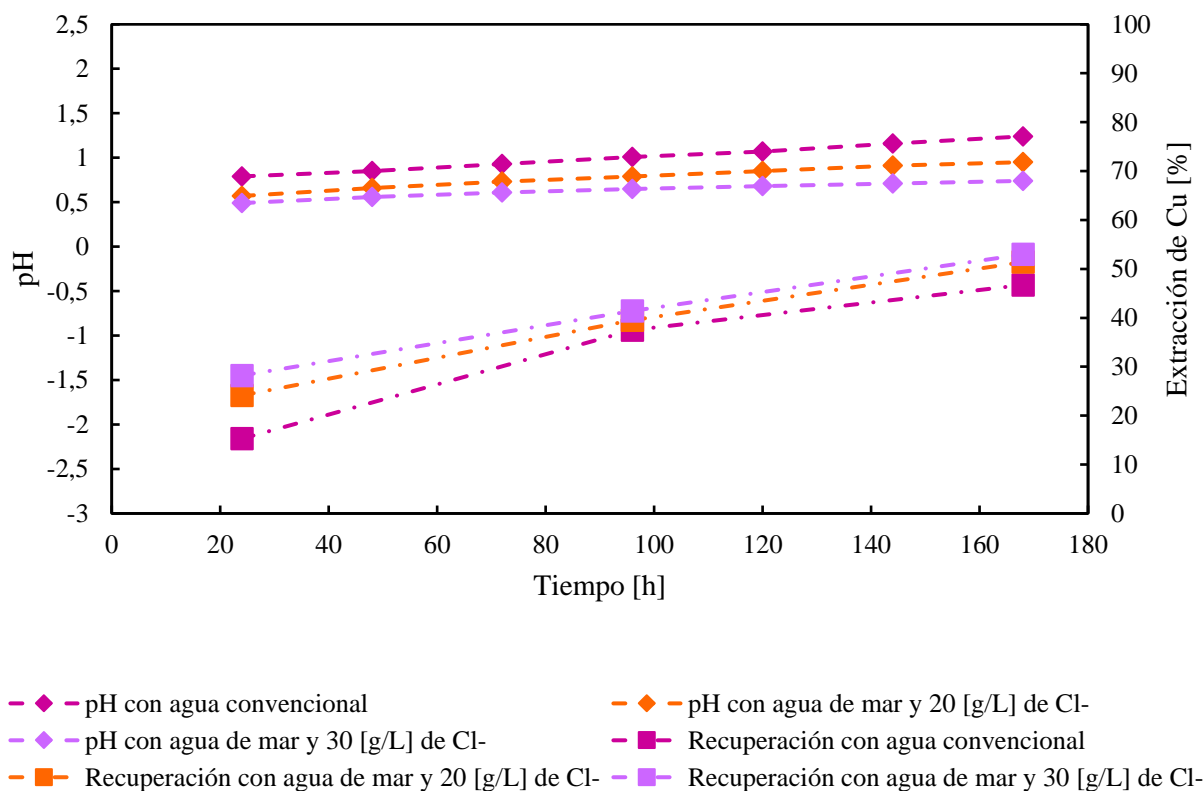


FIGURA 4.13. EFECTO DEL PH SOBRE LA DISOLUCIÓN DE CU EN MINERAL DE ÓXIDOS EN COLUMNAS DE LIXIVIACIÓN POR 168 HORAS Y USANDO 0,2 M DE H_2SO_4 Y 0,5 [g/L] DE Cu^{+2} , VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE CLORURO Y EL TIPO DE AGUA UTILIZADA.

En la Fig. 4.14 se observa el comportamiento de acidez y recuperación que presenta la COLUMNA 2, la que contiene agua de mar y 20 [g/L], así como aquella presente en la COLUMNA 4, la cual corresponde a un duplicado de la primera prueba mencionada, evidenciando la tendencia lineal que ocurre con el pH y con la curva de extracción de Cu, cuyas diferencias son mínimas e indican el comportamiento que se presenta bajo esta concentración de cloruro. La COLUMNA 2 destaca con un rango de pH de 0,57 – 0,95, mientras que la COLUMNA 4 se define con una acidez inicial de 0,56 al transcurrir 24 horas del proceso de lixiviación y concluir con un pH de 0,96 en un período de 168 horas, lo que evidencia una tendencia de características idénticas y con valores muy similares, mientras que con respecto a la recuperación se repite este factor, donde los valores de extracción de Cu rondan el 50%, demostrando que no existe una gran influencia del mineral de ganga, específicamente arcillas, al momento de realizar el proceso de lixiviación. En relación al pH, este posee cifras inferiores a 1, donde la acidez logra influir sobre la disolución del mineral de interés, lo cual es producto de la actividad de los protones.

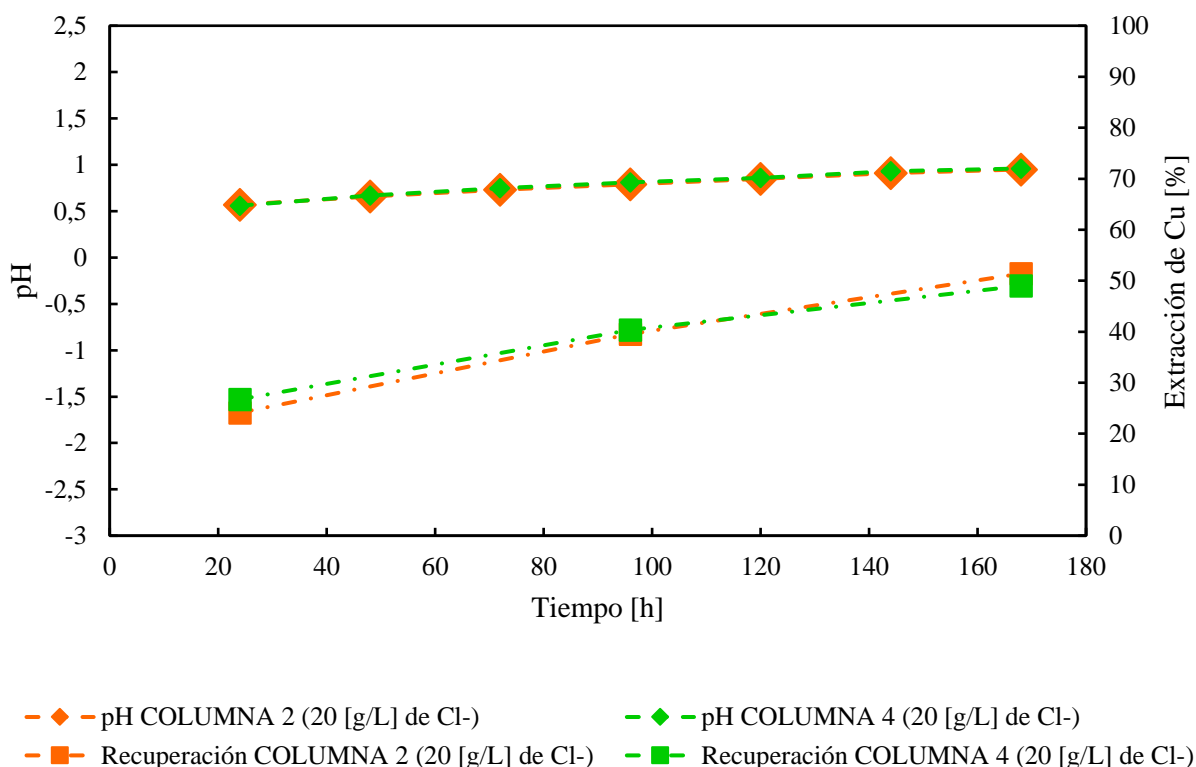


FIGURA 4.14. EFECTO DEL PH SOBRE LA DISOLUCIÓN DE CU EN MINERAL DE ÓXIDOS DUPLICANDO LA PRUEBA EXPERIMENTAL CON 20 [g/L] DE CLORURO CON AGUA DE MAR POR 168 HORAS Y USANDO 0,2 M DE H₂SO₄ Y 0,5 [g/L] DE CU⁺².

4.5. Discusión sobre la lixiviación clorurada para sulfuros y óxidos

Utilizar cloruro en la disolución de cobre influye de manera diferenciada para el mineral sulfurado y mineral oxidado, debiendo resaltar la preponderancia que puede adoptar el mineral de arcillas sobre el proceso de lixiviación y la recuperación obtenida. La presencia de un medio clorurado influye, sin duda, sobre alguno de los parámetros de la lixiviación, transformándose en un factor de gran relevancia para el proceso como tal.

En la presente investigación el mineral de interés para sulfuros se encuentra presente en la calcopirita, la que es reconocida por presentar una capa pasivante que sería la principal causante de la disminución de las tasas de disolución, tal como señala Hackl *et al.* en 1995, por ello se ha definido un tiempo de lixiviación mayor a 30 días, para así afrontar la cinética de disolución lenta. Un mayor tiempo de lixiviación logra generar una ventaja con la interacción de cloruro, pues precisamente la presencia de iones cloruro contribuye a la cinética de lixiviación, beneficiando mayores recuperaciones (Velásquez *et al.*, 2010b), además de generar un efecto sobre el potencial y pH del mineral, donde se ve favorecido un incremento de la acidez que conduce una mayor actividad del protón H^+ y, sumado a ello, un aumento del potencial de solución que aumenta la tasa de recuperación, presente en la Fig. 4.7 y Fig. 4.11. La concentración de cloruro que se adiciona a la solución lixivante no significa que la disolución de cobre aumente de manera lineal a través del tiempo, tal como lo corrobora Velásquez *et al.* en el año 2010(b), donde menciona que altas concentraciones de cloruro no son esenciales para obtener una buena recuperación, pues en el presente estudio se analiza con una concentración máxima de 30 [g/L] de Cl^- , logrando obtener una mayor recuperación que aquellas que poseen menor cantidad de estos iones, pero si se efectúan pruebas con una mayor cantidad de Cl^- no se asegura que se logren mejores recuperaciones.

El mineral de óxidos posee cuprita (óxido de cobre) para extraer el Cu de interés y, adicionalmente, cuenta con calcopirita, pero contrario a lo que ocurre con los sulfuros, este tipo de mineral posee una muy buena cinética de disolución, por ello se define un tiempo de lixiviación de tan solo una semana, donde la Fig. 4.4 demuestra que la presencia de cloruro no afecta en mayor medida sobre la tasa de recuperación, teniendo un leve incremento con una mayor concentración de Cl^- , pudiendo reafirmar lo que señala Velásquez y Reyes en 2018, donde mencionan que la presencia de cloruro es un factor neutral para la lixiviación. En cuanto al potencial de solución, este sufre un aumento ante la presencia de un medio clorurado, mientras que el pH disminuye su valor.

4.6. Discusión sobre la Hidrometalurgia como alternativa al proceso de concentración

Implementar la lixiviación de minerales sulfurados se ha transformado en un gran desafío para la industria minera, buscando obtener altas recuperaciones por medio de esta vía en conjunto con lograr la utilización del agua de una manera eficiente, donde precisamente la Hidrometalurgia destaca por tener un menor consumo de este recurso respecto a la concentración de minerales (en base a datos presentados por Cochilco en 2021, la concentración reporta un 58,7% de su utilización, contrastando notablemente con el 11,4% que demuestra el proceso hidrometalúrgico).

En base a los resultados obtenidos se comprueba que la Hidrometalurgia se transforma en una oportunidad real y concreta para adoptar el procesamiento de minerales de tipo óxidos y sulfuros, donde en estos últimos se logran recuperaciones mayores al 60% implementando agua de mar y la adición de cloruro, lo que en definitiva comprueba que es posible llevar a cabo una adecuada gestión hídrica y que es posible optimizar el consumo de agua, sin necesidad de incurrir en pérdidas y en una elevada ocupación de este recurso. Pero, sin duda, un aspecto fundamental por destacar consiste en no requerir la implementación de agua continental para lograr obtener resultados exitosos en la recuperación de Cu, ya que tal como lo menciona Velásquez y Quezada en la investigación realizada en el año 2010, se exhiben resultados similares al momento de realizar pruebas de lixiviación en columnas para agua de mar, agua dulce y agua destilada. Este último punto corrobora que la Hidrometalurgia es capaz de alcanzar elevadas disoluciones de cobre en el mineral de sulfuros con tan solo implementar la lixiviación y que además se lleva a cabo una mejora en la gestión de los procesos productivos para reducir la demanda del recurso hídrico, lo cual se ha transformado en un factor preponderante en los últimos años ante la escasez hídrica que afecta al planeta y en donde el rubro minero no debe estar exento.

Aún existen numerosas variables por controlar y mejorar, que de ser posible podrían conducir a una mayor optimización en el consumo de agua, donde lo fundamental es contribuir con la obtención de metales de alta pureza y sin incurrir en un gasto excesivo del recurso hídrico, donde especialmente es la demanda de agua la que requiere de alternativas y soluciones que disminuyan su consumo, siendo precisamente la Hidrometalurgia la que apunta como el proceso capaz de cambiar las cifras actuales y contribuir con un aporte substancial a la industria.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

Los objetivos propuestos en la presente investigación fueron cumplidos a cabalidad, pudiendo realizar un minucioso estudio de lixiviación empleando mineral sulfurado y oxidado utilizando agua de mar, logrando identificar las variables y factores que influyeron durante el proceso, en especial asociado a los parámetros analizados respecto a potencial de oxidación y pH, lo cual fue posible ante el diseño de una matriz experimental que condujo a evaluar cada uno de los parámetros, además de lograr recuperar más de un 60% de cobre para el caso de sulfuros y alrededor de un 50% para óxidos, lo cual demuestra y corrobora que la implementación de agua de mar y iones de cloruro contribuyen a un beneficio en la tasa de recuperación de cobre, en especial respecto a los sulfuros.

La caracterización química del mineral de sulfuros indicó una ley de cobre de 0,42% en peso, mientras que para el mineral de óxidos destaca con un porcentaje de 4,56%. El análisis mineralógico arrojó como mena principal de cobre la calcopirita, esto para el caso de sulfuros, con un 3%, acompañada de una alta presencia de mica y muscovita; por otra parte, el mineral definido como óxidos se reconoce que posee características para definirlo como mixto, ya que presenta calcopirita (8,02%) y cuprita (5,87%).

La utilización de agua de mar en contraste con agua convencional logra demostrar resultados exitosos y con una considerable tasa de recuperación, lo cual no solo se debe a la aplicación del agua de mar como tal (considerando de manera teórica que esta posee 20 [g/L] de Cl^-), sino que se atribuye a la adición de iones cloruro a las soluciones lixiviantes con el objetivo de verificar su efecto sobre la disolución de cobre. En base a las pruebas experimentales realizadas se logra establecer que la máxima recuperación y disolución del mineral se obtiene en la prueba que contiene 0,2 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4), 0,5 [g/L] de Cu^{+2} y 30 [g/L] de Cl^- , alcanzado una recuperación de 64,48% para sulfuros durante un período de 1080 horas (45 días) y un 52,95% para óxidos durante 168 horas (7 días), considerando una temperatura ambiente en cada uno de los ensayos llevados a cabo.

Respecto a la tasa de recuperación alcanzada en ambos tipos de minerales se define que los resultados logran ser exitosos, en especial ante la presencia de arcillas que conducen a dificultar el

proceso de lixiviación, obteniendo recuperaciones sobre 50% en períodos de tiempo limitado, en especial al tratarse de sulfuros que poseen una cinética lenta.

El agua de mar como parte de la solución lixivante, sin ser tratada previamente, además de la adición de iones cloruro permite favorecer la cinética de disolución del mineral sulfurado de cobre ante la formación de complejos de cloruro de cobre, contribuyendo de igual manera con la porosidad de la capa pasivante de este tipo de minerales, al permitir una mejor difusividad del reactivo para que alcance el centro de la partícula. En los óxidos la presencia de cloruro no cambia la cinética del mineral, ya que este de manera natural posee una rápida disolución de cobre, pero contribuye a cambiar parámetros que interfieren en el proceso de lixiviación.

Durante la lixiviación se registraron valores de potencial de oxidación que variaron en el rango de 593,9 a 635,1 mV (vs SHE) para sulfuros y de 604,8 a 636,3 mV (vs SHE) para óxidos, donde se comprueba que al aumentar la concentración de cloruro se genera un incremento de manera gradual sobre este parámetro, lo que afecta únicamente al mineral sulfurado, favoreciendo un aumento en la tasa de recuperación.

Los resultados obtenidos en relación al pH se definen en torno a valores de 0,40 y 1,94 para mineral de sulfuros y de 0,40 a 1,24 para mineral de óxidos, donde a medida que aumenta la concentración de cloruro se produce una disminución de la acidez, lo cual se atribuye a la presencia de estos iones que aumentan la actividad de los protones (H^+). Adicionalmente, cada una de las curvas obtenidas para las respectivas pruebas experimentales posee una tendencia en aumento del pH a medida que transcurre el período de lixiviación, lo que verifica el consumo del ácido por parte del mineral.

Los resultados del presente estudio reafirman que la presencia de una concentración de cloruro conduce a aumentar los niveles de recuperación en el mineral de sulfuros, obteniendo cifras mayores al 60% en un período de 45 días, sin embargo, sobre el mineral oxidado no genera mayores incidencias, pero ello permite afirmar que la implementación de agua de mar para ambos tipos de minerales no genera dificultades o efectos negativos sobre la lixiviación, pudiendo ser implementada para llevar a cabo el proceso de manera industrial. En cuanto a las recuperaciones exhibidas, se obtienen valores que rondan en porcentajes similares, donde la principal diferencia radica en el período en que se genera dicha extracción de Cu, siendo solo de 7 días para óxidos, lo que se explica ante la cinética lenta que poseen los sulfuros, pero que se debe continuar investigando para disminuir dicho período y transcurso de lixiviación.

Las recuperaciones obtenidas reflejan que es factible aplicar la vía hidrometalúrgica para el procesamiento de minerales sulfurados, debiendo buscar variaciones respecto a determinados parámetros con el fin de reducir el período de lixiviación, tales como concentración de cloruro, tiempo de curado, temperatura, entre otros, lo cual conduce a buenos resultados en un menor período de tiempo, sin embargo, es importante contrastar qué tan competitiva resulta ser esta tecnología respecto al proceso de concentración, donde en cuanto a la extracción de cobre se demuestra que es posible obtener valores elevados a partir de la primera etapa en ambos procesos, pero a diferencia de la flotación, la lixiviación requiere de períodos más largos para procesar el mineral y obtener resultados exitosos, lo cual puede variar en base a los parámetros que se aplica para realizar las operaciones y que se transforma en un estudio constante con el objetivo de resolver este desafío. La modificación de parámetros no es el único aspecto por mejorar para lograr una mayor competitividad entre ambos procesos, sino que se deben tener en consideración otras variables, tal como el mineral a tratar, donde la Hidrometalurgia debe enfocarse en la forma correcta en que debe ser procesado cada tipo de mineral de sulfuros, no solo respecto a sulfuros como la calcopirita, sino también sulfuros secundarios y no solamente aquellos de cobre, proyectándose para emplear la lixiviación en todo tipo de minerales y a gran escala.

La Hidrometalurgia toma especial relevancia cuando se habla de disminuir el consumo de agua, producto de que la escasez hídrica toma un papel importante en la industria minera chilena y resulta fundamental innovar en medidas que contribuyan a procesos más eficientes. Dentro de este ámbito, es la vía hidrometalúrgica la que logra una mayor ventaja, no solo por su menor consumo de agua asociado, sino que cada vez se plantean nuevas tecnologías para procesar el mineral mediante este método y con ello obtener mejores recuperaciones y menores costos, lo que se ha logrado de manera exitosa y que debe continuar progresando.

Es relevante continuar fomentando el desarrollo de técnicas que avancen en la línea de dar uso a la capacidad instalada de Hidrometalurgia, con el fin de tener una alternativa sobre el proceso de concentración y que no solo se enfoque en lo económico, sino también en lo ambiental. Adicionalmente, es necesario fomentar el escalamiento de aquellas tecnologías que han sido investigadas y aplicadas y que representan una mejora en el proceso productivo de carácter hidrometalúrgico, pues esto permite no solo una mayor eficiencia hídrica en sus operaciones, sino también, un manejo responsable y adecuado del agua.

5.1. Recomendaciones

Para pruebas experimentales que se realicen a futuro es conveniente efectuar un análisis químico detallado al agua de mar que será utilizada, esto con la finalidad de definir los diversos iones que se encuentran presentes y la concentración de los mismos, lo cual permitirá tener un mayor control del proceso de lixiviación y un mayor ajuste de los parámetros.

Establecer un mayor tiempo de curado y pretratamiento sobre el mineral para disminuir el período de lixiviación y verificar si esto conduce a un aumento en las recuperaciones en un menor transcurso de tiempo, especialmente al tratarse de sulfuros.

Realizar ensayos experimentales bajo las mismas condiciones descritas en el presente estudio, pero considerando un mineral que no posea presencia de arcillas, cuyo objetivo principal es conocer si esto provoca una diferencia en la tasa de recuperación y en qué porcentaje influye la existencia de este tipo de ganga.

Aplicar pruebas en columnas de lixiviación con 0,2 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4), 0,5 [g/L] de iones cúpricos (Cu^{+2}) y variando la concentración de cloruro desde 0 [g/L] a valores sobre 100 [g/L], con tal de comprobar si un aumento de estos iones provoca una mayor recuperación o posee un límite donde posteriormente se mantiene de manera constante o comienza a decrecer.

Variar la temperatura a la cual se lleva a cabo el estudio, considerando no solo una temperatura ambiental, sino en rangos superiores y así conocer la incidencia de este factor sobre las recuperaciones en ambos tipos de mineral.

Efectuar un estudio y análisis en procesos posteriores de la Hidrometalurgia, como Extracción por Solventes (SX) y Electro-obtención (EW), a partir del PLS obtenido en las columnas de lixiviación, de manera de examinar el efecto que posee la adición de iones de cloruro en estas etapas.

CAPÍTULO 6: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Álvarez, C. (2015). Diseño de planta de lixiviación en pila para la unidad de procesos hidrometalúrgicos, Codelco, División Teniente. [Memoria para optar al título de Ingeniero Civil Químico]. Facultad de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso.
- Backit, A. (2016). Proceso CuproChlor®: Tecnología Hidrometalúrgica para la Lixiviación de Minerales Sulfurados. Minera Michilla S.A. <https://www.sonami.cl/v2/wp-content/uploads/2016/03/04.-PROCESO-CUPROCHLOR-TECNOLOGIA-HIDROMETALURGICA-PARA-LA-LIXIVIACION-DE-MINERALES-SULFURADOS.pdf>
- Bartlett, R.W. Solution Mining: Leaching and Fluid Recovery of Materials; Routledge: Abingdon, UK, 1992; ISBN 978-2881245466.
- Beiza, L. (2012). Lixiviación de mineral y concentrado de calcopirita en medios clorurados. Metallurgy.
- Bouffard, S. C. (2005). Review of agglomeration practice and fundamentals in heap leaching. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 26 (3-4), pp 233-294.
- Broggi, I. (2015). Hidrometalurgia del cobre. Lixiviación. Fundamentos y aplicaciones. <https://hydrometallurgyperu.wordpress.com/2015/04/16/hola-mundo/>
- Carneiro, M. F. C. & Leão, V. A. (2007). The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate. Hydrometallurgy; 87 (3-4); pp 73–82. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.01.005>
- COCHILCO. (2009). Biolixiviación: Desarrollo Actual y sus Expectativas. Dirección de Estudios y Políticas Públicas.
- COCHILCO. (2015). Caracterización de los costos de la gran minería del cobre. Dirección de Estudios y Políticas Públicas. https://www.cochilco.cl/Listado%20Temtico/Informe_caracterizacion_de_los_costos.pdf
- COCHILCO. (2017). Sulfuros primarios: desafíos y oportunidades. Dirección de Estudios y Políticas Públicas. Ministerio de Minería. https://www.cochilco.cl/Listado%20Temtico/sulfuros%20primarios_desaf%3%ADos%20y%20oportunidades.pdf

- COCHILCO. (2020). Anuario de Estadísticas del Cobre y Otros Minerales. pp 73–75. www.cochilco.cl
- COCHILCO. (2020). Consumo de agua en la minería del cobre al 2019. Dirección de Estudios y Políticas Públicas. https://www.cochilco.cl/Listado%20Temtico/2020%2010%2030%20Consumo%20de%20agua%20en%20la%20mineria%20del%20cobre%20al%202019_version%20final.pdf
- Concha, F; Alvez, A. & Vergara, M. (2020). Minería, Energía y Agua. Situación Actual. Serie Comunicacional CRHIAM. Universidad de Concepción. <http://www.crhiam.cl/>
- Debernardi, G. & Carlesi, C. (2013). Chemical-Electrochemical Approaches to the Study Passivation of Chalcopyrite. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Vol. 34, pp 10–41. <http://dx.doi.org/10.1080/08827508.2011.623745>
- Domic, E. (2001). Hidrometalurgia, fundamentos, procesos y aplicaciones. Santiago, Chile: Ellis Horwood Limited.
- Duque, R. (2014). Lixiviación de minerales sulfurados de cobre de baja ley en columnas unitarias utilizando la tecnología CuproChlor. [Memoria para optar al título de Ingeniero Civil de Minas]. Departamento de Ingeniería de Minas, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. <https://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/131917/Lixiviaci%c3%b3n%20de%20minerales%20sulfurados%20de%20cobre%20de%20baja%20ley.pdf?sequence=4&isAllowed=y>
- Dutrizac, J. E. (1981). The dissolution of chalcopyrite in ferric sulfate and ferric chloride media. *Metall Mater Trans B* Vol. 12, pp 371–378. <https://doi.org/10.1007/BF02654471>
- Dutrizac, J. E. (1992). The leaching of sulphide minerals in chloride media. *Hydrometallurgy*, 29(1-3), 1–45. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(92\)90004-J](https://doi.org/10.1016/0304-386X(92)90004-J)
- Free, M. (2013). *Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications*. 10.1002/9781118732465.
- Hackl, R. P.; Dreisinger, D. B.; Peters, E. & King, J. A. (1995). Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media. *Hydrometallurgy*, Vol. 39, pp 25–48. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00023-A](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00023-A)
- Haldar, S. K. (2020). Chapter 1 – Minerals and rocks. *Introduction to Mineralogy and Petrology (Second Edition)*. pp 1–51. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820585-3.00001-6>

- Havlík, T. (2008). Havlík, T. (2008). Chapter 16 – The Current State and Prospects of Hydrometallurgical Processes. *Hydrometallurgy*, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, pp. 479–534. <https://doi.org/10.1533/9781845694616.479>
- Helle, S. & Kelm, U. (2005). Experimental leaching of atacamite, chrysocolla and malachite: Relationship between copper retention and cation exchange capacity. *Hydrometallurgy*, 78 (3–4), pp 180–186. <https://doi-org.utralca.idm.oclc.org/10.1016/j.hydromet.2005.03.005>
- Ibáñez, T. & Velásquez, L. (2013). Lixiviación de la calcopirita en medios clorurados. *Revista de Metalurgia*, Vol. 49 (2), pp 131–144. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1217>
- Jansen, M. & Taylor, A. (2003). Overview of gangue mineralogy issues in oxide copper heap leaching. In *Proceedings of the ALTA Conference*, Perth, WA, Australia; p. 32.
- Jaramillo, G. (2021). Escasez hídrica: ¿Cómo prepararse frente a este nuevo escenario? *La Tercera; PienSA Digital*. <https://www.latercera.com/piensa-digital/noticia/escasez-hidrica-como-prepararse-frente-a-este-nuevo-escenario/REHWMVSGZVGOJJ45ETS3FWKHCE/>
- Klauber, C.; Parker, A.; van Bronswijk, W. & Watling, H. (2001). Sulphur speciation of leached chalcopyrite surfaces as determined by X-ray photoelectron spectroscopy. *International Journal of Mineral Processing*, 62 (1-4), pp 65-94.
- Lu, Z. Y.; Jeffrey, M. I. & Lawson, F. (2000a). An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy*, 56 (2), pp 145–155. [https://doi-org.utralca.idm.oclc.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00068-2](https://doi-org.utralca.idm.oclc.org/10.1016/S0304-386X(00)00068-2)
- Lu, Z. Y.; Jeffrey, M. I. & Lawson, F. (2000b). The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions. *Hydrometallurgy*; 56 (2), pp 189–202. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00075-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00075-X)
- Miranda, N. (2012). Factibilidad Técnica de la aglomeración y posterior lixiviación de minerales oxidados, sulfurados y mezclas con cloruro de sodio y sulfato férrico. [Proyecto para optar al Título de Ingeniero Civil en Metalurgia Extractiva]. Facultad de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. http://opac.pucv.cl/pucv_txt/Txt-5500/UCF5621_01.pdf
- MOP. (s. f.). Mesa Nacional del Agua – Primer Informe. Ministerio de Obras Públicas. https://www.mop.cl/Prensa/Documents/Mesa_Nacional_del_Agua_2020_Primer_Informe_Enero.pdf
- Muller, E. Chloride heap leaching. W.O.07, 134343 A2. (2006).

- Muñoz, M. J. (2019). Extracción de metales por Hidrometalurgia: Procesamiento de cobre y zinc. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear, Universidad Politécnica de Valencia.
- Nikoloski, A.N. & O'Malley, G.P. (2018). The acidic ferric sulfate leaching of primary copper sulfides under recycle solution conditions observed in heap leaching. Part 1. Effect of standard conditions. *Hydrometallurgy*, 178, pp 231–239. <https://doi-org.utralca.idm.oclc.org/10.1016/j.hydromet.2018.05.006>
- Parker, A.; Klauber, C.; Kougiannos, A.; Watling, H.R. & van Bronswijk, W. (2003). An X-ray photoelectron spectroscopy study of the mechanism of oxidative dissolution of chalcopyrite. *Hydrometallurgy*, 71 (1–2), pp 265–276.
- Pérez, K.; Toro, N.; Campos, E.; González, J.; Jeldres, R.I.; Nazer, A. & Rodriguez, M.H. (2019). Extraction of Mn from Black Copper Using Iron Oxides from Tailings and Fe⁺² as Reducing Agents in Acid Medium. *Metals*, 9 (10), 1112.
- Rauld, J.; Aroca, F.; Montealegre, R. & Backit, A. Non – biochemical method to heap leach copper concentrates. US 6,926,753 B2. (2005).
- Retamal, V. (2020). Efecto del uso de agua de mar en el proceso de lixiviación agitada de un mineral sulfurado de cobre. [Memoria para optar al título de Ingeniera Civil de Minas]. Facultad de Ingeniería, Universidad de Talca. <http://dspace.utralca.cl/bitstream/1950/12710/3/2020A000451.pdf>
- Revista Nueva Minería y Energía. (2018). Nuevas alternativas para la Hidrometalurgia. pp 30–31.
- Thao, N. T. P.; Tsuji, S.; Jeon, S.; Park, I.; Tabelin, C. B.; Ito, M. & Hiroyoshi, N. (2020). Redox potential-dependent chalcopyrite leaching in acidic ferric chloride solutions: Leaching experiments. *Hydrometallurgy*, 194, 105299. <https://doi-org.utralca.idm.oclc.org/10.1016/j.hydromet.2020.105299>
- Toro, N.; Ghorbani, Y.; Turan, M.D., Robles, P. & Gálvez, E. (2021). Gangues and Clays Minerals as Rate-Limiting Factors in Copper Heap Leaching: A Review. *Metals*; 11(10):1539. <https://doi.org/10.3390/met11101539>
- Velásquez-Yévenes, L. (2009). The kinetics of the dissolution of chalcopyrite in chloride media. [Thesis for the degree of doctor of Philosophy of Murdoch University]. Murdoch University, Australia.

- Velásquez-Yévenes, L.; Nicol, M. & Miki, H. (2010a). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: Part 1. The effect of solution potential. *Hydrometallurgy*; 103 (1–4), pp 108–113. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.001>
- Velásquez-Yévenes, L.; Miki, H. & Nicol, M. (2010b). The dissolution of chalcopyrite in chloride solutions: Part 2: Effect of various parameters on the rate. *Hydrometallurgy*; 103 (1–4); pp 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.004>
- Velásquez-Yévenes, L.; Torres, D. & Toro, N. (2018). Leaching of chalcopyrite ore agglomerated with high chloride concentration and high curing periods. *Hydrometallurgy*, 181, pp 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.004>
- Velásquez-Yévenes, L. & Quezada-Reyes, V. (2018). Influence of seawater and discard brine on the dissolution of copper ore and copper concentrate. *Hydrometallurgy*; 180, pp 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.07.009>
- Viera, M. (2021). La continuidad de la minería ante crisis de recursos hídricos. *Columna de opinión*, Reporte Minero. <https://www.reporteminero.cl/noticia/columnistas/2021/09/mineria-crisis-hidrica-manuel-viera>
- Watling, H. R. (2006). The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides—A review. *Hydrometallurgy*, 84 (1–2), pp 81–108. <https://doi.org.ualca.idm.oclc.org/10.1016/j.hydromet.2006.05.001>
- Wisskirchen, C. W., J.; Vásquez, F., WIM. (2012). Proceeding of 3rd International Congress on Water Management in the Mining Industry, In *Considerations for seawater in mining: Approaches to evaluate ARD and metals leaching potential.*, Valenzuela, F. W., J., Ed. Santiago, Chile, 2012; pp 524–534.
- Zhong, S. & Li, Y. (2019). An improved understanding of chalcopyrite leaching kinetics and mechanisms in the presence of NaCl. *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 8, pp 3487–3494. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.020>

CAPÍTULO 7: APÉNDICES

7.1. Apéndice A: Recuperación de Cu mediante técnica de espectrofotometría en mineral de sulfuros

TABLA 7.1. RECUPERACIÓN DE CU EN COLUMNA 1 DE MINERAL DE SULFUROS EMPLEANDO AGUA CONVENCIONAL Y SIN PRESENCIA DE CLORURO.

COLUMNA 1 – SULFUROS			
Agua convencional; 0,2 M de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄); 0,5 [g/L] de Cl ⁻			
N. de Muestra	N. de días	N. de horas	Recuperación de Cu [%]
1	3	72	4,07
2	7	168	7,34
3	10	240	10,97
4	14	336	14,14
5	17	408	18,08
6	21	504	21,43
7	24	576	24,21
8	28	672	27,31
9	31	744	31,12
10	35	840	34,31
11	38	912	36,90
12	42	1008	39,65
13	45	1080	39,31

TABLA 7.2. RECUPERACIÓN DE CU EN COLUMNA 2 DE MINERAL DE SULFUROS EMPLEANDO AGUA DE MAR Y 20 [g/L] DE CLORURO.

COLUMNA 2 – SULFUROS			
Agua de mar; 0,2 M de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄); 0,5 [g/L] de Cu ⁺² ; 20 [g/L] de Cl ⁻			
N. de Muestra	N. de días	N. de horas	Recuperación de Cu [%]
1	3	72	13,52
2	7	168	16,79
3	10	240	20,41
4	14	336	23,59
5	17	408	27,52
6	21	504	30,88
7	24	576	33,66
8	28	672	36,75
9	31	744	40,57
10	35	840	43,75
11	38	912	46,35
12	42	1008	49,09
13	45	1080	51,84

TABLA 7.3. RECUPERACIÓN DE CU EN COLUMNA 3 DE MINERAL DE SULFUROS EMPLEANDO AGUA DE MAR Y 30 [g/L] DE CLORURO.

COLUMNA 3 – SULFUROS			
Agua de mar; 0,2 M de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄); 0,5 [g/L] de Cu ⁺² ; 30 [g/L] de Cl ⁻			
N. de Muestra	N. de días	N. de horas	Recuperación de Cu [%]
1	3	72	25,78
2	7	168	29,05
3	10	240	32,67
4	14	336	35,85
5	17	408	39,78
6	21	504	43,14
7	24	576	46,91
8	28	672	49,01
9	31	744	51,82
10	35	840	55,01
11	38	912	56,61
12	42	1008	58,35
13	45	1080	60,09

TABLA 7.4. RECUPERACIÓN DE CU EN COLUMNA 4 DE MINERAL DE SULFUROS EMPLEANDO AGUA DE MAR Y 20 [g/L] DE CLORURO (PRUEBA DE LIXIVIACIÓN REALIZADA COMO DUPLICADO DE COLUMNA 2).

COLUMNA 4 – SULFUROS			
Agua de mar; 0,2 M de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄); 0,5 [g/L] de Cu ⁺² ; 30 [g/L] de Cl ⁻			
N. de Muestra	N. de días	N. de horas	Recuperación de Cu [%]
1	3	72	26,08
2	7	168	29,35
3	10	240	32,98
4	14	336	37,15
5	17	408	40,09
6	21	504	42,45
7	24	576	44,22
8	28	672	45,32
9	31	744	48,13
10	35	840	50,32
11	38	912	53,91
12	42	1008	54,66
13	45	1080	56,40

7.2. Apéndice B: Recuperación de Cu mediante técnica de espectrofotometría en mineral de óxidos

TABLA 7.5. RECUPERACIÓN DE CU EN COLUMNA 1 DE MINERAL DE ÓXIDOS EMPLEANDO AGUA CONVENCIONAL Y SIN PRESENCIA DE CLORURO.

COLUMNA 1 – ÓXIDOS			
Agua convencional; 0,2 M de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄); 0,5 [g/L] de Cl ⁻			
N. de Muestra	N. de días	N. de horas	Recuperación de Cu [%]
1	1	24	15,27
2	2	48	20,55
3	3	72	26,50
4	4	96	32,92
5	5	120	37,82
6	6	144	43,03
7	7	168	47,18

TABLA 7.6. RECUPERACIÓN DE CU EN COLUMNA 2 DE MINERAL DE ÓXIDOS EMPLEANDO AGUA DE MAR Y 20 [G/L] DE CLORURO.

COLUMNA 2 – ÓXIDOS			
Agua de mar; 0,2 M de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄); 0,5 [g/L] de Cu ⁺² ; 20 [g/L] de Cl ⁻			
N. de Muestra	N. de días	N. de horas	Recuperación de Cu [%]
1	1	24	15,30
2	2	48	21,57
3	3	72	26,52
4	4	96	32,94
5	5	120	40,84
6	6	144	47,05
7	7	168	51,20

TABLA 7.7. RECUPERACIÓN DE CU EN COLUMNA 3 DE MINERAL DE ÓXIDOS EMPLEANDO AGUA DE MAR Y 30 [G/L] DE CLORURO.

COLUMNA 3 – ÓXIDOS			
Agua de mar; 0,2 M de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄); 0,5 [g/L] de Cu ⁺² ; 30 [g/L] de Cl ⁻			
N. de Muestra	N. de días	N. de horas	Recuperación de Cu [%]
1	1	24	28,21
2	2	48	35,48
3	3	72	41,43
4	4	96	45,85
5	5	120	51,75
6	6	144	52,96
7	7	168	55,11

TABLA 7.8. RECUPERACIÓN DE CU EN COLUMNA 4 DE MINERAL DE ÓXIDOS EMPLEANDO AGUA DE MAR Y 20 [G/L] DE CLORURO (PRUEBA DE LIXIVIACIÓN REALIZADA COMO DUPLICADO DE COLUMNA 2).

COLUMNA 2 – ÓXIDOS			
Agua de mar; 0,2 M de ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄); 0,5 [g/L] de Cu ⁺² ; 20 [g/L] de Cl ⁻			
N. de Muestra	N. de días	N. de horas	Recuperación de Cu [%]
1	1	24	38,74
2	2	48	41,02
3	3	72	42,97
4	4	96	44,39
5	5	120	45,29
6	6	144	48,50
7	7	168	49,65