



UNIVERSIDAD NACIONAL DE CATAMARCA  
FACULTAD DE TECNOLOGIA Y CIENCIAS APLICADAS

**OBTENCIÓN DE COBRE EN  
MENAS DE DISTINTAS  
MINERALOGÍAS POR MEDIO  
DE LA DUPLA  
SULFATO/CLORO**

**ALUMNO: MARIO EXEQUIEL CARRIZO  
MU: 01065**

**DIRECTOR: FERNANDO TORRES**

**CO-DIRECTOR: GERMAN RODRIGUEZ**

**2024**

### **AGRADECIMIENTOS**

*A Dios y la Virgen por la fortaleza y cuidado hacia mi persona y todos mis seres queridos.*

*A mis padres, por ser las mejores personas que conozco, por ser la bondad reencarnada y por apoyarme y ser tan sinceros conmigo siempre, haciéndome crecer como persona.*

*A mis hermanos y a toda mi familia, gracias por hacer de mí una mejor persona y por quererme siempre de una forma tan pura y bonita y hacia quienes sólo puedo expresar mi más sincero y profundo agradecimiento por su apoyo infinito*

*A mis queridos amigos que he hecho a lo largo de esta de formación. Simplemente, gracias por haber aparecido en mi vida y haberme ayudado en tantas ocasiones.*

*A mi Director, Doctor Ing. Fernando Torres que me ayudo y enseñó para lograr realizar mi trabajo final.*

*Al Ing. German Rodríguez, por su predisposición y enseñanza a lo largo de este hermoso trayecto.*

*A Manuel Lucero por su acompañamiento y predisposición durante todo este trabajo.*

*A la Universidad Nacional de Catamarca por brindarme la posibilidad de poder haber estudiado la carrera en la cual me encuentro y permitir formarme como profesional.*

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este trabajo se realizaron ensayos de lixiviación de minerales de cobre con características mineralógicas distintas aplicando la dupla ácido sulfúrico/cloruro de sodio, con el fin de analizar sus resultados en términos de recuperaciones y compararlos con los métodos tradicionales.

Los ensayos se realizaron en frascos rotantes (Bottle Rolls), variando la concentración de ácido sulfúrico y cloruro de sodio, tiempo de lixiviación, temperatura, pH. Además, el mineral fue sometido a pretratamiento que consistió en aglomeración, variación de la temperatura y el tiempo de reposo.

- En menas sulfuradas de cobre el uso de la dupla permitió obtener recuperaciones que varían desde un 86,68% hasta un 90,03%.
- Comparativamente lixiviando con ácido sulfúrico (considerada como “blanco”) se obtuvieron recuperaciones que varían entre 13,65% y 18,79%.
- En pruebas realizadas con mineral oxidado de cobre con presencia de altas concentraciones de arsénico, se obtuvo una recuperación de 80,39 %, mientras que la extracción de arsénico (As en solución) fue del 7,6%.
- Si se comparan los resultados con lo obtenido en pruebas “blanco” se observa que sin el uso de la dupla la recuperación de cobre fue del 41,4% y el arsénico en solución fue del 17,73%.
- Ha quedado demostrado que el método es aplicable a todas las mineralogías posibles en un yacimiento “tipo” de cobre, con una recuperación global muy aceptable.
- La aplicación de la dupla ácido sulfúrico/cloruro de sodio permite obtener una solución rica de cobre con bajo contenido de arsénico, que luego se concentra selectivamente en cobre mediante la extracción por solventes y por último aplicar la electo obtención para producir cátodos de cobre, que tienen un valor comercial muy superior a un concentrado obtenido por flotación y con la ventaja de poder aplicarlo en menas con alto contenido de arsénico.

## ABSTRACT AND CONCLUSION

In this work, leaching tests were carried out on copper minerals with different mineralogical characteristics, in order to analyze their results in terms of recoveries and compare them with traditional methods.

The tests were carried out in rotating bottles (Bottle Rolls), varying the concentration of sulfuric acid and sodium chloride, leaching time, temperature, pH. In addition, the mineral was subjected to a pretreatment that consisted of agglomeration, variation in temperature and rest time.

- In less sulphured copper, the use of the duo allowed recoveries that varied from 86.68% to 90.03%. Comparatively, leaching with sulfuric acid (considered as “white”) recovered recoveries varying between 13.65% and 18.79%.
- In tests carried out with oxidized copper ore with the presence of high concentrations of arsenic, a copper recovery of 80.39% was obtained, while the extraction of arsenic (as in solution) was 7.6%.
- If the results are compared with what was obtained in “blank” tests, it is observed that without the use of the duo, the recovery of copper was 41.4% and arsenic in solution was 17.73%.
- It has been demonstrated that the method is applicable to all possible mineralogies in a “typical” copper deposit, with a very acceptable overall recovery.
- The application of the sulfuric acid/sodium chloride duo allows obtaining a rich copper solution with low arsenic content, which is then selectively concentrated in copper through solvent extraction and finally applying the electro-obtaining to produce copper cathodes, which They have a much higher commercial value than a concentrate obtained by flotation and with the advantage of being able to apply it in ores with high arsenic content.

## INTRODUCCIÓN

El cobre se encuentra en la naturaleza en su estado nativo y formando numerosos compuestos con el oxígeno y el azufre, dando lugar a los minerales óxidos, sulfuros secundarios y sulfuros primarios.

El cobre en sus variedades se encuentra presente en distintos tipos de yacimientos minerales. Los más comunes son los pórfidos cupríferos; que son cuerpos mineralizados que se extienden en diferentes direcciones y en grandes extensiones. Los cuales son una fuente fundamental de cobre.

Estos yacimientos se caracterizan por presentar diferentes zonificaciones, iniciando con una zona lixiviada, una zona de óxidos, sulfuros primarios y secundarios. Los sulfuros primarios se encuentran en mayor abundancia en la corteza terrestre y su mena más abundante es la calcopirita.

La industria minera requiere satisfacer la demanda de cobre a través de la explotación y procesamiento de los minerales mencionados, para ello los metalurgistas deben encontrar la mejor forma de procesarlos con el objeto de obtener la mayor recuperación global, debido a que, por ejemplo: un mineral oxidado se comporta con altas recuperaciones cuando se lixivia con ácido sulfúrico, mientras si se pretende lixiviar un mineral sulfurado secundario o primario de cobre, las recuperaciones obtenidas son bajas. De otra manera si seleccionamos aplicar la flotación como método para extraer cobre de estas menas, se puede decir que funciona mejor a los minerales secundarios de cobre y en menor medida con los primarios y oxidados.

El uso de la dupla sulfato/cloro logra recuperar cobre en las menas en las que la lixiviación ácida lo hace en mucha menor medida, por lo que, se estima que la recuperación global con este método podría transformarlo en el elegido ya que, además de recuperar más cobre, logra poner menor cantidad de arsénico en solución lo cual facilita los procesos posteriores a la lixiviación, como la extracción por solvente y finalmente la electrolisis, obteniendo un producto con menores cantidades de arsénico con un valor comercial superior.

## **OBJETIVOS DEL TRABAJO**

### Objetivo General

- Estudiar la aplicación de la dupla  $H_2SO_4/NaCl$ . en muestras de portadoras de cobre con distintas mineralogías, con el fin de analizar sus resultados en términos de recuperaciones para distintos tipos de menas y compararlos con los métodos tradicionales.

### Objetivos Específicos:

- Determinar la recuperación de cobre mediante el uso de la dupla  $H_2SO_4-NaCl$  en distintas menas de cobre.
- Estudiar la termodinámica del proceso.
- Realizar ensayos de lixiviación en las distintas menas de cobre y analizar la cinética de lixiviación en cada caso.
- Comparar la recuperación de cobre obtenida aplicando directamente sobre el mineral y sobre un concentrado, producto de una flotación.
- Analizar el comportamiento del arsénico presente en menas de cobre aplicando este proceso.

## INDICE

### **CAPITULO I: INTRODUCCIÓN**

|  |    |
|--|----|
| 1. FORMACIÓN DE YACIMIENTOS Y ESTADO NATURAL DE LOS MINERALES DE COBRE ..... | 13 |
| 1.1 Influencia de las especies mineralógicas en la lixiviación .....         | 16 |
| 1.2 Lixiviación química de minerales sulfurados.....                         | 18 |
| 1.3 Lixiviación de sulfuros .....  | 20 |
| 1.4 Azufre elemental como producto de la lixiviación .....                   | 21 |

### **CAPITULO II: LA CALCOPIRITA**

|  |    |
|--|----|
| 2. LA CALCOPIRITA .....  | 24 |
| 2.1 Lixiviación de la calcopirita en medio sulfato/cloro .....                     | 27 |
| 2.2 Pasivación de la calcopirita .....   | 27 |
| 2.3 Mecanismos de disolución de la calcopirita .....                               | 30 |
| 2.4 Disolución en medio oxidante .....   | 30 |
| 2.5 Disolución en medio oxidante-reductora.....                                    | 30 |
| 2.6 Disolución no oxidante .....   | 31 |
| 2.7 Complejos formados en la lixiviación de la calcopirita en medio clorurado..... | 31 |

### **CAPITULO III: TRATAMIENTO DE MINERAL**

|  |    |
|--|----|
| 3. PRETRATAMIENTO DEL MINERAL .....            | 35 |
| 3.1 Aglomerado .....                           | 35 |
| 3.2 Pretratamiento en medio Sulfato-Cloro..... | 35 |

### **CAPITULO IV: MODELOS CINÉTICOS DE LIXIVIACIÓN**

|  |    |
|--|----|
| 4. MODELOS CINÉTICOS DE LIXIVIACIÓN .....  | 38 |
| 4.1 Modelo del núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño constante ..... | 38 |
| 4.2 Control difusional a través de la película líquida.....                              | 38 |
| 4.3 Control difusional a través de la capa reaccionada .....                             | 39 |
| 4.4 Control por reacción química .....   | 41 |

### **CAPITULO V: EL ARSÉNICO**

|   |    |
|---|----|
| 5. EL ARSÉNICO PRESENTE EN MINERALES .....              | 43 |
| 5.1 Química del arsénico.....                           | 44 |
| 5.2 Lixiviación de la enargita en medio clorurado ..... | 45 |

### **CAPITULO VI: LIXIVIACIÓN DE UN MINERAL SULFURADO**

|   |    |
|---|----|
| 6. ENSAYOS EN UN MINERAL SULFURADO DE COBRE .....                         | 48 |
| 6.1 Preparación del mineral .....   | 48 |
| 6.1.1 Análisis químico para determinar la ley de cabeza del mineral ..... | 49 |
| 6.1.2 Ataque del mineral .....  | 49 |

## OBTENCIÓN DE COBRE DE DIFERENTES MINERALOGÍAS POR MEDIO DE LA DUPLA SULFATO/CLORO

---

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 6.1.3 | Análisis de la concentración de cobre con el espectrómetro de absorción atómica ...  | 51 |
| 6.2   | ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN PRELIMINARES.....   | 51 |
| 6.2.1 | Ensayo preliminar N°1 (Ep-1) .....   | 51 |
| 6.2.2 | Imágenes de la experiencia (Ep-1) .....  | 53 |
| 6.2.3 | Ensayo preliminar en probeta (EP-2).....   | 55 |
| 6.2.4 | Imágenes de la experiencia de forma cronológica .....  | 57 |
| 6.2.5 | Análisis de resultados de las pruebas con la aplicación de la dupla sin aglomerar en frasco, aglomerando en probeta y ambas sin dejar en reposo..... | 59 |

### **CAPITULO VII: LIXIVIACIÓN DE UN MINERAL SULFURADO EN MEDIO SULFATO/CLORO**

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 7.    | Procedimiento para los ensayos con aglomeración y tiempo de reposo .....               | 61 |
| 7.1.1 | Pretratamiento N°1 (Pre-1) .....   | 63 |
| 7.1.2 | Pretratamiento N°2 (Pre-2) .....   | 64 |
| 7.1.3 | Pretratamiento N°3 (Pre-3) .....   | 65 |
| 7.1.4 | Pre-tratamiento N°4 (Pre-4) .....  | 67 |
| 7.2   | Ensayos en medio sulfato sin adición de cloruro de sodio (“Blancos”) .....             | 68 |
| 7.2.1 | Blanco N°1 .....   | 68 |
| 7.2.2 | Blanco N°2 .....   | 70 |
| 7.2.3 | Blanco N°3 .....   | 71 |
| 7.2.4 | Blanco N°4 .....   | 72 |
| 7.3   | Ensayos de lixiviación de un concentrado de cobre .....                                | 74 |
| 7.3.1 | Flotación.....   | 74 |
| 7.3.2 | Ensayo de lixiviación de concentrado de flotación con el uso de cloruro de sodio ..... | 75 |
| 7.3.3 | Ensayo de lixiviación de concentrado de flotación sin el uso de cloruro de sodio ..... | 76 |

### **CAPITULO IIX: LIXIVIACIÓN DE UN MINERAL OXIDADO CON ARSÉNICO EN MEDIO SULFATO/CLORO**

|                          |  |    |
|--------------------------|--|----|
| 8.                       | ENSAYOS DE UN MINERAL OXIDADO CON PRESENCIA DE ARSÉNICO.....         | 79 |
| 8.1                      | Determinación de ley de cabeza de cobre (Cu) y Arsénico (As) .....   | 81 |
| 8.2                      | Ensayo para determinar la recuperación de Cu y extracción de As..... | 81 |
| 8.3                      | Ensayos en medio sulfato sin la adición de cloruro de sodio .....    | 82 |
| CONCLUSIONES             | .....  | 85 |
| Mineral sulfurado        | .....  | 85 |
| Mineral oxidado          | .....  | 85 |
| Concentrado de flotación | .....  | 85 |
| RECOMENDACIONES          | .....  | 86 |
| BIBLIOGRAFÍA             | .....  | 87 |

### **ANEXO I: CONSUMO DE REACTIVOS**



|  |    |
|--|----|
| 9. Consumo de reactivos.....   | 90 |
| 9.1 Caso hipotético (mineral sulfurado) .....                          | 90 |
| 9.2 Consumo de solución en el proceso de lixiviación .....             | 91 |
| 9.3 Cantidad de ácido utilizada en el pretratamiento del mineral ..... | 92 |
| 9.4 Cantidad total de ácido y agua necesaria en el proceso .....       | 93 |
| 9.5 Consumo de sal en el proceso.....                                  | 94 |
| 9.6 Costos de reactivos a utilizar .....                               | 94 |

## INDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1:</b> Esquema típico de un yacimiento pórfido de cobre, cercano a la superficie, erosionado y sometido a fenómenos de meteorización y oxidación [1].....                   | 14 |
| <b>Figura 1.1:</b> Tratamiento de lixiviación de sulfuro y tipo de producto final para el azufre contenido [1].<br>.....  | 20 |
| <b>Figura 1.2:</b> Diagrama de Eh-pH del azufre a 25°C a medida que la temperatura se estrecha el campo de estabilidad del S <sup>0</sup> , hasta que desaparece a los 150°C [1]..... | 22 |
| <b>Figura 2.1:</b> Diagrama Pourbaix del sistema Cu-Fe-S a 25 °C, [Cu <sup>+2</sup> ]= [Fe <sup>+2</sup> ]=[Fe <sup>+3</sup> ]=0.1M [6].....  | 25 |
| <b>Figura 2.2:</b> Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-Cl-H <sub>2</sub> O a 25°C, concentraciones molares unitarias, presión 1 bar [7]......   | 26 |
| <b>Figura 2.3:</b> Efecto del Cl sobre el potencial de equilibrio del sistema Cu-Cl-H <sub>2</sub> O. Concentraciones de especies 10 <sup>-2</sup> M a 25°C [12]......                | 32 |
| <b>Figura 2.4:</b> Distribución de especies del sistema Cu <sup>+</sup> - Cl <sup>-</sup> a [Cu <sup>+</sup> ]= 1.2x10 <sup>-2</sup> M a 25 °C [6]. .....                             | 33 |
| <b>Figura 3:</b> Calcopirita en medio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (caracterizada por presentar una estructura acicular) [14]......   | 36 |
| <b>Figura 3.1:</b> Calcopirita en medio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaCl (caracterizada por presentar una estructura tipo agujas) [14]. .....                                     | 36 |
| <b>Figura 4:</b> Control difusional a través de la película gaseosa o film [13]......   | 38 |
| <b>Figura 4.1:</b> Control difusional a través de la capa reaccionada [13]......  | 40 |
| <b>Figura 4.2:</b> Control químico [13]. .....  | 41 |
| <b>Figura 5:</b> Configuración estructural del arseniato y el arsenito [15]. .....  | 44 |
| <b>Figura 5.1:</b> Diagrama de Eh-pH para el sistema As-H <sub>2</sub> O a 25 °C y presión total de 1 bar [15]......  | 45 |
| .....   | 48 |
| <b>Figura 6:</b> Reducción de tamaño con trituradora de rolos.....  | 48 |
| <b>Figura 6.1:</b> Molino de barras de laboratorio.....   | 49 |
| <b>Figura 6.1.1:</b> Pesada de la muestra.....  | 50 |
| <b>Figura 6.1.2:</b> Reactivos utilizados. ....   | 50 |
| <b>Figura 6.1.3:</b> Ataque bajo campana y filtrado. ....   | 50 |
| <b>Figura 6.2:</b> Recuperación vs tiempo del ensayo Ep-1. [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=1%, [NaCl]= 30g/kg de mineral.....   | 52 |
| <b>Figura 6.2.1:</b> Balón utilizado para la experiencia.....   | 53 |

## OBTENCIÓN DE COBRE DE DIFERENTES MINERALOGÍAS POR MEDIO DE LA DUPLA SULFATO/CLORO

---

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 6.2.2:</b> Balón con pulpa agitando. ....   | 53 |
| <b>Figura 6.2.3:</b> Medición de pH, Eh y temperatura. ....   | 54 |
| <b>Figura 6.2.4:</b> Balón y pulpa. ....  | 54 |
| <b>Figura 6.2.6:</b> Pesada de muestra de mineral sulfurado y NaCl. ....  | 57 |
| <b>Figura 6.2.8:</b> Producto de la aglomeración. ....  | 58 |
| <b>Figura 6.2.9:</b> Cargado de probeta con mineral aglomerado. ....  | 59 |
| <b>Figura 7:</b> Pesada de mineral y NaCl. ....   | 61 |
| <b>Figura 7.1:</b> Frasco utilizado para la lixiviación. ....   | 61 |
| <b>Figura 7.1.2:</b> Mineral aglomerado y frascos en reposo por 15 días. ....   | 62 |
| <b>Figura 7.1.3:</b> Tratamiento térmico. ....  | 62 |
| <b>Figura 7.1.4:</b> Muestras filtrándose para su posterior análisis químico. ....  | 63 |
| <b>Figura 7.1.5:</b> Muestras listas para realizar Lectura en el equipo. ....   | 63 |
| <b>Figura 7.1.6:</b> Recuperación vs tiempo del ensayo Pre-1. [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=33,33%, [NaCl]=50 g/kg de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixivante. ....   | 64 |
| <b>Figura 7.1.7:</b> Recuperación vs tiempo del ensayo Pre-2. [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]= 50%, [NaCl]= 50 g/kg de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixivante. ....  | 65 |
| <b>Figura 7.1.8:</b> Recuperación vs tiempo del ensayo Pre-3. [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]= 33,33%, [NaCl]= 50g/kg de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixivante. ....  | 66 |
| <b>Figura 7.1.9:</b> Recuperación vs tiempo variando la temperatura del ensayo Pre-4. [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]= 50%, [NaCl]= 50 g/kg de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixivante. ....                          | 67 |
| .....   | 69 |
| <b>Figura 7.2:</b> Recuperación vs tiempo para el ensayo “Blanco N°1”. [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=33,33%, [NaCl]=0%. ....  | 69 |
| <b>Figura 7.2.1:</b> Recuperación vs tiempo del ensayo “Blanco 2”. [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]= 50%, [NaCl]= 0%. ....   | 70 |
| <b>Figura 7.2.3:</b> Recuperación vs tiempo del ensayo “Blanco 3”. [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]= 33.33%, [NaCl]= 0%, temperatura= 60°C. ....   | 71 |
| <b>Figura 7.2.4:</b> Recuperación vs tiempo del ensayo “Blanco 4”. [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]= 50 %, [NaCl]= 0%, temperatura= 60°C. ....   | 72 |
| <b>Figura 7.3:</b> Colector y espumante. ....   | 74 |
| <b>Figura 7.3.1:</b> Flotación. ....  | 75 |
| <b>Figura 7.3.2:</b> Recuperación vs tiempo de ensayo de flotación. [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=50 %, [NaCl]= 50 g/kg en mineral y 30 g/l de solución. ....   | 76 |
| <b>Figura 7.3.3:</b> Recuperación vs tiempo del ensayo “blanco de flotación”. [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=50 %, [NaCl]=0%. ....   | 77 |
| <b>Figura 8:</b> Diagrama de flujo de procesamiento de minerales por lixiviación y flotación. ....  | 79 |
| <b>Figura N° 8.1:</b> Diagrama de flujo de alternativa de procesamiento de concentrados de cobre con alto contenido de As por medio de lixiviación en medio sulfato/cloro. ....   | 80 |
| <b>Figura 8.2:</b> Recuperación vs tiempo de cobre y extracción de Arsénico del ensayo sobre un mineral oxidado. [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=50%, [NaCl]= 50 g/kg de mineral aglomerado, 30 g/l de solución lixivante. .... | 82 |

**Figura 8.3:** Recuperación vs tiempo de cobre y extracción de Arsénico.  $[H_2SO_4]=50\%$ ,  $[NaCl]=0$ . .....83

**Figura 10:** Precio del  $H_2SO_4$  por tonelada. ....95

**Figura 10.1:** Precio del NaCl por tonelada. ....95

## INDICE DE TABLAS

**Tabla 1.1:** Principales especies minerales de cobre de importancia económica, agrupadas según su ubicación aproximada en el yacimiento, con su composición química [1].....17

**Tabla 1.2:** Velocidades de disolución de las diferentes especies de cobre, al ser expuestas a una disolución de ácido sulfúrico diluido, ordenadas según sus cinéticas relativas [1]. ....18

**Tabla 1.3:** Listado de las especies minerales de la familia de los sulfuros más comunes [1]. ....19

**Tabla 1.4:** Ley de cabeza promedio de un mineral sulfurado.....51

**Tabla 1.5:** Tiempos de control de Eh-pH, temperatura, toma de muestras durante la lixiviación de un mineral sulfurado. ....52

**Tabla 1.6:** Recuperación del ensayo Ep-1.  $[H_2SO_4]=1\%$ ,  $[NaCl]= 30g/kg$  de mineral.....52

**Tabla 1.7:** Tiempo de lixiviación y toma de muestras del ensayo Ep-2.  $[H_2SO_4]=20\%$ ,  $[NaCl]= 30g/kg$  de mineral aglomerado. ....55

**Tabla 1.8:** Tasa de riego del ensayo Ep-2.....56

**Tabla 1.9:** Eh y pH en diferentes tiempos del ensayo Ep-2. ....56

**Tabla 2:** Recuperaciones vs tiempo del ensayo Ep-2.  $[H_2SO_4]=20\%$ ,  $[NaCl]= 30g/kg$  de mineral aglomerado. ....56

**Tabla 2.1:** Tiempo de toma de muestras y recuperaciones del ensayo Pre-1.  $[H_2SO_4]=33,33\%$ ,  $[NaCl]=50 g/kg$  de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixivante. ....64

**Tabla 2.2:** Tiempo de toma de muestras y recuperaciones del ensayo Pre-2.  $[H_2SO_4]= 50\%$ ,  $[NaCl]= 50 g/kg$  de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixivante. ....65

**Tabla 2.3:** Tiempo de toma de muestras y recuperaciones del ensayo Pre-3.  $[H_2SO_4]= 33,33\%$ ,  $[NaCl]= 50g/kg$  de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixivante. ....66

**Tabla 2.4:** Tiempo de toma de muestras y recuperaciones del ensayo Pre-4.  $[H_2SO_4]= 50\%$ ,  $[NaCl]= 50 g/kg$  de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixivante. ....67

**Tabla 2.5:** Recuperaciones de los diferentes ensayos realizados.....68

**Tabla 2.6:** Tiempo de toma de muestras y recuperaciones del ensayo “Blanco 1”.  $[H_2SO_4]= 33,33\%$ ,  $[NaCl]= 0\%$ .....69

**Tabla 2.4.1:** Tiempo de toma de muestras y recuperaciones del ensayo “Blanco 2”.  $[H_2SO_4]= 50\%$ ,  $[NaCl]= 0\%$ .....70

**Tabla 2.8:** tiempo de toma de muestras y recuperaciones del ensayo “Blanco 3”.  $[H_2SO_4]= 33.33\%$ ,  $[NaCl]= 0\%$ , temperatura= 60°C.....71

**Tabla 2.9:** Recuperaciones del ensayo “Blanco 4”.  $[H_2SO_4]= 50 \%$ ,  $[NaCl]= 0\%$ , temperatura= 60°C....72

**Tabla 3:** Tiempo de toma de muestras y recuperaciones del ensayo de flotación.  $[H_2SO_4]= 50\%$ ,  $[NaCl]= 50 g/kg$  de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixivante. ....76

## OBTENCIÓN DE COBRE DE DIFERENTES MINERALOGÍAS POR MEDIO DE LA DUPLA SULFATO/CLORO

---

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabla 3.1:</b> Tiempo de toma de muestras y recuperaciones de ensayo “Blanco de flotación”. [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=50 %, [NaCl]= 0 %.                         | 77 |
| <b>Tabla 3.2:</b> Ley de Cabeza de Cu de un mineral oxidado.  | 81 |
| <b>Tabla 3.3:</b> Ley de Cabeza de As de un mineral oxidado.  | 81 |
| <b>Tabla 3.4:</b> Recuperación de cobre de un mineral oxidado [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=50%, [NaCl]= 50 g/kg de mineral aglomerado, 30 g/l de solución lixivante.   | 81 |
| <b>Tabla 3.5:</b> Extracción de arsénico de un mineral oxidado. [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=50%, [NaCl]= 50 g/kg de mineral aglomerado, 30 g/l de solución lixivante. | 82 |
| <b>Tabla 3.6:</b> Recuperación de cobre de un mineral oxidado. [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=50%, [NaCl]=0.   | 83 |
| <b>Tabla 3.7:</b> Extracción de Arsénico de un mineral oxidado. [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=50%, [NaCl]=0.  | 83 |

# **CAPITULO I**

## **INTRODUCCIÓN**

## 1. FORMACIÓN DE YACIMIENTOS Y ESTADO NATURAL DE LOS MINERALES DE COBRE

De acuerdo con las disciplinas que estudia la geología, existen numerosos fenómenos que explican la formación y transformación de los yacimientos minerales, hasta alcanzar la madures económica para ser explotados. En este contexto nos referimos a los yacimientos de cobre tipo porfídicos, lo que les otorga una gran importancia económica.

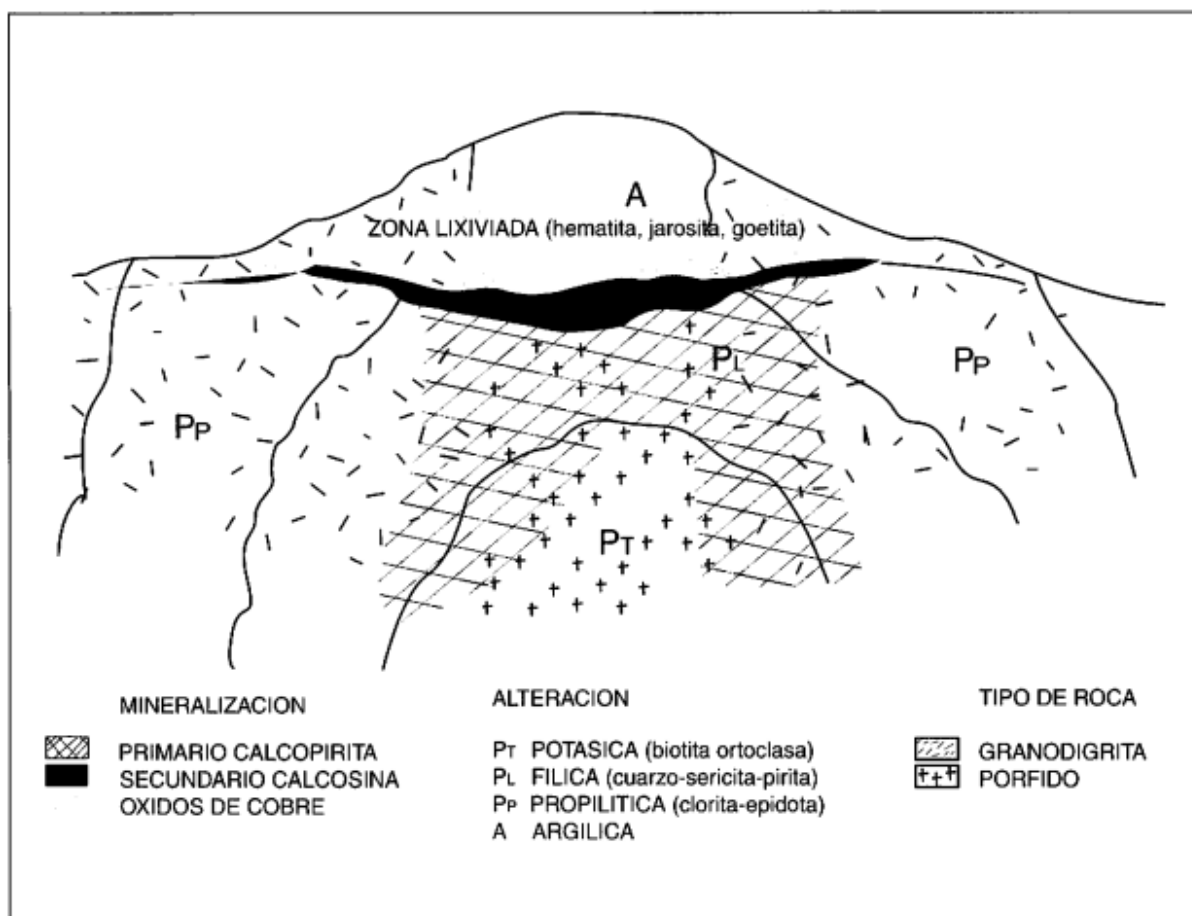
De esta manera se puede decir que el típico yacimiento pórfido de cobre, en su estado original de formación, corresponde a un cuerpo intrusivo, de tipo monzonita/dacita, que contiene mineralización primaria finamente diseminada de calcopirita  $\text{CuFeS}_2$  y de piritita  $\text{FeS}_2$  con subproductos tales como la molibdenita  $\text{MoS}_2$ , oro - generalmente en estado nativo, es decir como  $\text{Au}^0$  - y plata, sea esta nativa o como sulfuro,  $\text{Ag}^0$  y  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Generalmente, este tipo de yacimientos primario ha sido sometido, por un largo tiempo geológico - medido en millones de años - a una intensa transformación producida por fenómenos de oxido-reducción.

Entre estos se pueden destacar, en primer lugar, los que suceden en profundidad, como son los de oxidación hidrotermal, que ocurren a altas presiones y temperaturas, muy superiores a las atmosféricas y/o ambientales.

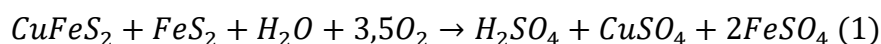
También contribuyen a estas transformaciones otros fenómenos de meteorización y oxidación, en condiciones más cercanas al ambiente atmosférico, particularmente cuando el yacimiento esta más cercano a la superficie o la erosión lo ha dejado expuesto a ella. La alteración que producen diversos niveles de agua superficial, las sales que en ella se disuelven, sus contenidos de oxígeno disuelto y,

muy probablemente todo ello catalizado por la acción de bacterias – sulfo y ferro-oxidantes – dan origen a situación general que se describe en la siguiente figura (1):



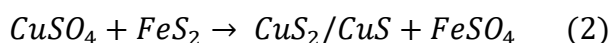
**Figura 1:** Esquema típico de un yacimiento pórfido de cobre, cercano a la superficie, erosionado y sometido a fenómenos de meteorización y oxidación [1].

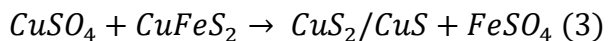
En estas condiciones esencialmente oxidantes, y actuando las bacterias como catalizadores, los sulfuros de cobre y hierro correspondientes a la mineralización primaria – básicamente constituida de calcopirita y pirita – sufren una transformación que, en su forma más simple, pueden ser representada así:



De esta manera, las soluciones ácidas de sulfato de cobre, ya agotadas en su contenido de oxígeno, descienden y reaccionan con nuevos sulfuros, pero ahora en las condiciones reductoras que prevalecen bajo el nivel freático de la napa del agua subterránea.

Así se van gradualmente convirtiendo las especies minerales primarias de pirita y calcopirita – en minerales secundarios – del tipo calcosina/covelina – según las siguientes expresiones:





Para que este sistema adquiriera cierta importancia económica, el desplazamiento de soluciones mineralizadas, a través de la roca y siguiendo el movimiento de las napas de aguas subterráneas, debiera producirse a distancias significativas. De esta forma, pueden llegar a acumularse cantidades económicamente importantes de estos sulfuros secundarios de calcosina/covelina, formando lo que se conoce como una zona de “enriquecimiento secundario”.

Una oxidación posterior de esta zona de enriquecimiento – también eventualmente catalizada por bacterias – pueden conducir a la formación de los llamados minerales oxidados, tales como: crisola, tenorita, brochantita, malaquita, atacamita, etc., según cual sea el ambiente de impurezas y/o ganga prevaleciente en el entorno en que precipitaron: abundancia relativa de oxígeno o bien disponibilidad de SiO<sub>2</sub> coloidal (ácido polisilícico), o de CO<sub>2</sub>, o bien de cloruros (por presencia de agua salada), etc. Este ambiente localmente diverso provocara, respectivamente, la formación de sulfatos y óxidos propiamente tales, de silicatos, de carbonatos, de cloruros y oxiclорuros, etc.

Así mismo, en esta etapa de transformaciones secundarias, queda de manifiesto la importancia que tienen también las reacciones entre el ácido sulfúrico y los minerales de la ganga, tales como las ortoclasas, ya que conducirán a las formaciones de arcillas.

Finalmente, para que todo lo anterior sea posible, aun considerando tiempos geológicos muy largos, la totalidad del depósito debe haber sufrido algún grado sustancial de fracturamiento – además de la erosión antes mencionada – de tal forma que se tenga una permeabilidad global favorable para el desplazamiento de las diversas soluciones mineralizadas.

Cuando el fracturamiento encauza las soluciones a través de una falla geológica que conduce, por ejemplo, una zona de mayor permeabilidad de la roca o de deposición de gravas sedimentarias con alta permeabilidad entre los clastos, la migración de dichas soluciones se ve muy favorecida y puede producirse hasta alcanzar varios kilómetros desde la zona en que se generaron las soluciones. En este nuevo punto las condiciones fisicoquímicas del ambiente receptor pueden ser muy diversas a las originales y las soluciones se precipitan, generalmente en la forma de silicatos complejos que contienen significativas cantidades de hierro y de manganeso.

Aquí se debe tener presente dos posibles situaciones, según se el ambiente receptor está formado por clastos densos y muy impermeables, donde el cobre de las soluciones no penetra, y así la mineralización que precipita pasa a “cementar” los clastos, pero estos siguen siendo estériles. En el segundo caso, se puede tratar de una roca más permeable, o de clastos más descompuestos y que actúan como una esponja, en cuyo caso las soluciones no solo precipitan en el exterior, cementando los clastos, sino que también lo hacen en el interior, cementando los clastos, sino que también lo hacen en el interior, mineralizando la roca receptora, el nuevo yacimiento así formado se conoce como “yacimiento exótico” [1].



### 1.1 Influencia de las especies mineralógicas en la lixiviación

Las especies minerales de cobre, que se muestran en la tabla (1.1) son de importancia económica, agrupadas según su ubicación aproximada por zonas en el yacimiento, incluyendo su composición química más probable y/o más frecuente y el contenido de cobre aproximado en la especie pura. Según su frecuencia y relevancia económica, los más importantes entre los minerales oxidados son la malaquita, la crisola y la atacamita; entre los minerales sulfurados secundarios, están la calcosina y la covelina, entre los sulfuros primarios, están la calcopirita y la bornita.

Desde el punto de vista de la velocidad de disolución, cualitativamente se aprecian grandes diferencias entre las especies minerales procedentes de cada zona del yacimiento. Así, las especies más corrientes se pueden agrupar en cinco categorías según su cinética relativa: muy rápida / rápida / moderada / lenta / muy lenta.

- Cinética muy rápida: en esta categoría se encuentran a los sulfuros de cobre, cloruros y carbonatos. Todos ellos se disuelven con muy poca acidez y a temperatura ambiente. Los sulfatos son solubles en agua sola; los cloruros liberan el metal y el cloro con facilidad; los carbonatos reaccionan con violencia, liberando cobre y CO<sub>2</sub> gaseoso.
- Cinética rápida: en la siguiente categoría, están los silicatos de cobre y los óxidos que contienen Cu<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> y Mn<sup>+4</sup>. Para disolver se requieren una cierta acidez, mayor que en el caso anterior. En la naturaleza, estas especies se presentan en general como pátinas y en fracturas, por lo que muestran una gran superficie expuesta; a su vez, la crisola es de estructura fibrosa y porosa, lo que facilita el acceso de soluciones; en general, la disolución comprende la ruptura relativamente débil entre Cu-O, ya que es sabido que la facilidad de disolución de un silicato está directamente determinada por la solubilidad de su óxido principal.
- Cinética moderada: en la categoría de cinética moderada se encuentra el cobre nativo y los óxidos reducidos, es decir, que contienen cobre y el hierro en los estados cuprosos Cu<sup>+1</sup> y ferroso Fe<sup>+2</sup>, respectivamente. Para disolverse requieren de un oxidante y son sensibles a la agitación, a la temperatura y a la oxigenación. Si bien estas especies también tienden a ocurrir en fracturas, presentan el inconveniente de requerir un cambio de valencia – o sea deben entregar un electrón adicional – pasando al estado cúprico y/o férrico para poder disolverse, y es sabido que la transferencia de electrones constituye siempre un paso cinético adicional y por consiguiente, más bien retardante.

OBTENCIÓN DE COBRE DE DIFERENTES MINERALOGÍAS POR MEDIO DE LA DUPLA SULFATO/CLORO

| Zona Mineralizada                                | Especie Mineralógica          | Composición Más Frecuente Para Esta Especie  | Cobre (%) |
|--|-------------------------------|--|-----------|
| Zona oxidada secundaria                          | Cobre nativo                  | $\text{Cu}^0$  | 100       |
|  | Malaquita                     | $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ó $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$                 | 57.5      |
|  | Azurita                       | $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ó $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$            | 55.3      |
|  | Chalcantita                   | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  | 25.5      |
|  | Brochantita                   | $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ó $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$                | 56.2      |
|  | Antlerita                     | $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ ó $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$                | 53.7      |
|  | Atacamita                     | $3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$    | 59.5      |
|  | Crisocola                     | $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ó $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 36.2      |
|  | Dioptasa                      | $\text{CuSiO}_2(\text{OH})_2$  | 40.3      |
|  | Neotocita                     | $(\text{Cu}_i \cdot \text{Fe}_j \cdot \text{Mn}_k)\text{SiO}_3$                                      | variable  |
|  | Cuprita                       | $\text{Cu}_2\text{O}$  | 88.8      |
|  | Tenorita                      | $\text{CuO}$   | 79.9      |
|  | Pitch / Limonita              | $(\text{Fe}_i \cdot \text{Cu}_j)\text{O}_2$  | variable  |
|  | Delafosita                    | $\text{FeCuO}_2$   | 42.0      |
|  | Copper Wad                    | $\text{CuMnO}_2\text{Fe}$  | variable  |
| Copper Pitch                                     | $\text{CuMn}_8\text{FeSiO}_2$ | variable   |           |
| Zona de enriquecimiento secundario (o supérgeno) | Calcosina                     | $\text{Cu}_2\text{S}$  | 79.9      |
|  | Digenita                      | $\text{Cu}_9\text{S}_5$  | 78.1      |
|  | Djurleita                     | $\text{Cu}_{1.95-2}\text{S}$   | variable  |
|  | Covelina                      | $\text{CuS}$   | 66.5      |
|  | Cobre nativo                  | $\text{Cu}^0$  | 100       |
| Zona primaria (o hipógena)                       | Calcopirita                   | $\text{CuFeS}_2$   | 34.6      |
|  | Bornita                       | $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  | 63.3      |
|  | Enargita                      | $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  | 48.4      |
|  | Tenantita                     | $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$   | 51.6      |
|  | Tetrahedrita                  | $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$   | 45.8      |

**Tabla 1.1:** Principales especies minerales de cobre de importancia económica, agrupadas según su ubicación aproximada en el yacimiento, con su composición química [1].

- Cinética lenta: en la siguiente categoría de cinética lenta están los sulfuros simples de cobre. La lentitud de este grupo se explica ya que aquí se requiere oxidar el azufre desde el estado sulfuro  $\text{S}^{-2}$  a sulfato  $\text{S}^{+6}$ , es decir, implica la remoción de 8 electrones. A ello se puede agregar la remoción de uno o más electrones adicionales si el cobre está en su forma cuprosa. En síntesis, para disolverse requieren de un oxidante.
- Cinética muy lenta: en la categoría de cinética muy lenta se encuentran los sulfuros dobles de cobre y el hierro, y de cobre y arsénico. Por ejemplo, en el

caso de la calcopirita se requiere oxidar el cuproso a cúprico y el sulfuro a sulfato.

En resumen, las velocidades relativas de disolución – cinética de lixiviación – de las distintas especies minerales de cobre están directamente relacionadas con el número de electrones que se necesitan remover para hacer soluble a cada una de esas especies. La información cualitativa de cinéticas relativas, se encuentran resumidas en la siguiente tabla (1.2) [1].

| Cinética Relativa                      | Tiempo de Referencia                                  | Especies Minerales de Cobre en Esta Categoría  |
|--|---|--|
| Muy Rápida<br>(a temperatura ambiente) | segundos a minutos<br>disolución es completa          | carbonatos (malaquita, azurita),<br>sulfatos (chalcantita, brochantita y antlerita)<br>y cloruros (atacamita)  |
| Rápida<br>(requiere mayor acidez)      | horas<br>disolución es completa                       | óxidos cúpricos (tenorita) y<br>silicatos (crisocola y dioplasa)   |
| Moderada<br>(requieren oxidante)       | días a semanas<br>disolución puede<br>no ser completa | cobre nativo, óxidos cuprosos (cuprita,<br>delafosita) y algunos silicatos y<br>óxidos complejos con manganeso<br>(neotocita, copper wad y copper pitch) |
| Lenta<br>(requieren oxidante)          | semanas a meses<br>disolución puede ser completa      | sulfuros simples (calcosina,<br>digenita, djurleita, covelina)   |
| Muy Lenta<br>(requieren oxidante)      | años<br>disolución es incompleta                      | sulfuros complejos (bornita,<br>calcopirita, enargita, tetrahedrita)   |

**Tabla 1.2:** Velocidades de disolución de las diferentes especies de cobre, al ser expuestas a una disolución de ácido sulfúrico diluido, ordenadas según sus cinéticas relativas [1].

### 1.2 Lixiviación química de minerales sulfurados

Las especies minerales genéricamente denominadas como minerales sulfurados, cuya definición comprende aquellas especies minerales que, además de su contenido de azufre en la forma de sulfuro – valencia menos 2 – tienen la particularidad de estar exentos de oxígeno, en la especie mineralógica propiamente tal.

En algunos casos, existen afinidades de comportamiento fisicoquímico en especies muy similares a los sulfuros – y que se encuentran asociados a ellos en los yacimientos en los que el azufre es acompañado, o bien ha sido reemplazado, por arsénico, antimonio, telurio o selenio, que son elementos que determinan especies mineralógicas de características y comportamiento metalúrgico muy similares. Estos

últimos se denominan, respectivamente: arseniuros, antimoniuros, telururos y seleniuros. Debe, eso sí, tenerse presente que estas últimas especies son menos comunes y/o abundantes, y también económicamente menos importantes que los sulfuros.

En la siguiente tabla (1.3) se muestra un listado de las especies minerales de la familia de los sulfuros – incluyendo en ella los minerales más relevantes en que el S es reemplazado con As, Sb, Te y Se – que son más abundantes y/o tienen mayor interés económico.

| Especie y su composición |                                     | Especie y su composición |                                     | Especie y su composición |                                  |
|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| Argentita                | Ag <sub>2</sub> S                   | Pirrotina                | Fe <sub>(1-x)</sub> S               | Rejalgar                 | AsS                              |
| Calcosina                | Cu <sub>2</sub> S                   | Pirita                   | FeS <sub>2</sub>                    | Oropimente               | As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>   |
| Covelina                 | CuS                                 | Marcasita                | FeS <sub>2</sub>                    | Arsenopirita             | FeAsS                            |
| Digenita                 | Cu <sub>1,8</sub> S                 | Pentlandita              | (Fe,Ni) <sub>9</sub> S <sub>8</sub> | Cobaltina                | (Co,Fe)AsS                       |
| Bornita                  | Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>    | Millerita                | NiS                                 | Niquelina                | NiAs                             |
| Calcopirita              | CuFeS <sub>2</sub>                  | Greenockita              | CdS                                 | Estibina                 | Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>   |
| Idaita                   | Cu <sub>3</sub> FeS <sub>4</sub>    | Blenda o Esfalerita      | ZnS                                 | Bismutina                | Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>   |
| Enargita                 | Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>    | Marmatita                | (ZnFe)S                             | Skutterudita             | (Co,Ni,Fe)As <sub>3</sub>        |
| Estannina                | Cu <sub>2</sub> FeSnS <sub>4</sub>  | Galena                   | PbS                                 | Calaverita               | AuTe <sub>2</sub>                |
| Tetraedrita              | Cu <sub>3</sub> SbS <sub>3,25</sub> | Linneita                 | Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub>      | Silvanita                | (Au,Ag)Te                        |
| Tenantita                | Cu <sub>3</sub> AsS <sub>3,25</sub> | Molibdenita              | MoS <sub>2</sub>                    | Proustita                | Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub> |
| Calcostibita             | CuSbS <sub>2</sub>                  | Cinabrio                 | HgS                                 | Discrasita               | Ag <sub>3</sub> Sb               |

**Tabla 1.3:** Listado de las especies minerales de la familia de los sulfuros más comunes [1].

Existen en la realidad industrial dos grandes modalidades para el tratamiento de los minerales sulfurados. En efecto, si bien su origen en los yacimientos puede ser el mismo, las tendencias habituales del tratamiento de los sulfuros han creado modalidades de:

- Tratamiento directo desde los minerales sulfurados, sea in-situ, en botaderos, o en plas; entre estos últimos cobra especial relevancia la incorporación de la lixiviación bacteriana para minerales de cobre.
- Tratamiento de concentrados sulfurados, producidos generalmente por molienda y flotación desde los minerales. Un proceso análogo es el de molienda de matas sulfuradas enfriadas y molidas (después del horno de fusión y antes de la conversión pirometalúrgica). Todos estos concentrados presentan como características generales estar finamente

molidos (típicamente bajo 200# Tyler) y presentar un pequeño volumen, con una alta ley [1].

### 1.3 Lixiviación de sulfuros

En general, las especies minerales sulfuradas son insolubles en agua, aún a altas temperaturas. Sin embargo, desde el punto de vista de su comportamiento frente a la disolución, los minerales sulfurados pueden clasificarse entre los que se disuelven:

- En presencia de ambientes reductores, generando  $H_2S$ , si se trata de un medio ácido, o bien liberando el ion sulfuro,  $S^{2-}$ , si es ambiente alcalino.
- En presencia de agentes oxidantes, generando azufre elemental  $S^0$ , el que, si bien en condiciones neutras y alcalinas se oxida a sulfato ( $SO_4^{2-}$ , mostrando valencia más 6 para el azufre), en condiciones acidas puede mantenerse estable como tal.

A continuación, se aprecia una figura (1.1), donde se aprecia un esquema que resume los distintos procesos de lixiviación de especies sulfuradas, desde la perspectiva del azufre involucrado en el sulfuro de partida.

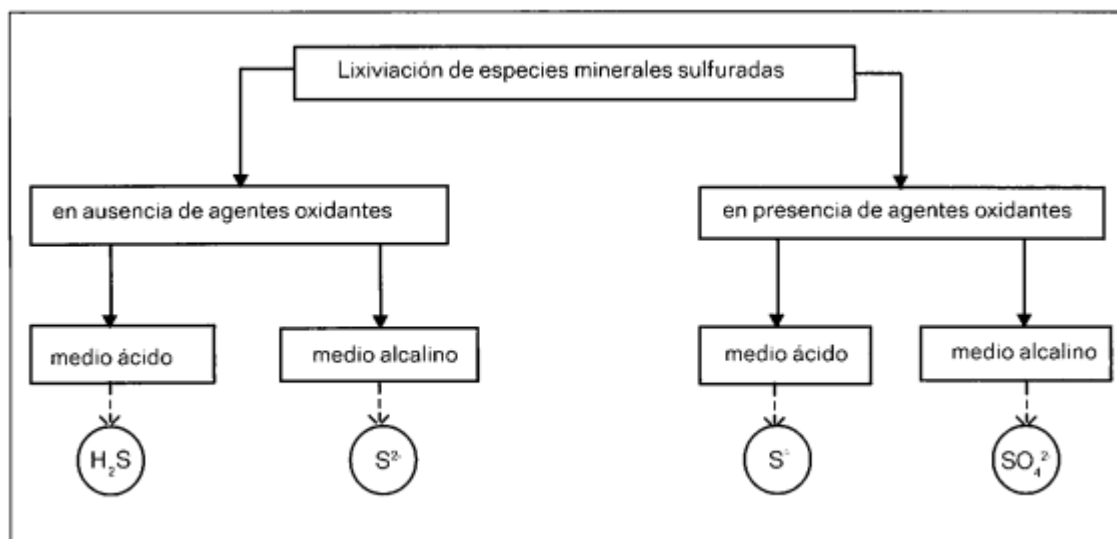
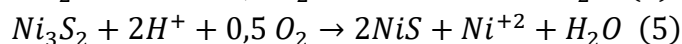
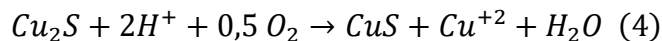


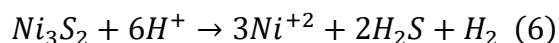
Figura 1.1: Tratamiento de lixiviación de sulfuro y tipo de producto final para el azufre contenido [1].

Lo anterior puede fácilmente visualizarse a través del diagrama Eh-pH del azufre, reparado a 25°C que se muestra en la figura (1.2), el mismo diagrama siendo muy similar, a medida que aumenta la temperatura en el rango de 25°C a 150°C, cuando se acerca a los 150°C, el campo de estabilidad del azufre elemental  $S^0$ , de va estrechando y ya a los 150°C desaparece todo.

El comportamiento de algunos sulfuros durante la lixiviación puede permanecer anómalo. Por ejemplo, el  $\text{Cu}_2\text{S}$  y el  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  forman productos intermedios,  $\text{CuS}$  y  $\text{NiS}$ , respectivamente, de acuerdo con las ecuaciones:



En ausencia de oxidantes, por ejemplo,  $\text{HCl}$  el  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  también se disuelve, pero formando  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{H}_2$ :



En estos casos, lo que ocurre es que estos sulfuros enriquecidos se comportan como si fuesen una solución sólida de un metal y un sulfuro simple. Así el  $\text{Cu}_2\text{S}$  se comporta como si fuera  $\text{Cu}^+ + \text{CuS}$ , mientras que el  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  lo hace como si fuese  $\text{Ni} + 2\text{NiS}$  [1].

#### 1.4 Azufre elemental como producto de la lixiviación

Aunque el azufre elemental es inestable en ambiente alcalino o en condiciones oxidantes, todavía puede obtenerse y aislarse al lixiviar sulfuros en esas condiciones si se agrega durante la lixiviación un solvente orgánico inmiscible capaz de disolver el azufre presente a medida que este se va formando.

Así, en la lixiviación amoniacal de sulfuros y también en medio clorhídrico, puede aislarse una buena cantidad de azufre que se vaya formando si se tiene presente un solvente apropiado, aunque en ausencia de este solvente solo se obtengan trazas de  $\text{S}^0$ . Este es el caso, por ejemplo, del tetracloroetano,  $\text{Cl}_2\text{C} = \text{CCl}_2$  (punto de ebullición  $121^\circ\text{C}$  y densidad 1,625) también conocido como percloroetileno. El solvente disuelve y extrae el  $\text{S}^0$  a medida que este se va formando y así lo protege de cualquier oxidación posterior.

Cuando durante una lixiviación se produce  $\text{S}^0$  en forma sólida, es conveniente recordar que este normalmente no es poroso, por lo tanto, constituye un obstáculo o barrera para continuar la lixiviación. Sin embargo, cuando se funde, normalmente lo hace en forma de una capa viscosa que cubre las partículas y se transforma en un retardante de la reacción. Esto puede resolverse agregando al reactor un agente tensoactivo que modifique la tensión superficial del azufre formado en la lixiviación, y así este reactivo ayuda a hacer coalescer las gotas de azufre e impide que estas cubran las partículas de mineral aun reaccionado.

En su forma elemental, el azufre puede ser fácilmente acopiado, almacenado indefinidamente, transportado o convertido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{SO}_2$  cuando se desee. De esta manera, resulta evidente que los métodos de lixiviación que terminaron produciendo azufre elemental,  $\text{S}^0$ . Así mismo, la producción de ácido sulfúrico, como subproducto, requiere de industrias alternativas que lo consuman en la misma proporción, lo que no siempre es posible combinar [1].

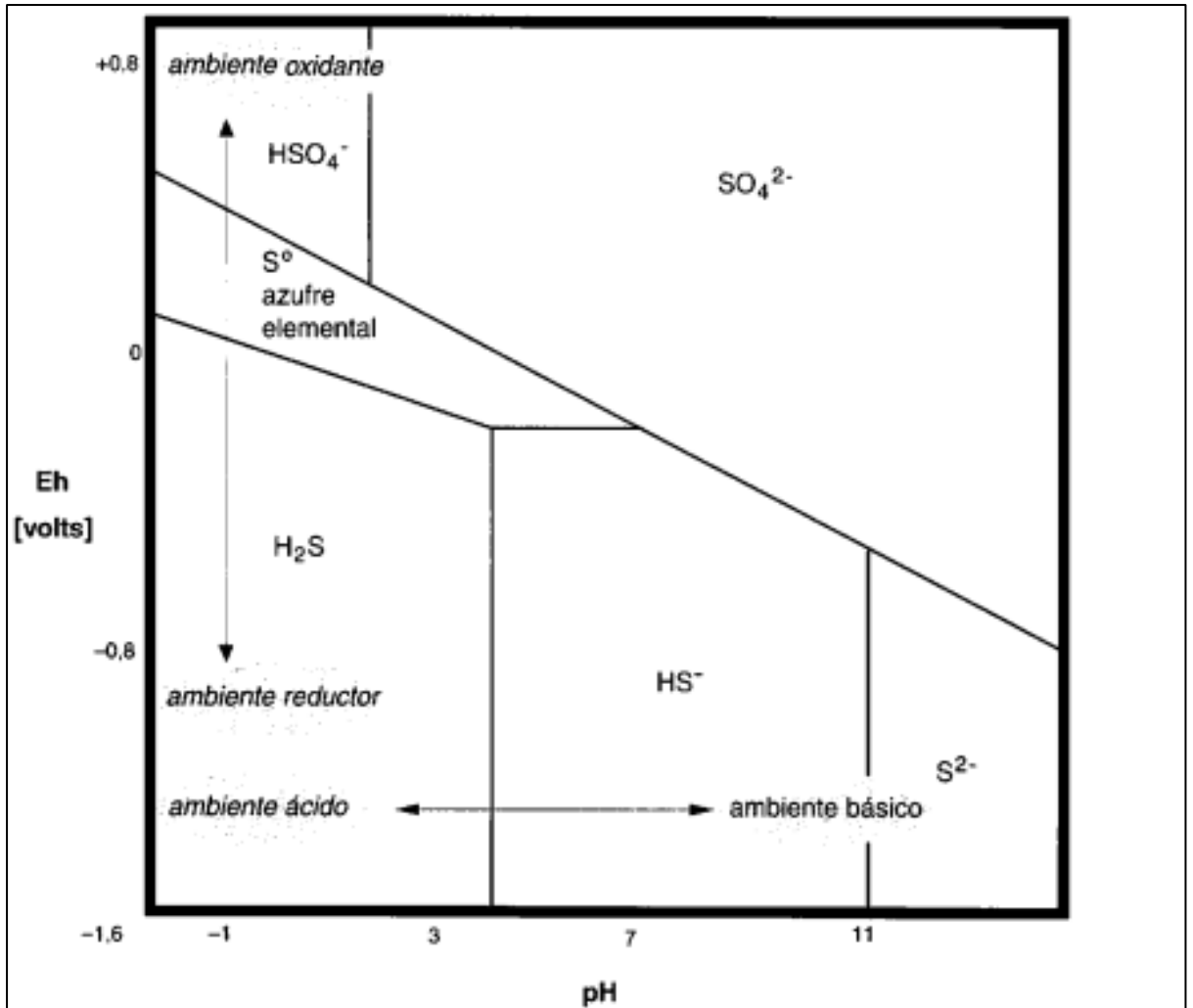


Figura 1.2: Diagrama de Eh-pH del azufre a 25°C a medida que la temperatura se estrecha el campo de estabilidad del S<sup>0</sup>, hasta que desaparece a los 150°C [1].

# **CAPITULO II**

## **LA CALCOPIRITA**



## 2. LA CALCOPIRITA

La calcopirita, ( $\text{CuFeS}_2$ ), es el mineral de cobre más abundante en la naturaleza conteniendo alrededor del 70% de las reservas de este mineral en el mundo. En los procesos metalúrgicos la calcopirita es tratada principalmente por vía pirometalúrgica, después de ser concentrada mediante un proceso de flotación.

En este sentido, la hidrometalurgia se presenta como una alternativa que presenta importantes ventajas, tales como la posibilidad de tratar minerales de baja ley (cada vez más abundantes en el caso del cobre) y el fácil control sobre los desechos, con los beneficios medio ambientales que esto conlleva. Sin embargo, la calcopirita es altamente refractaria, debido principalmente, a transformaciones en su superficie lo que conlleva a productos muy estables bajo condiciones oxidantes. Por lo tanto, cualquier intento por desarrollar un proceso hidrometalúrgico económicamente viable para el tratamiento de la calcopirita, debe tomar en cuenta las bases del fenómeno, para poder así dilucidar los aspectos químicos y electroquímicos que gobiernan su lixiviación [2].

Para comprender un proceso de lixiviación, debemos estudiar la termodinámica del proceso. Donde la termodinámica es la rama de la física que describe los estados de equilibrio a nivel macroscópico. A demás de esto nos permitirá saber si una reacción será espontánea o no, conociendo la variación de la energía libre de Gibbs.

Para conocer como son las reacciones en una disolución, recurrimos a los diagramas de Eh-pH o también conocidos como diagramas de "Pourbaix". Que es una herramienta fundamental, para comprender los estados de equilibrio de una especie mineral. Estos diagramas dan información sobre las especies predominantes en solución, como así también sus fases intermedias, fases sólidas, equilibrios, entre otras. Teniendo en cuenta dos variables fundamentales Eh y pH.

Las especies en solución deben existir dentro de los límites de estabilidad del agua. Si se quiere estabilizar especies disueltas que estén cerca del límite superior, se deberá realizar en un ambiente **oxidante**, al contrario de aquellas especies cercanas al límite inferior, donde se estabilizará en un ambiente **reductor**.

Sin embargo, el diagrama Eh-pH no puede establecer la vía de lixiviación más apropiada para la disolución de calcopirita ni la cinética de las principales reacciones involucradas en ésta, debido principalmente a que este tipo de diagramas representa sólo una condición de equilibrio y no refleja el comportamiento de este mineral durante su lixiviación en soluciones ácidas [4].

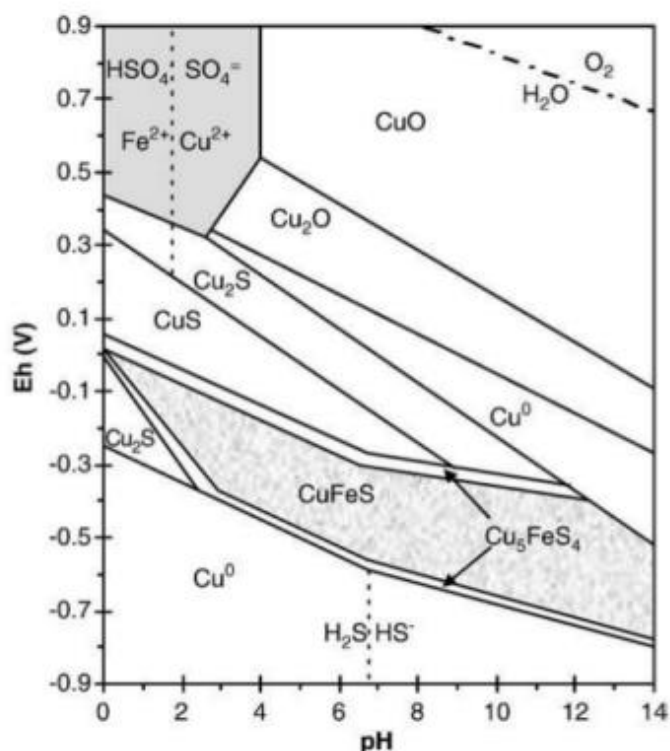


Figura 2: Diagrama de Pourbaix de la calcopirita [5].

La calcopirita se presenta como un sólido inestable, descomponiéndose en covelina (CuS) o calcosina (Cu<sub>2</sub>S) a medida que aumenta el Eh. Como se observa en la figura anterior (2) alrededor de los 600 mV se produce la estabilización de los iones cúpricos y del azufre elemental, interfiriendo el contacto metal-solución lixiviante.

En el siguiente grafico (2.1) se observa que a potenciales sobre los 700 mV y pH por debajo de 1,5 existe ion férrico en equilibrio que actúa como oxidante, muy importante en este proceso.

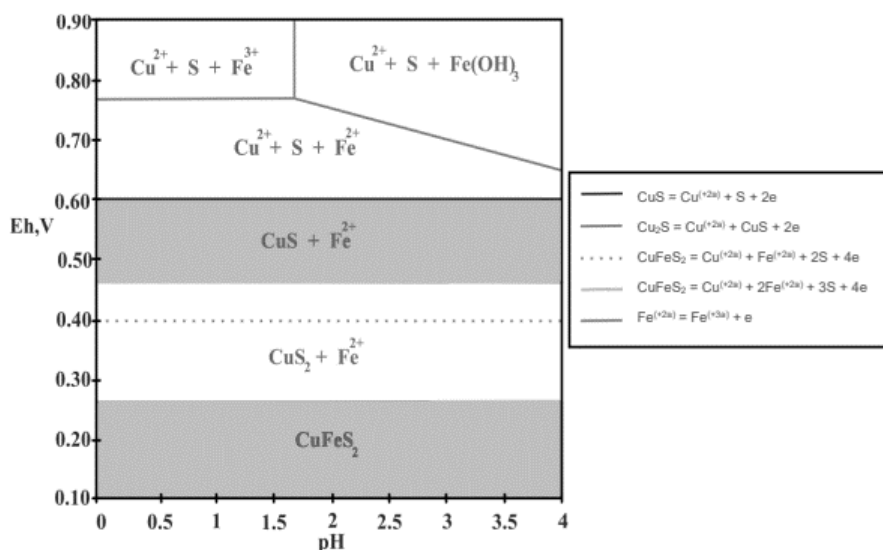
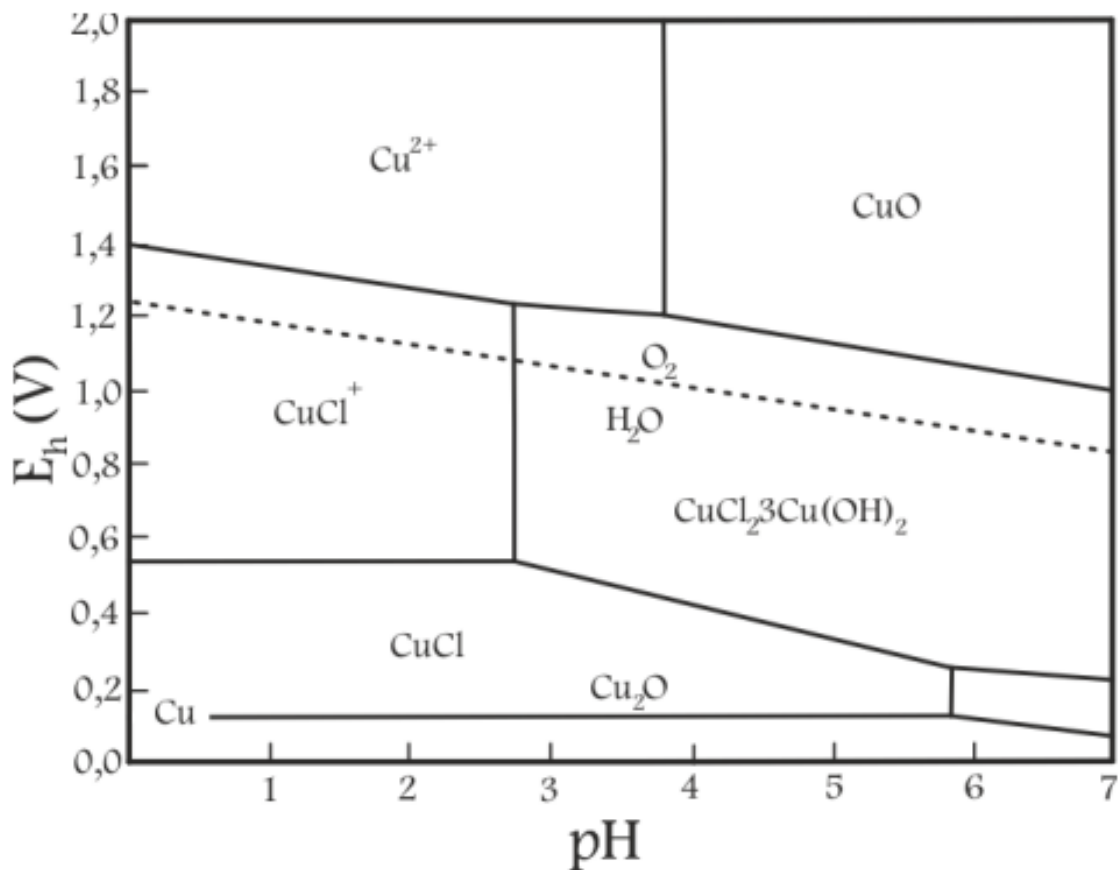


Figura 2.1: Diagrama Pourbaix del sistema Cu-Fe-S a 25 °C, [Cu<sup>2+</sup>]=[Fe<sup>2+</sup>]=[Fe<sup>3+</sup>]=0.1M [6].

En el siguiente diagrama (2.2) de Eh-pH para un sistema Cu-Cl, se observa que para mantener en forma de catión el cloruro cúprico, se requiere la presencia de cierta concentración de cloruro libre, conservando el potencial del sistema por sobre los 550 mV/ENH y un pH menor a 2,7 [5].



**Figura 2.2:** Diagrama de Pourbaix del sistema Cu-Cl-H<sub>2</sub>O a 25°C, concentraciones molares unitarias, presión 1 bar [7].

## 2.1 Lixiviación de la calcopirita en medio sulfato/cloro

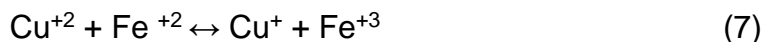
Las características del ion cloruro como buen lixiviante, son de interés para los investigadores en el tratamiento hidrometalúrgico de minerales sulfurados [8]. El fuerte interés en los sistemas cloruro reside en:

- El aumento de la solubilidad de hierro y otros metales.
- La mejora en propiedades redox ( $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ), ya que los iones cúprico y cuproso se estabilizan como cloro-complejos y el par redox  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  contribuiría a las reacciones de oxidación.
- Una cinética más rápida de lixiviación de la calcopirita en comparación con el sistema sulfato-férrico.
- La generación de azufre elemental, más poroso.

El proceso de lixiviación de los minerales sulfurados en general se produce por la interacción de los siguientes iones:

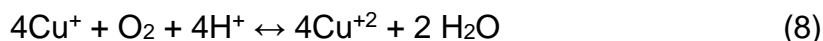
- Ion Cuproso ( $\text{Cu}^{+1}$ )
- Ion Cúprico ( $\text{Cu}^{+2}$ )
- Ion Férrico ( $\text{Fe}^{+3}$ )
- Ion Ferroso ( $\text{Fe}^{+2}$ )

Pero en presencia de aniones cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) el ion cúprico es capaz de oxidar al ion ferroso:



Donde el cloro actúa como catalizador, debido a la existencia de complejos cloro-cobre ( $\text{CuCl}^{2-}$ ,  $\text{CuCl}_3^{2-}$ ,  $\text{CuCl}_4^{3-}$ ).

Por lo que el ion férrico vuelve a reaccionar con el mineral y el ion cuproso se oxida en presencia del oxígeno en la solución:



## 2.2 Pasivación de la calcopirita

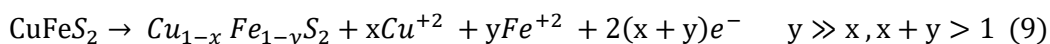
Ammou-Chokroum et al. (1977) sugirieron que la velocidad del proceso de disolución está controlada por la formación y evolución de una capa difusional

compacta de un polisulfuro de cobre poco soluble. En primera instancia se tiene la formación de la capa pasiva la cual es el resultado de la menor capacidad de difusión en estado sólido del cobre respecto al hierro, mientras que para la segunda reacción corresponde a la disolución de la película pasivante con producción de una película exterior de azufre poroso la cual no afecta las reacciones.

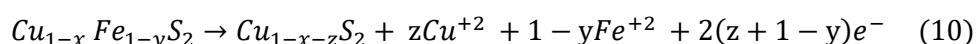
Muñoz et al. (1979) postularon que la etapa limitante de la disolución de calcopirita es el transporte de electrones a través de la capa aislante de azufre elemental. Según este modelo el azufre elemental formado separa las dos

semirreacciones anódica y catódica, lo que trae como consecuencia una limitación de la disolución de la calcopirita.

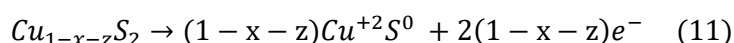
Hackl et al. (1995) proponen un modelo mixto de control difusional y químico para explicar la disolución y posterior pasivación de la calcopirita en un medio sulfato. En este modelo el hierro se lixivia preferencialmente al cobre formándose una fase intermedia de disulfuro como lo indica en la siguiente reacción:



Posteriormente, la segunda etapa es más lenta que la anterior, debido a que ocurre la disolución del disulfuro el cual permite formar un polisulfuro de cobre, como se indica en la reacción:

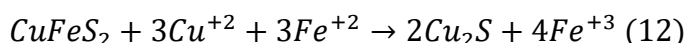


Este polisulfuro sería el responsable de la pasivación de la calcopirita, esto quiere decir que la etapa controlante de la cinética de disolución corresponde a la descomposición de este polisulfuro a iones cúpricos y azufre elemental de acuerdo con lo indicado en la siguiente reacción:

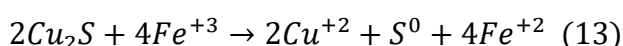


Este modelo es dependiente de la temperatura, aumentando la velocidad de disolución del polisulfuro con el aumento de temperatura a 200°C se evita completamente la pasivación de la calcopirita.

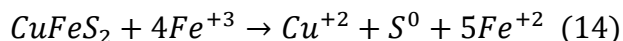
Por otra parte, Hiroyoshi et al. en el 2001, estudiaron el efecto del ion ferroso en la oxidación de la calcopirita con iones férrico en disoluciones de ácido sulfúrico y oxígeno disuelto. En este estudio se encontró que la velocidad de extracción del cobre era promovida por altas concentraciones de iones ferrosos en soluciones de ácido sulfúrico que contenían iones cúpricos. Sin embargo, estos resultados no podían explicarse en términos del modelo oxidativo típico en donde la velocidad de extracción de cobre debería disminuir por la adición de iones cúpricos y ferrosos (debido que estos iones son el producto de las reacciones anódicas y catódicas), para explicar el aumento en la velocidad de extracción causada por los iones férricos y cúpricos se propone un modelo de reacción en dos etapas, en la primera la calcopirita es reducida por los iones ferrosos:



Mientras, que en la segunda viene la oxidación del Cu<sub>2</sub>S por el ion férrico, esto es de acuerdo con:



La suma de las dos reacciones anteriores (12), (13) da una reacción global, que es la más aceptada para la disolución de la calcopirita en medio sulfato:



En este modelo la etapa controlante de la cinética de disolución corresponde a la reducción inicial de la calcopirita, ya que, solo ocurre cuando el potencial redox de la disolución está por debajo de un potencial crítico el cual corresponde a 670 mV, que, a su vez es función de la concentración en la solución de los iones ferrosos y cúpricos.

Nicol et al. en el año 2003 encuentran una falla en el modelo de Hiroyoshi et al. (2001), debido a que este modelo no logra explicar como la reacción (13) se lleva a cabo a potenciales en los que es probable que este proceso no pueda producirse desde la perspectiva termodinámica, esto se debe a que el Fe (II) actúa como un agente reductor y simultáneamente Fe (III) actúa como oxidante, lo que es un mecanismo poco probable. Para plantear posibles soluciones a este problema, Nicolet al. (2003) en su estudio plantean diferentes consideraciones tanto para disoluciones no-oxidantes como disoluciones no-oxidantes/oxidantes para la disolución de calcopirita.

En el año 2015, se llevan a cabo experimentos de voltametría cíclica, los cuales permiten identificar los compuestos formados durante el pretratamiento químico. En este experimento se utilizó tanto la ausencia como la presencia de distintas concentraciones de cloruro de sodio. Obteniendo finalmente que los productos de reacción están asociados a la calcosina, covelina y polisulfuros de cobre. En el pretratamiento químico promueve la formación de sulfato de sodio disminuyendo la ocurrencia de azufre elemental condición favorecida sobre los 50°C. Un incremento en la concentración de cloruro a cualquier temperatura promueve la formación de polisulfuros con una mayor cristalinidad y solubilidad. Así mismo, la oxidación del azufre elemental a ion sulfato. (Ibañez et al. 2014)

Como puede notarse, la Pasivación de la calcopirita ha sido ampliamente investigada por diversos autores, consiguiendo un gran número de estudios en torno a este tema. Sin embargo, no se ha llegado a un consenso científico de sus posibles causas y como evitarla [9].

Hasta la fecha, las diversas investigaciones han arrojado como resultado las siguientes posibles causas:

- La formación de una capa de precipitado de hierro que bloquea el contacto entre la calcopirita y su solución lixiviante (Stott et al. 2000, et al.2008).
- La formación de una capa de azufre elemental, que reduce la difusión del agente de lixiviación a la superficie de reacción del mineral (Caneiro et al. 2007, Muñoz et al. 1979).
- La formación de una capa intermedia durante la reacción de disolución de la calcopirita, como sulfuros disulfuros o compuestos de polisulfuros, que tienen

cinética de disolución lenta y por lo tanto controlan la velocidad neta del proceso (Klauber et al. 2008, Harmer et al. 2006, Parker et al. 2008).

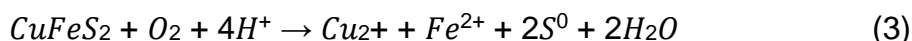
### 2.3 Mecanismos de disolución de la calcopirita

Se realizaron numerosos estudios para comprender el rol del potencial en la disolución de la calcopirita [10]. Sin embargo, la región del potencial estudiado en muchos de los casos suele estar por encima de la cual el mineral se disuelve, entre ellos tenemos:

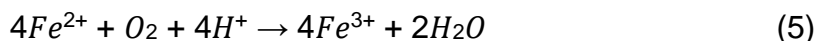
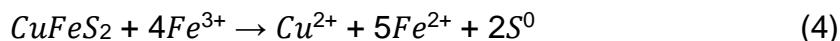
- Disolución en medio oxidante.
- Disolución en medio reductor/oxidante.
- Disolución en medio No oxidante.
- Combinación de reacciones no-oxidante/oxidante.

### 2.4 Disolución en medio oxidante

La disolución se produce por la presencia de oxígeno en la solución:



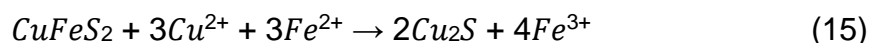
Luego continua con la presencia del ion férrico:



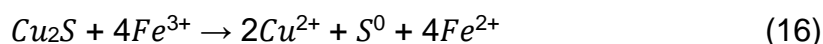
Se obtiene como producto el ion ferroso, el cual es re-oxidado a férrico por la acción del oxígeno (3). Todo esto ocurre a potenciales superiores a 700 mV, pero de manera muy lenta.

### 2.5 Disolución en medio oxidante-reductora

En este tipo de disolución, juegan un rol importante el ion férrico y el ion cúprico, obteniéndose la calcosina como producto:



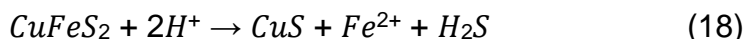
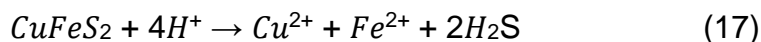
Luego la calcosina es oxidada por el ion férrico:



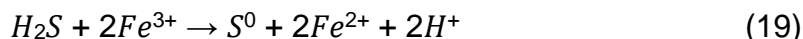
La descomposición de la calcopirita a calcosina se produce a potenciales inferiores a 780 mV, si se supera este potencial sucederá lo explicado en "Disolución en medio oxidante".

## 2.6 Disolución no oxidante

Este modelo propone dos formas de disolución de la calcopirita en ausencia del oxígeno.



Para ambos se propone la regeneración de protones:



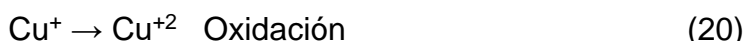
## 2.7 Complejos formados en la lixiviación de la calcopirita en medio clorurado

El ion cloruro mejoraría la lixiviación de este mineral debido a las siguientes razones:

- Cambio en la morfología de la superficie de los productos en la reacción.
- Formación de cloruros complejados.
- Generación de mayor actividad anódica en el medio cloruro.

Dependiendo de las condiciones de los iones cuprosos, cúpricos productos de la disolución de la calcopirita. Pueden reaccionar con el cloruro presente en medio, donde su estabilidad depende de la solución, como así también de la temperatura [11].

El ion cuproso ( $\text{Cu}^+$ ) en soluciones acuosas sufre un proceso de oxidoreducción de la siguiente forma:



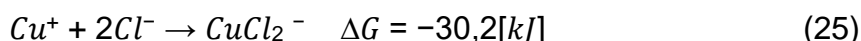
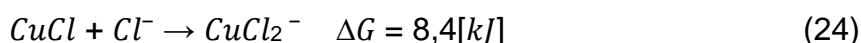
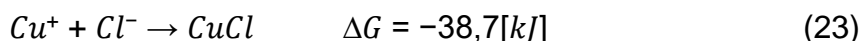
El cloruro cuproso ( $\text{CuCl}$ ) por su parte, es insoluble debido a que no es afectado por la reducción del ion cuproso que ocurre en soluciones acuosas [12].

El ion cuproso en presencia de un exceso de iones cloruro, también forma un ion complejo,  $\text{CuCl}_2^-$ , aumentando la estabilidad del cloruro cuproso:



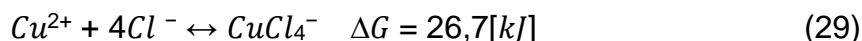
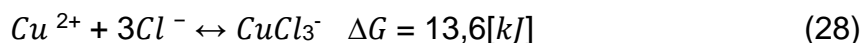
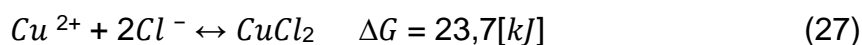
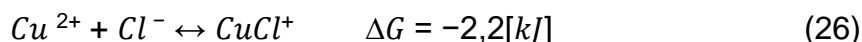
En el caso del ion cúprico, produce la formación del cloruro cúprico ( $\text{CuCl}_2$ ).

En presencia de iones cloruro, el ion cuproso da lugar a los siguientes equilibrios.



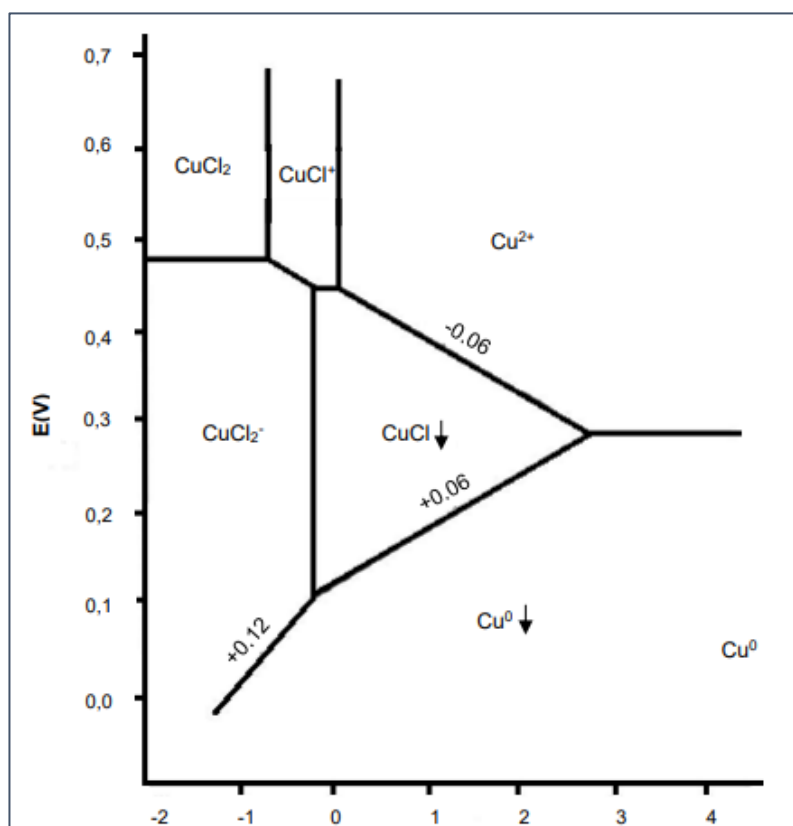


En el caso del ion cúprico se tienen las siguientes reacciones:



A un valor de pH constante, el área de estabilidad termodinámica de una especie compleja se incrementa a medida que aumenta la concentración del ligando, en nuestro caso Cl<sup>-</sup>. Para estos efectos, se define el operador matemático pCl = -log [Cl<sup>-</sup>].

En la siguiente figura (2.3) se pueden apreciar las regiones de estabilidad termodinámica de los diferentes complejos. Este diagrama Eh-pCl, muestra la zona de estabilidad del ion cuproso, Cu<sup>+</sup>, así como las distintas zonas de predominio de todas las especies. Hay que hacer notar que, si bien el precipitado de CuCl es el que comienza a estabilizar al ion cuproso, este grado de oxidación también se estabiliza por formación de complejos superiores como el CuCl<sub>3</sub><sup>2-</sup>, que se forman a concentraciones extremadamente elevadas de ion cloruro.



**Figura 2.3:** Efecto del Cl sobre el potencial de equilibrio del sistema Cu-Cl-H<sub>2</sub>O. Concentraciones de especies 10<sup>-2</sup> M a 25°C [12].

Para el estudio de la formación de especies complejas en los sistemas acuosos, es necesario plantear un modelo teórico basado en la determinación de las concentraciones de metales totales y aniones presentes en el sistema. Los diagramas de especies son capaces de indicar en forma aproximada la concentración y el nivel de oxidación correspondiente del mismo metal. En las próximas figuras (2.4, 2.5) se muestra la fracción de cobre como complejo de cloro para el ion  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$  respectivamente [6].

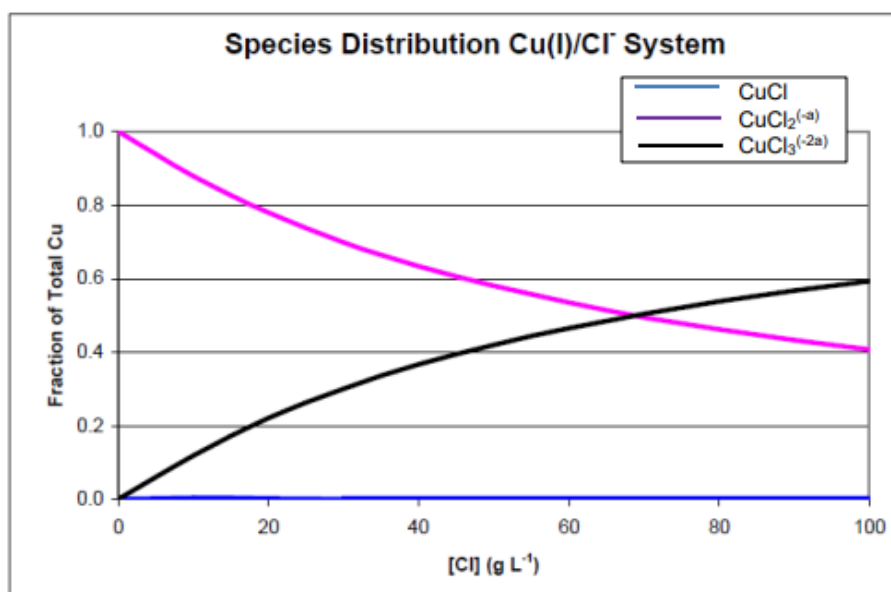


Figura 2.4: Distribución de especies del sistema  $\text{Cu}^+ - \text{Cl}^-$  a  $[\text{Cu}^+] = 1.2 \times 10^{-2} \text{ M}$  a  $25^\circ \text{C}$  [6].

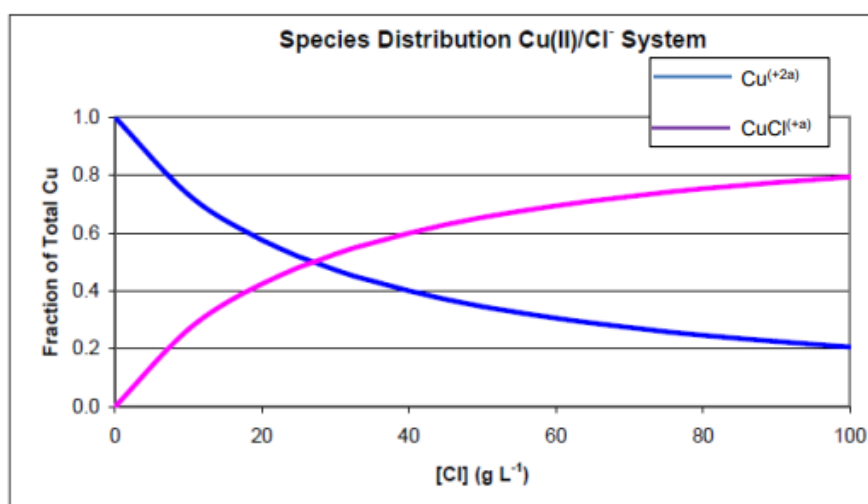


Figura 2.5: Distribución de especies del sistema  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^-$  a  $[\text{Cu}^{2+}] = 6.7 \times 10^{-2} \text{ M}$  a  $25^\circ \text{C}$  [6].

# **CAPITULO III**

## **TRATAMIENTO DEL MINERAL**

### 3. PRETRATAMIENTO DEL MINERAL

El proceso consiste en tratar al mineral de alguna forma, para lograr una mejor cinética de disolución y mejores recuperaciones. Esto consiste poner en contacto el mineral con reactivos sólidos o líquidos, produciéndose diferentes efectos químicos o físicos, que favorezcan al proceso posterior.

#### 3.1 Aglomerado

Antes del proceso de concentración aplicado, el mineral se trata mecánicamente con la finalidad de liberar la especie mineral de interés; esto produce una gran variabilidad de los tamaños de las partículas obtenidas, donde las más finas producen diferentes problemas en las pilas de lixiviación, como ser:

- Inestabilidad en pilas.
- Aparición de canales preferenciales durante la lixiviación.
- Disminuir la permeabilidad de la pila.
- Desplazamientos de pilas.
- Bajas recuperaciones.
- Impermeabilización de pilas.

Para contrarrestar estos problemas, se realiza el aglomerado, la cual tiene como finalidad agrupar partículas de tamaños diferentes con ayuda de un agente cementante, generando un aglomerado de tamaño uniforme y permeable llamado pellet.

El proceso se realiza en tanques giratorios, donde gracias a su movimiento rotacional, el regado de una solución y un compuesto adherente, se forman los pellets de tamaños deseados [13].

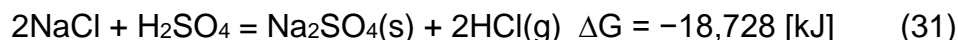
La calidad del proceso de aglomeración estará en función de variables como ser:

- Humedad de aglomeración.
- Unión entre partículas.
- Rpm del tambor.
- Sustancia aglomerante.
- Tiempo de residencia del mineral.

#### 3.2 Pretratamiento en medio Sulfato-Cloro

El proceso consiste en poner en contacto la sal y el mineral, para posteriormente entrar en contacto con una solución de  $H_2SO_4$ , produciéndose una reacción a altas temperaturas.

La formación de ácido clorhídrico, proveniente de este proceso, está dado por las ecuaciones que se muestran a continuación:

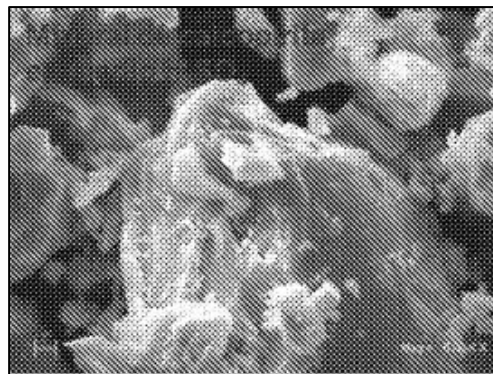
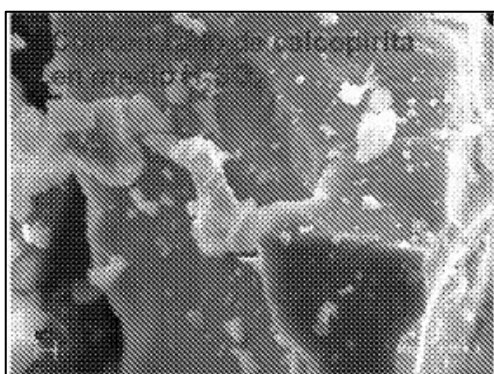


A temperaturas inferiores a los 50 °C, se produce la primera reacción (30), mientras que sobre esa temperatura ocurre la reacción (31).

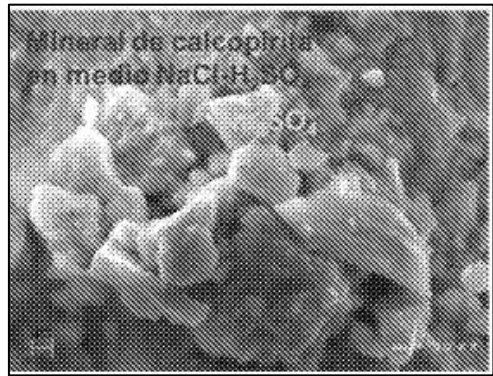
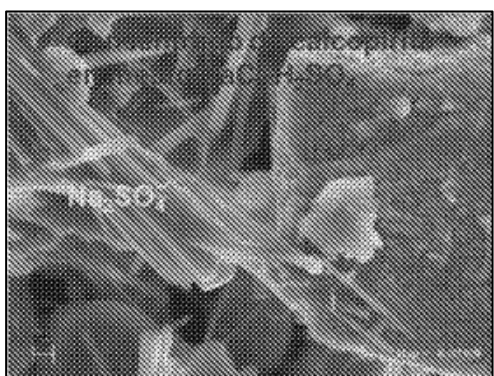
Cuando ocurre la segunda reacción (31), se evita la formación de azufre elemental en la superficie del mineral, que presenta una barrera al proceso posterior de lixiviación. Para que esto ocurra, es necesario agregar NaCl y debe ser directamente proporcional al contenido total de azufre en el mineral, como así también la presencia de hierro favorece fuertemente a la formación cristalina del sulfato de sodio.

De acuerdo con análisis de DRX (difracción de rayos X) y SEM (microscopio electrónico de barrido). La piritita ( $\text{FeS}_2$ ) y la pirrotina ( $\text{FeS}$ ), favorecen a la formación de una estructura cristalina tipo agujas y en su ausencia una estructura más acicular.

Esta estructura cristalina es una característica muy importante en el proceso, debido a que esta estructura tipo agujas se asocia a un material más poroso, cuya presencia permite que aumente la cinética de extracción del metal contenido en el mineral [14].



**Figura 3:** Calcopirita en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (caracterizada por presentar una estructura acicular) [14].



**Figura 3.1:** Calcopirita en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -NaCl (caracterizada por presentar una estructura tipo agujas) [14].

# **CAPITULO IV**

## **MODELOS CINÉTICOS**

#### 4. MODELOS CINÉTICOS DE LIXIVIACIÓN

Un proceso de lixiviación consiste en extraer un elemento de interés contenido en un mineral, por medio de un contacto solido-liquido. También es considerado como una reacción heterogénea entre un sólido y líquido, obteniendo un producto deseado.

Para representar la evolución de una reacción respecto del tiempo, se utilizan diferentes modelos matemáticos, dando como resultado una expresión matemática, conocida como ecuación cinética. Los parámetros cinéticos relacionados con la lixiviación de la calcopirita suelen ajustarse mejor al modelo del núcleo sin reaccionar. Este modelo considera que la capa contiene tanto el azufre elemental, como sulfuros metálicos deficientes, generando un efecto negativo en la difusión del reactivo [13].

##### 4.1 Modelo del núcleo sin reaccionar para partículas esféricas de tamaño constante

##### 4.2 Control difusional a través de la película líquida

En la difusión a través de la película líquida no existe reactante en la superficie, por lo tanto, la fuerza impulsora de la concentración,  $C_{Al} - C_{As}$ , se reduce a  $C_{Al}$  y es constante en cualquier instante durante la reacción de la partícula. La siguiente figura representa la configuración y el perfil de concentración del reactivo en un cierto momento de la lixiviación de una partícula de radio  $r_0$ .

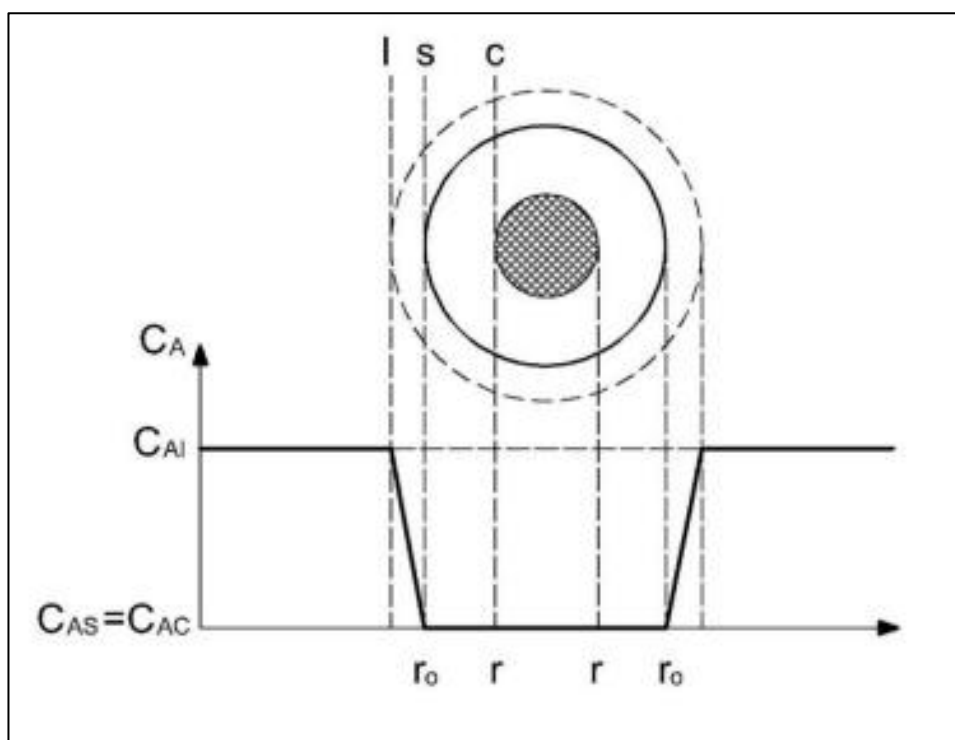


Figura 4: Control difusional a través de la película gaseosa o film [13].

Para modelar este control, se debe considerar las siguientes ecuaciones, considerando que la concentración del reactivo en la solución es constante:

$$\frac{t}{\tau G} = X_b \quad (32)$$

$$\tau G \frac{p_b}{K_l C_{al}} \quad (33)$$

- $p_b$ : densidad molar de la sustancia reaccionante ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ).
- R: Radio de la partícula (m).
- B: Coeficiente estequiométrico para la sustancia reaccionante.
- $k_l$  es el coeficiente de transferencia de masa para la película líquida ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}\cdot\text{s}$ ).
- La medida de conversión ( $X_b$ ) en la lixiviación del cobre se calcula de la siguiente forma

$$X_b = \frac{[Cu^{+2}]_t * V_{total}}{M_{total\ cu}} \quad (34)$$

#### 4.3 Control difusional a través de la capa reaccionada

La difusión a través de la capa reaccionada como etapa controlante, corresponde a la etapa de penetración y difusión del reactante a través de esta, hasta la superficie reactiva del sólido. El tiempo que tarda la difusión del agente lixivante a través de esta capa, es mayor al tiempo que necesita el reactivo para difundir a través de la película líquida y mayor al tiempo de la reacción química, lo que significa que la reacción es controlada por esta capa.



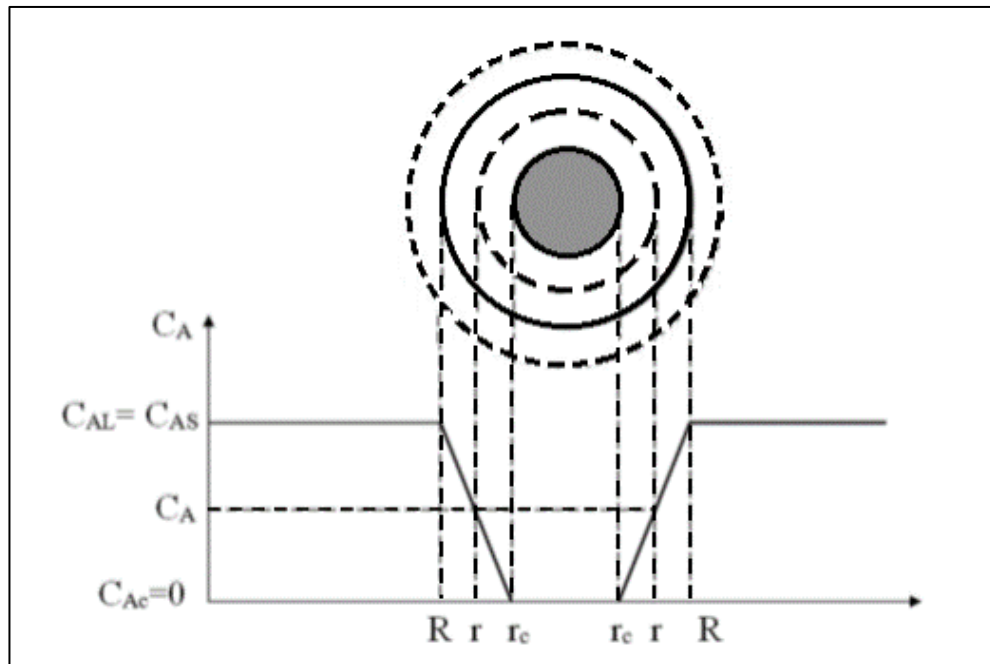


Figura 4.1: Control difusional a través de la capa reaccionada [13].

$$\frac{t}{\tau D} = 1 - 3(1 - Xb)^2 + 2(1 - Xb) \quad (35)$$

$$\frac{t}{\tau D} = \frac{\rho_b R^2}{6bD_e C_{Al}} \quad (36)$$

- $\rho_b$ : densidad molar de la sustancia reaccionante ( $\text{mol m}^{-3}$ ).
- R: radio de la partícula (m).
- B: coeficiente estequiométrico para la sustancia reaccionante.
- $D_e$ : coeficiente de difusión efectiva en estructuras porosas ( $\text{m}^2 / \text{m s} \cdot \text{s}$ ).

#### 4.4 Control por reacción química

La reacción química como etapa controlante ocurre cuando, el transcurso de la reacción es independiente de la presencia de la capa reaccionada y la cantidad de sustancia reactante es proporcional a la superficie disponible del núcleo sin reaccionar [13].

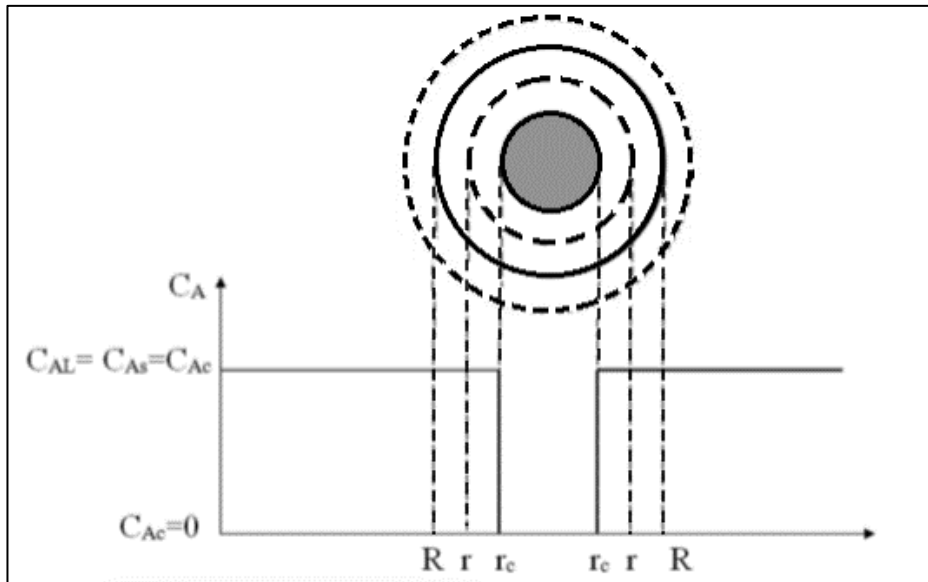


Figura 4.2: Control químico [13].

Cuando concentración del reactivo permanece constante en el tiempo, entonces:

$$\frac{t}{\tau R} = 1 - (1 - Xb)^{\frac{2}{3}} \quad (37)$$

# **CAPITULO V**

## **EL ARSÉNICO**

## 5. EL ARSENICO PRESENTE EN MINERALES

El arsénico es un elemento químico, cuyo símbolo es el As, de número atómico 33. Se encuentra distribuido ampliamente en la naturaleza, el peso atómico es de 74,922 *g/mol*, se encuentra generalmente presente en los minerales sulfurados de cobre en una especie mineralógica denominada Enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ). En los últimos años, la presencia de arsénico en los procesos de metalurgia extractiva se ha incrementado debido al agotamiento de depósitos limpios y en un futuro se deberán procesar concentrados cuyos contenidos de arsénico será aún mayor. Al considerar que la demanda de litio trae consigo el aumento de la cantidad de cobre necesario para la fabricación de distintos dispositivos. Se predice un crecimiento a futuro de este contaminante, es necesario considerar que el arsénico se convertirá en un serio problema a enfrentar y un reto para quienes desarrollan la industria minera. La misma podría verse seriamente involucrada afectando en la producción y aprovechamiento de estos recursos.

Es importante recordar que el contenido o ley de los concentrados depende de las características propias de cada yacimiento. También se debe considerar que los yacimientos resultan heterogéneos dependiendo de su génesis, esto conlleva a una variación de la composición química de los concentrados de cobre.

En el caso de los concentrados de flotación que poseen arsénico, debido a que dicho elemento se considera una impureza, la presencia impacta en el precio del concentrado disminuyendo su valor. De acuerdo con la reglamentación comercial, se establece un precio castigo por el contenido de arsénico, cuando el mismo es mayor al 0,2% por tonelada. La penalidad consiste en 1,5 US\$ por cada 0,1% de exceso de contenido de arsénico. Por ejemplo, si el concentrado tiene 0,5% de arsénico por tonelada, deberá pagar por los 0,3% de exceso 4,5 US\$ por cada tonelada de concentrado.

Con miras a resolver este problema, surgen diferentes propuestas de procesos. Algunos de estos métodos sugieren la separación del arsénico de los minerales por medio de flotación selectiva, utilizando vías electroquímicas. Otro rumbo consiste en la lixiviación ácida de minerales conteniendo arsénico. Se puede comprobar que, durante el proceso de lixiviación química, la enargita ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) presenta una rápida disolución. Además, se determina que uno de los productos que se forma, el azufre elemental (S), podría ser el causante de la lenta disolución del mineral. Dicho elemento también puede provocar la pasivación de la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ).

Una tercera opción de proceso alternativo estudiada, es de aquellos concentrados con altos contenidos de arsénico, la tostación permite la eliminación del arsénico mediante la volatilización de este. Los elementos eliminados en el gas son colectados por condensación en la forma de sulfuros. Tiene la ventaja de ser un proceso intensivo, con reactores de volúmenes pequeños y versatilidad en la operación.

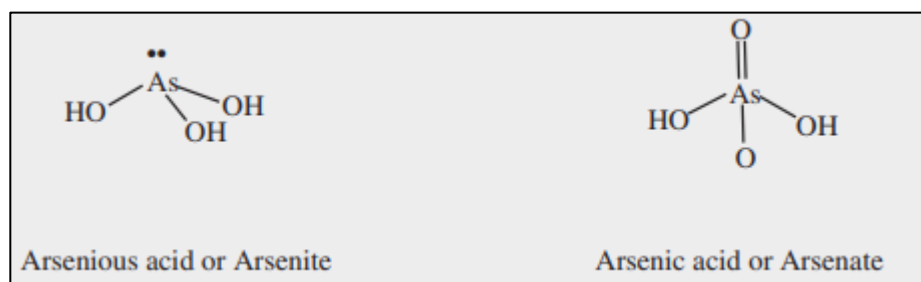
Otra opción que vamos a estudiar y comprobar el comportamiento cinético del arsénico en el proceso de lixiviación de una mena cobre con el uso de la dupla con la que se viene trabajando ( $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [15].

### 5.1 Química del arsénico

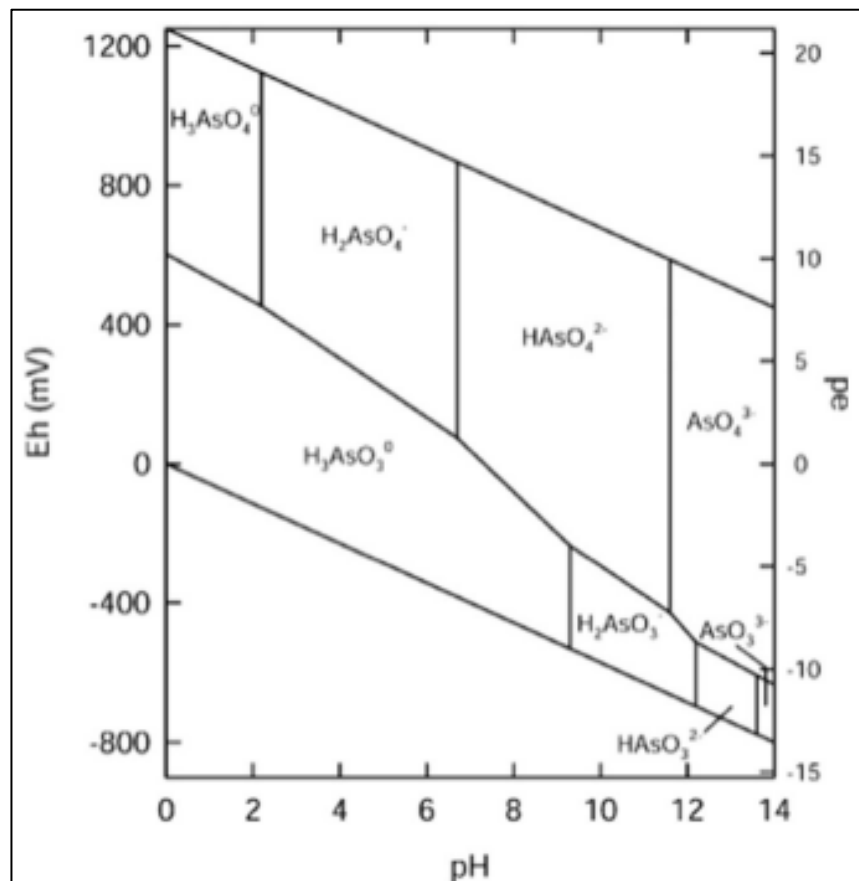
La configuración electrónica del arsénico neutro es  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$  lo que conduce a un exceso de electrones y orbitales vacíos. La valencia del arsénico permite diferentes estados formales de oxidación que consta de  $-3$  (arsina),  $0$  (arsénico),  $+3$  (arsenito) y  $+5$  (arseniato).

La forma estructural de  $\text{As}^{+3}$  contiene tres enlaces piramidales y un enlace par de electrones como el cuarto brazo de un tetraedro. En solución acuosa el arsenito mantiene la estructura piramidal incluyendo tres ligandos de oxígeno y el par de electrones solitarios. El arsénico pentavalente crea un tetraedro regular unido a ligandos de oxígeno dando como resultado el anión arseniato estable  $(\text{AsO}_4)^{-3}$ . El comportamiento del arsénico en solución no es típico de otros cationes, ya que existe en forma de oxianiones en lugar de cationes en procesos hidrometalúrgicos.

**Figura 5:** Configuración estructural del arseniato y el arsenito [15].



El arsénico se encuentra típicamente como oxianiones inorgánicos de arsenito ( $\text{As}^{3+}$ ) o arseniato ( $\text{As}^{5+}$ ) pueden existir como especies orgánicas o inorgánicas y, por lo general, las especies inorgánicas solubles de arsénico son más tóxicas que los compuestos orgánicos solubles de arsénico.



**Figura 5.1:** Diagrama de Eh-pH para el sistema As-H<sub>2</sub>O a 25 °C y presión total de 1 bar [15].

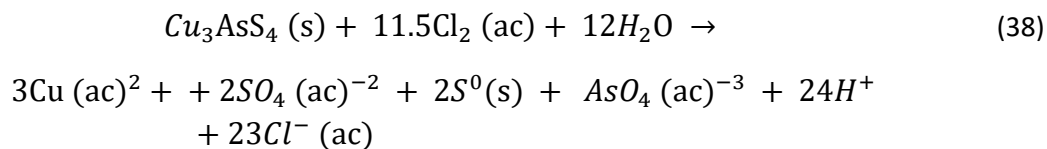
La imagen anterior (5.1) ilustra las especies dentro de los límites de estabilidad del agua para As a 25 °C y 1 bar presión total. En un ambiente oxidante, el arseniato es generalmente la forma dominante de arsénico. El arsénico pentavalente se encuentra en forma de H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> a un valor de pH inferior a 2. El H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> se disocia del H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> y HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> a un valor de pH superior a 2. El arsenito aparece como H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> hasta pH 9. El H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> se disocia de H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup> a HAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup> a un valor de pH superior a 9 [15].

## 5.2 Lixiviación de la enargita en medio clorurado

El estudio de minerales con contenido de arsénico en un medio cloruro es importante porque, viene a dar una opción o alternativa de tratamiento en los procesos hidrometalúrgicos. La cinética de minerales como calcopirita (*CuFe<sub>2</sub>S*), pirita (*FeS<sub>2</sub>*), enargita (*Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>*) atribuible al potencial eléctrico y al cloruro (*Cl<sup>-</sup>*) y otras especies intermedias como Cloro-Complejo cúprico se ve retrasada por la formación de una barrera o capa de azufre elemental que no se oxida.

La lixiviación de la enargita puede ser propuesta por 2 etapas de reacciones, la primera etapa es una reacción rápida, por el contrario, la segunda etapa es muy lenta, que es controlada por la difusión a través de un producto poroso.

El proceso de disolución de la enargita en medio cloro/cloruro, puede ser representado por la siguiente reacción química:



Utilizando cloruro férrico en medio ácido clorhídrico, se encontró que, a temperaturas inferiores a los 100 °C, la disolución de la enargita es muy lenta. Un 27% de disolución se obtiene luego de 16 hrs a 100 °C.

En la lixiviación de un concentrado de cobre con alto contenido de arsénico, se prueba el efecto de la temperatura en la disolución de cobre y arsénico.

Trabajando a temperaturas de 35 y 50°C, obteniendo mejores resultados en cuanto a recuperación de cobre bajo la primera condición de temperatura, recuperando un 56,39% de cobre y un 5,10% de arsénico, al aumentar la temperatura a 50°C, obtiene una menor extracción de cobre y arsénico.

En las mismas pruebas de lixiviación señaladas anteriormente, se comprobó que, al aumentar de 0,2 a 0,5 M de ácido, se logra obtener mejores recuperaciones de cobre y extracción arsénico, como también, al aumentar los tiempos de lixiviación, se logra una tendencia de aumento en cuanto a la recuperación de cobre y arsénico [16].

# **CAPITULO VI**

## **ENSAYOS EN UN MINERAL SULFURADO**



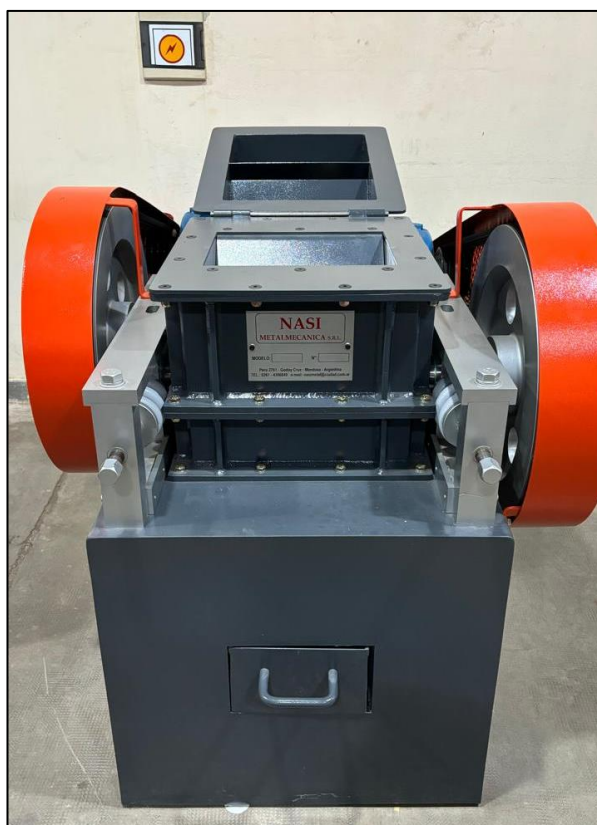
## 6. ENSAYOS EN UN MINERAL SULFURADO DE COBRE

### 6.1 Preparación del mineral

Con la finalidad de determinar la ley de cabeza de la muestra utilizada para los ensayos, se procedió a prepararla para tal fin.

El top size de la muestra mineral fue de 20 cm. Lo primero que se realizó, fue reducir el tamaño con ayuda de una maza, para posteriormente realizar la trituration primaria con la trituradora de mandíbulas.

Posterior a ello, se continuo la reducción del tamaño con una trituradora de rolos, como se observa en la figura (6).



**Figura 6:** Reducción de tamaño con trituradora de rolos.

Se llegó a un tamaño de 1/2", este producto se colocó en un molino de barras (de laboratorio) para continuar el tratamiento y llegar a - # 10 para los ensayos.



Figura 6.1: Molino de barras de laboratorio.

#### 6.1.1 Análisis químico para determinar la ley de cabeza del mineral

Luego de haber llevado el mineral a - #10, se realizaron cuarteos para trabajar con un volumen menor y mantener la representatividad de la muestra. Posterior al cuarteo se procedió a reducir el tamaño del mineral a - #100 con el uso de un molino de barras. Luego se realizó cuarteos obteniendo cuatro muestras de 100 g para realizar el ataque de estas y determinar la ley de Cu (cobre) presente en el mineral.

#### 6.1.2 Ataque del mineral

Para determinar la ley de cabeza del mineral, el procedimiento realizado fue el siguiente:

- Se pesó 100 g de muestra y se colocó en un vaso precipitado.
- Se humedeció el mineral hasta formar una pasta.
- Se realizó el ataque bajo campana con agua regia (3:1 HCL Y HNO<sub>3</sub>).
- Se llevo a una temperatura de 50°C con un equipo llamado "baño de arena".
- Se filtro la solución y se colocó en un recipiente para su posterior análisis.

El ataque se completa una vez que cesen los gases pardos, producto de la liberación de gases nitrosos.

## OBTENCIÓN DE COBRE DE DIFERENTES MINERALOGÍAS POR MEDIO DE LA DUPLA SULFATO/CLORO

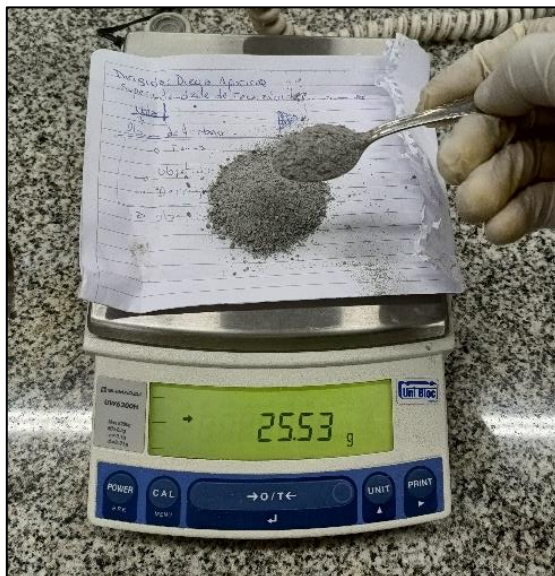


Figura 6.1.1: Pesada de la muestra.

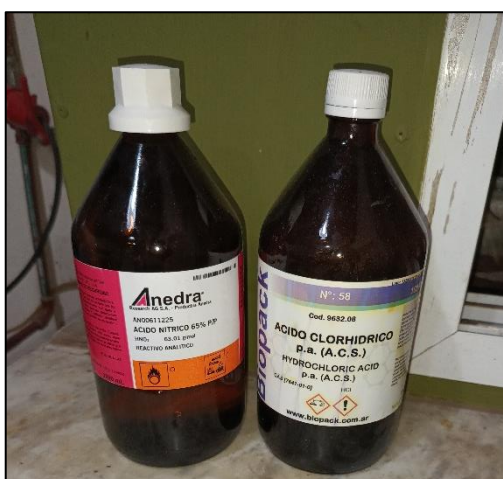


Figura 6.1.2: Reactivos utilizados.



Figura 6.1.3: Ataque bajo campana y filtrado.

### 6.1.3 Análisis de la concentración de cobre con el espectrómetro de absorción atómica

Antes de realizar la lectura en el equipo, se procede a calibrar el mismo a partir de tres soluciones patrones con concentraciones de 1, 2 y 3 ppm y un blanco el cual es agua destilada.

Calibrado el equipo, se procede a determinar la concentración de cobre presente en las muestras tomadas de los ensayos realizado.

Las lecturas del equipo fueron las siguientes:

| Determinación de ley de cabeza |          |                  |           |         |              |
|--------------------------------|----------|------------------|-----------|---------|--------------|
| N° muestra                     | Peso (g) | Ley de Cu (mg/l) | Finos (g) | Ley (%) | Ley prom (%) |
| 1                              | 1,040    | 108,700          | 0,002     | 0,209   | 0,206        |
| 2                              | 1,060    | 113,800          | 0,002     | 0,215   |              |
| 3                              | 1,040    | 101,000          | 0,002     | 0,194   |              |
| 4                              | 1,040    | 107,000          | 0,002     | 0,206   |              |

**Tabla 1.4:** Ley de cabeza promedio de un mineral sulfurado

La ley promedio en función de cuatro muestras que se tomaron fue del 0,206 %, lo que nos indica que tenemos 0,206 g de Cu presente en 100 gramos de muestra.

## 6.2 ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN PRELIMINARES

### 6.2.1 Ensayo preliminar N°1 (Ep-1)

La primera experiencia realizada fue una lixiviación agitada en un reactor tipo balón con tres bocas de entrada.

Pasos que se llevaron a cabo:

1. Se pesaron 1000 gramos de muestra.
2. Granulometría: 100% - malla 10.
3. Concentración de cloruro de sodio: 30 g/kg de mineral.
4. Se homogeneizo el mineral y la sal para luego ser llevado al reactor.
5. Se agrego 1,5 lts de agua en el reactor y luego la mezcla de mineral y sal.
6. Se añadió H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con una concentración del 1% y se procedió con la lixiviación.

## OBTENCIÓN DE COBRE DE DIFERENTES MINERALOGÍAS POR MEDIO DE LA DUPLA SULFATO/CLORO

Durante el control de este experimento se tomaron diferentes mediciones de Eh y pH:

| Fecha     | hora         | Ph                              | Eh     | T°   | Horas agitadas | Hora de toma de muestra |
|-----------|--------------|---------------------------------|--------|------|----------------|-------------------------|
| 15/8/2023 | 09:20:00     | Se formo la pulpa en el reactor |        |      | 01:46:00       |                         |
|           | 09:38:00     | 0,8                             | 189    | 20   |                |                         |
|           | 10:38:00     | 1,43                            | 437,8  | 20,4 |                | 01:00:00                |
| Stop      | 11:06:00     | Se detuvo la agitación          |        |      |                |                         |
| 16/8/2023 | TURNO MAÑANA |                                 |        |      |                |                         |
| inicio    | 08:15:00     | 1,31                            | 3,82   | 19,8 | 02:45:00       |                         |
| Stop      | 11:00:00     | 1,38                            | 367,00 | 20,5 |                | 03:45:00                |
|           | TURNO TARDE  |                                 |        |      |                |                         |
| inicio    | 14:33:00     | 1,57                            | 368,4  | 20,4 |                |                         |
| Stop      | 18:30:00     | 2,45                            | 380    | 20,6 |                | 07:42:00                |

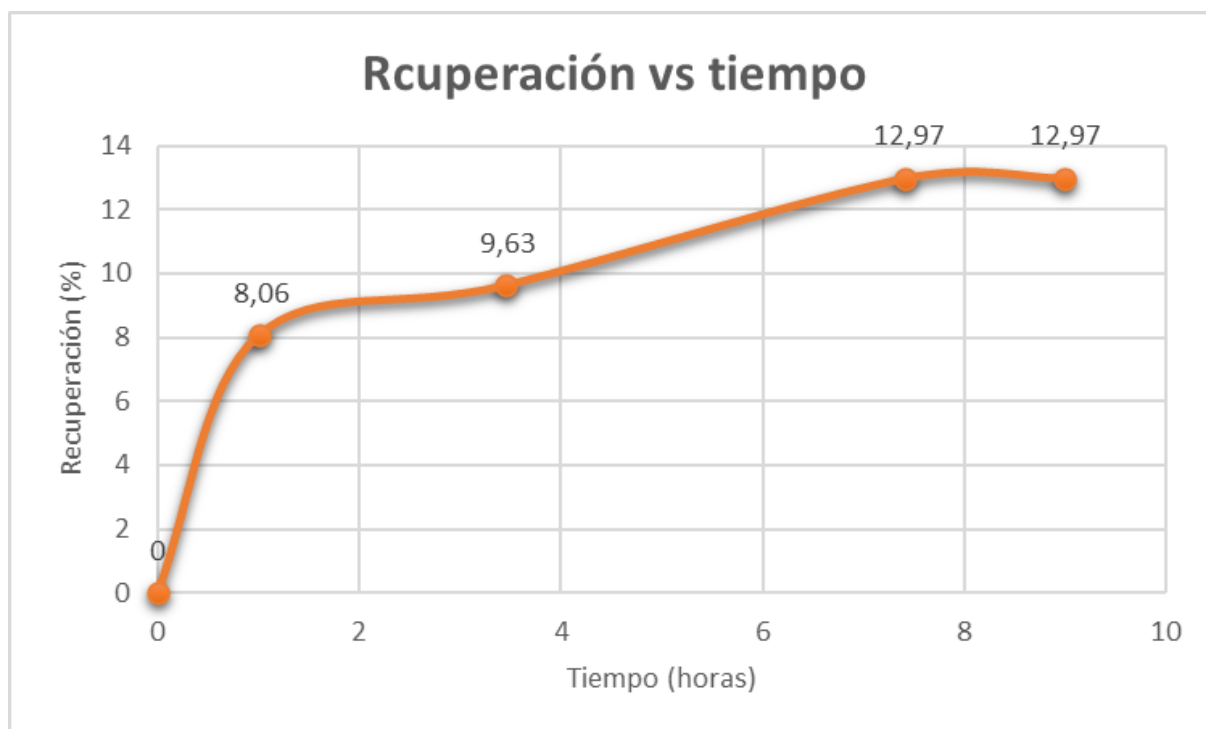
**Tabla 1.5:** Tiempos de control de Eh-pH, temperatura, toma de muestras durante la lixiviación de un mineral sulfurado.

Se tomaron muestras a diferentes tiempos, posterior a ello se filtraron y se colocaron en recipientes listos para el análisis.

Los resultados de los análisis obtenidos fueron los siguientes:

| N° Muestra | Tiempo (hs) | Vol (l) | Vol muestra (l) | Concu (mg/l) EAA | Finos (g) | Rec (%) |
|------------|-------------|---------|-----------------|------------------|-----------|---------|
| -          | 0           | 0       | 0               | 0                | 0         | 0       |
| 1          | 1           | 1,5     | 0,024           | 11,06            | 0,17      | 8,06    |
| 2          | 3,45        | 1,476   | 0,031           | 13,16            | 0,20      | 9,63    |
| 3          | 7,42        | 1,445   | 0,02            | 17,96            | 0,27      | 12,97   |

**Tabla 1.6:** Recuperación del ensayo Ep-1. [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=1%, [NaCl]= 30g/kg de mineral.



**Figura 6.2:** Recuperación vs tiempo del ensayo Ep-1. [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=1%, [NaCl]= 30g/kg de mineral.

Como puede observarse en el gráfico (6.2) en un tiempo aproximado de 1 hora las recuperaciones alcanzaban un 8,06%, luego de 7 horas la lixiviación se detiene y permanece constante hasta el final del ensayo, esto podría deberse a la formación de la capa de azufre sobre la superficie del mineral que no permite el contacto del reactante con el mineral dada a la impermeabilidad de la capa formada.

### 6.2.2 Imágenes de la experiencia (Ep-1)



Figura 6.2.1: Balón utilizado para la experiencia.

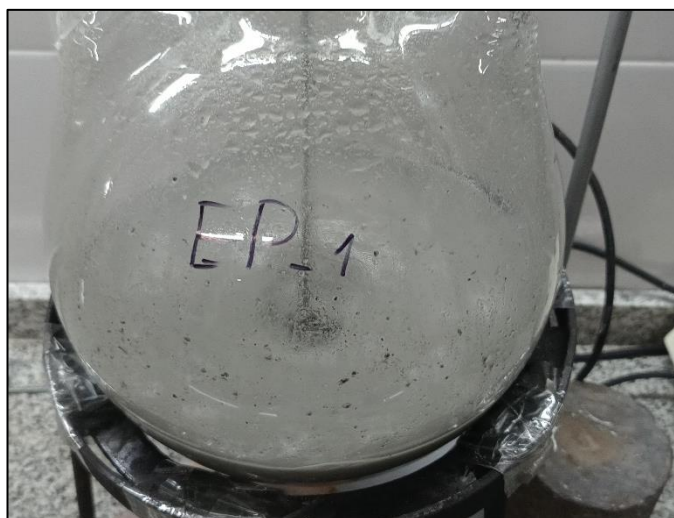
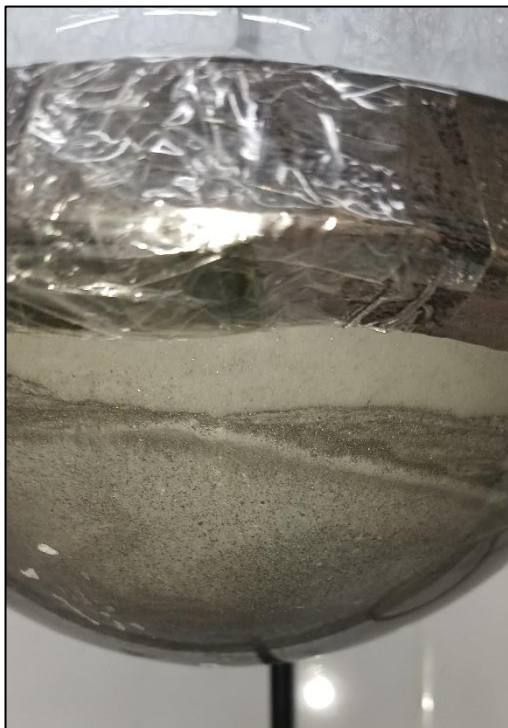


Figura 6.2.2: Balón con pulpa agitando.



**Figura 6.2.3:** Medición de pH, Eh y temperatura.



**Figura 6.2.4:** Balón y pulpa.

### 6.2.3 Ensayo preliminar en probeta (EP-2)

Con el fin de observar cómo se comporta el mineral sulfurado a una posible lixiviación en pilas, se procedió a aglomerar y lixiviar en probeta.

Condiciones de la lixiviación:

- Granulometría: 100% menos malla (- # 10).
- Peso inicial de muestra: 1000 g de mineral.
- Concentración de NaCl: 30g/kg de mineral aglomerado.
- Se homogeneizó la sal y el mineral, luego se llevó a un frasco.
- Se preparó una solución ácida de 50 ml al 20 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Se aglomero el mineral en frasco por aproximadamente 30 minutos.

Durante la aglomeración se forma el gas clorhídrico y se forma los complejos clorurados de cobre que hacen esperar una recuperación mayor de cobre al final de los ensayos.

Preparación de la muestra aglomerada para la lixiviación:

- Se colocó la muestra aglomerada en una probeta de 1000 ml.
- Se preparó una solución de 286 ml para lixiviación con pH=2.
- El circuito cerrado de lixiviación estuvo compuesto por: bomba dosificadora, mangueras, recipiente receptor de solución rica.

La tabla (1.7) muestra los parámetros de toma de muestra.

| Fecha     | N°de muestra | vol tomado |    | tiempo de lx (hs) |
|-----------|--------------|------------|----|-------------------|
| 17/8/2023 | muestra 1    | 25         | ml | 1                 |
|           | muestra 2    | 25         | ml | 1,52              |
|           | muestra 3    | 25         | ml | 5,02              |
|           | muestra 4    | 25         | ml | 7,52              |
| 18/8/2023 | muestra 5    | 25         | ml | 15,07             |
| 22/8/2023 | muestra 6    | 25         | ml | 70                |
|           | total        | 150        |    |                   |

**Tabla 1.7:** Tiempo de lixiviación y toma de muestras del ensayo Ep-2. [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=20%, [NaCl]= 30g/kg de mineral aglomerado.



OBTENCIÓN DE COBRE DE DIFERENTES MINERALOGÍAS POR MEDIO DE LA DUPLA  
SULFATO/CLORO

| Fecha     | hora  | vol(ml) /min | lts/h/m2 |
|-----------|-------|--------------|----------|
| 17/8/2023 | 10:08 | 8            | 158,99   |
|           | 15:10 | 12           | 238,48   |
|           | 18:00 | 5            | 99,37    |
| 18/8/2023 | 09:07 | 0            | 0,00     |
|           | 10:08 | 8            | 158,99   |
|           | 10:29 | 6            | 119,24   |
| 22/8/2023 | 08:05 | 10           | 198,74   |

**Tabla 1.8:** Tasa de riego del ensayo Ep-2.

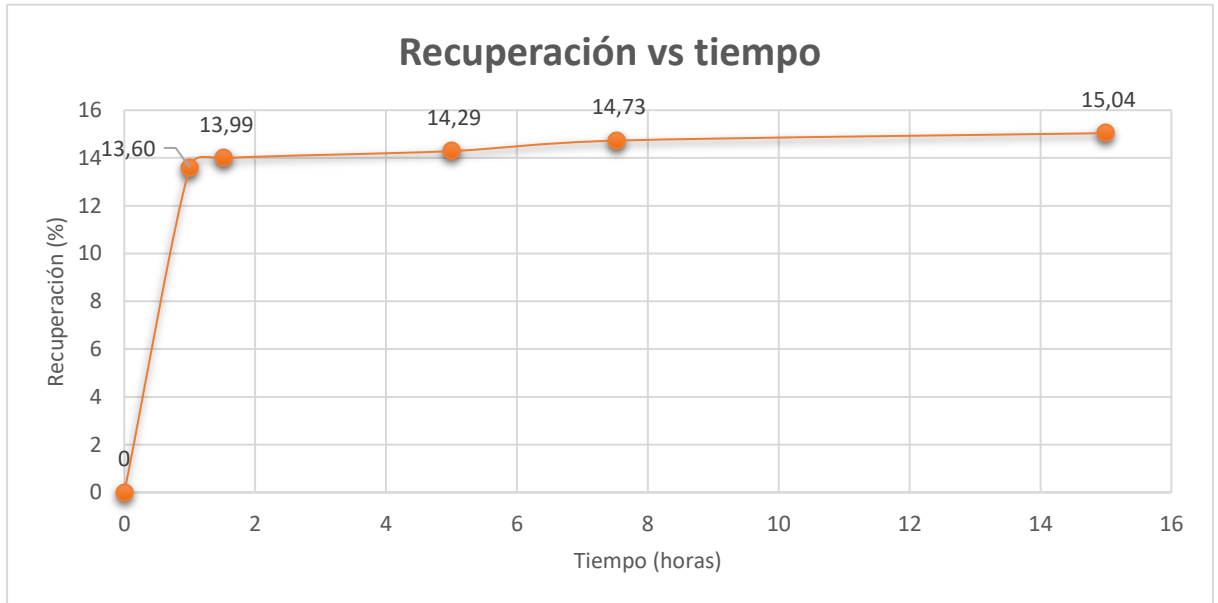
| Fecha     | hora, nota | Ph   | Eh    | puntos |
|-----------|------------|------|-------|--------|
| 17/8/2023 | 10:35      | 1,04 | 409,5 | 1      |
|           | 11:08      | 1,24 | 412,4 | 2      |
|           | 12:00      | 1,34 | 408   | 3      |
|           | 15:10      | 1,58 | 385,9 | 4      |
|           | 18:00      | 1,73 | 364,5 | 5      |
| 18/8/2023 | 09:07      | 1,8  | 374,7 | 6      |
| 22/8/2023 | 07:50      | 3,6  | 240   | 7      |
|           | 08:07      | 1,55 | 370   | 8      |
|           | 09:15      | 1,71 | 365   | 9      |

**Tabla 1.9:** Eh y pH en diferentes tiempos del ensayo Ep-2.

Luego del ensayo, toma de muestras y análisis del equipo se obtuvieron los siguientes resultados:

| N° Muestra | Tiempo (hs) | Vol (l) | Vol muestra (l) | Conc cu (mg/l) EAA | Finos (g) | Rec (%) |
|------------|-------------|---------|-----------------|--------------------|-----------|---------|
| -          | 0           | 0       | 0               | 0                  | 0         | 0       |
| 1          | 1           | 0,286   | 0,03            | 97,95              | 0,28      | 13,60   |
| 2          | 1,52        | 0,26    | 0,05            | 101,00             | 0,29      | 13,99   |
| 3          | 5           | 0,21    | 0,08            | 103,90             | 0,29      | 14,29   |
| 4          | 7,52        | 0,14    | 0,10            | 110,55             | 0,30      | 14,73   |
| 5          | 15          | 0,04    | 0,13            | 128,35             | 0,31      | 15,04   |

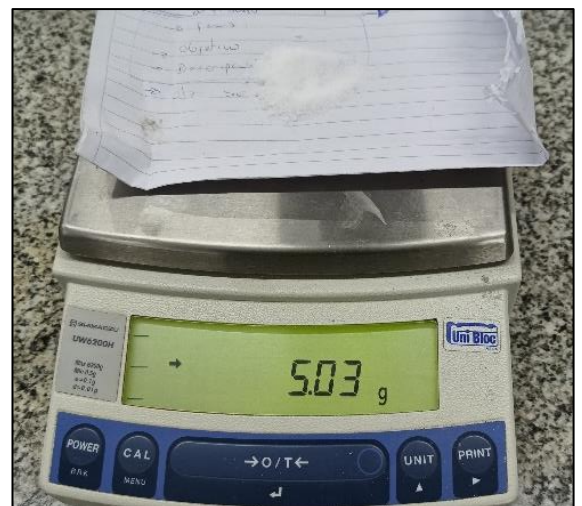
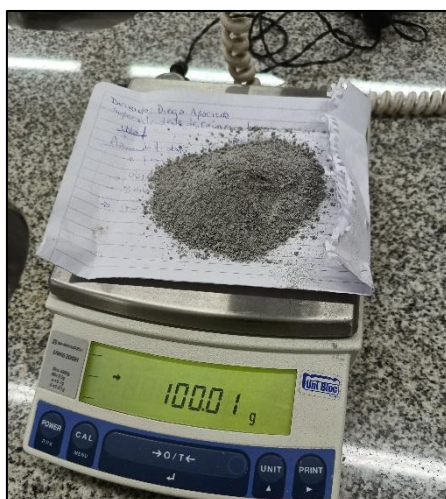
**Tabla 2:** Recuperaciones vs tiempo del ensayo Ep-2. [H2SO4]=20%, [NaCl]= 30g/kg de mineral aglomerado.



**Figura 6.2.5:** Recuperación vs tiempo del ensayo Ep-2.  $[H_2SO_4]=20\%$ ,  $[NaCl]=30g/kg$  de mineral aglomerado.

En la figura (6.2.5) se observa que en un tiempo de 1 hora las recuperaciones fueron del 13,60%, luego continuó ascendiendo hasta llegar a un 15,04% a partir de las 15 horas se detuvo.

#### 6.2.4 Imágenes de la experiencia de forma cronológica



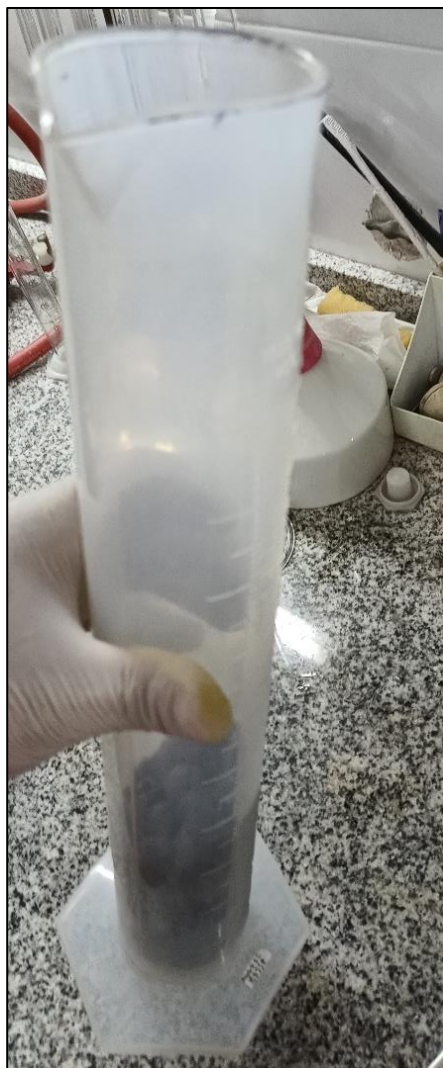
**Figura 6.2.6:** Pesada de muestra de mineral sulfurado y NaCl.



**Figura 6.2.7:** Proceso de Aglomeración.



**Figura 6.2.8:** Producto de la aglomeración.



**Figura 6.2.9:** Cargado de probeta con mineral aglomerado.

### **6.2.5 Análisis de resultados de las pruebas con la aplicación de la dupla sin aglomerar en frasco, aglomerando en probeta y ambas sin dejar en reposo**

Del análisis de los resultados de ensayos preliminares con aplicación en medio sulfato/cloro, se pudo notar que las recuperaciones obtenidas en frasco sin aglomerar fueron del 12,97 y en probeta con aglomeración del 15,04%. Estos valores obtenidos son bajos y demuestran que se necesita dar tiempo a las reacciones químicas para la formación de complejos clorurados (polisulfuros de cobre) que según algunos autores consultados [6] serían la clave para obtener recuperaciones altas de cobre. Esto debido a que la capa de polisulfuros de cobre tiene una mayor porosidad que la capa de azufre formada en una lixiviación con ácido sulfúrico, es decir sin el uso de cloruro de sodio.

En las pruebas descritas en los ensayos 6.3.1, 6.3.2, 6.3.3 el mineral luego de ser aglomerado se dejó en reposo, para establecer una comparación con los ensayos preliminares 6.2.1 y 6.2.2.

# **CAPITULO VII**

## **ENSAYOS EN UN MINERAL SULFURADO EN MEDIO SULFATO/CLORO**

### 7. Procedimiento para los ensayos con aglomeración y tiempo de reposo

El primer paso realizado fue tomar el peso inicial de muestra de aproximadamente 100 g y luego se pesa la cantidad de NaCl en proporción de 50 g/kg de mineral.

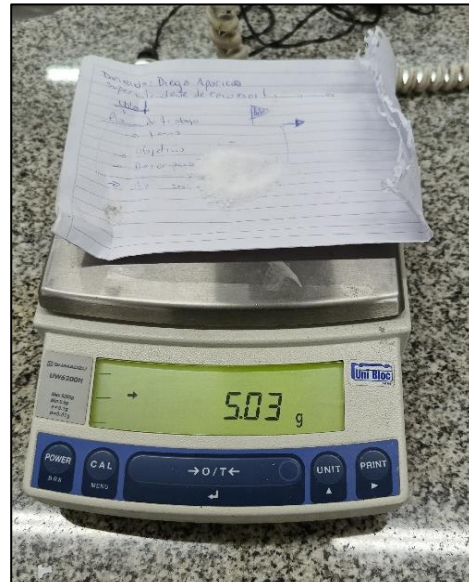
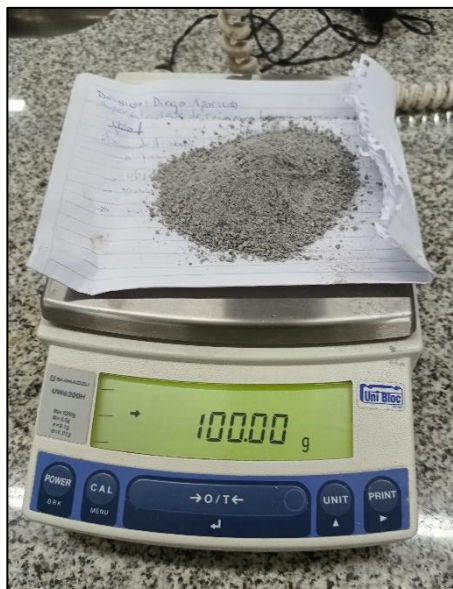


Figura 7: Pesada de mineral y NaCl.

Luego se mezcló de manera homogénea el mineral con el cloruro de sodio aplicando un manto, posterior a lo anterior se coloca en el frasco de lixiviación.

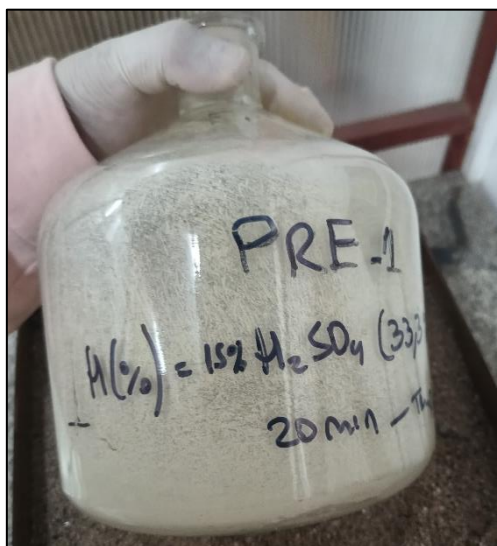


Figura 7.1: Frasco utilizado para la lixiviación.

Luego se preparó la solución para aglomerar el mineral. La humedad de aglomeración fue del 15 % y concentraciones de ácido se variaron entre el 33,33 % y 50 % respecto a la humedad de aglomeración. Aglomeración de 5 a 10 minutos.

## OBTENCIÓN DE COBRE DE DIFERENTES MINERALOGÍAS POR MEDIO DE LA DUPLA SULFATO/CLORO

---

En los ensayos descritos en los puntos 2.3.3 y 2.3.4, se varió la temperatura se dejó reposar el mineral durante 15 días según la bibliografía consultada [8].



**Figura 7.1.2:** Mineral aglomerado y frascos en reposo por 15 días.



**Figura 7.1.3:** Tratamiento térmico.

Se procede a lixiviar, agregando agua (150 a 200 ml), con cloruro de sodio en proporciones de 30g/l de solución lixiviante.



Figura 7.1.4: Muestras filtrándose para su posterior análisis químico.



Figura 7.1.5: Muestras listas para realizar Lectura en el equipo.

### 7.1.1 Pretratamiento N°1 (Pre-1)

En el ensayo realizado se consideraron los siguientes parámetros:

- Peso inicial de muestra: 100 g.
- NaCl: 50 g/kg de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixivante.
- Temperatura: ambiente.
- Humedad de aglomeración: 15 %.
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 33,33 % con respecto a la humedad.
- Tiempo de aglomeración: 5-10 minutos.
- 15 días de reposo luego de formar el aglomerado.

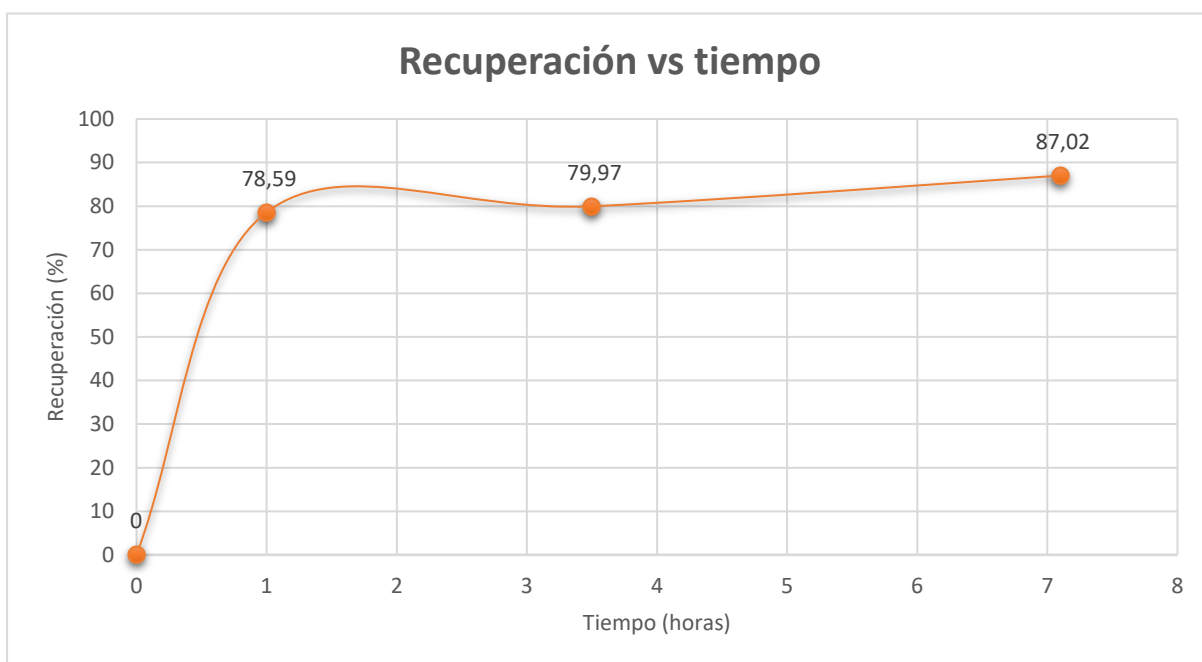


## OBTENCIÓN DE COBRE DE DIFERENTES MINERALOGÍAS POR MEDIO DE LA DUPLA SULFATO/CLORO

Luego de la aglomeración, reposo y lixiviación, se obtuvieron los siguientes resultados:

| N° Muestra | Tiempo (hs) | Vol (l) | Vol muestra (l) | Conc cu (mg/l) EAA | Finos (g) | Rec (%) |
|------------|-------------|---------|-----------------|--------------------|-----------|---------|
| -          | 0           | 0       | 0               | 0                  | 0         | 0       |
| 1          | 1           | 0,15    | 0,015           | 1079               | 0,16      | 78,59   |
| 2          | 3,5         | 0,135   | 0,015           | 1100               | 0,16      | 79,97   |
| 3          | 7,1         | 0,12    | 0,015           | 1221               | 0,18      | 87,02   |

**Tabla 2.1:** Tiempo de toma de muestras y recuperaciones del ensayo Pre-1.  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=33,33\%$ ,  $[\text{NaCl}]=50$  g/kg de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixivante.



**Figura 7.1.6:** Recuperación vs tiempo del ensayo Pre-1.  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=33,33\%$ ,  $[\text{NaCl}]=50$  g/kg de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixivante.

La tabla (2.1) y la figura (7.1.6) muestran que las recuperaciones obtenidas alcanzan aproximadamente a un 90%, demostrando la efectividad de la lixiviación en medio sulfato/cloro con una aglomeración y que el tiempo de reposo resulta ser la clave para lograr recuperaciones altas en comparación con los ensayos en los que no se dejó reposar el mineral en los que la recuperación varía entre el 12,97 y 15,04%.

### 7.1.2 Pretratamiento N°2 (Pre-2)

En el ensayo realizado se consideraron los siguientes parámetros:

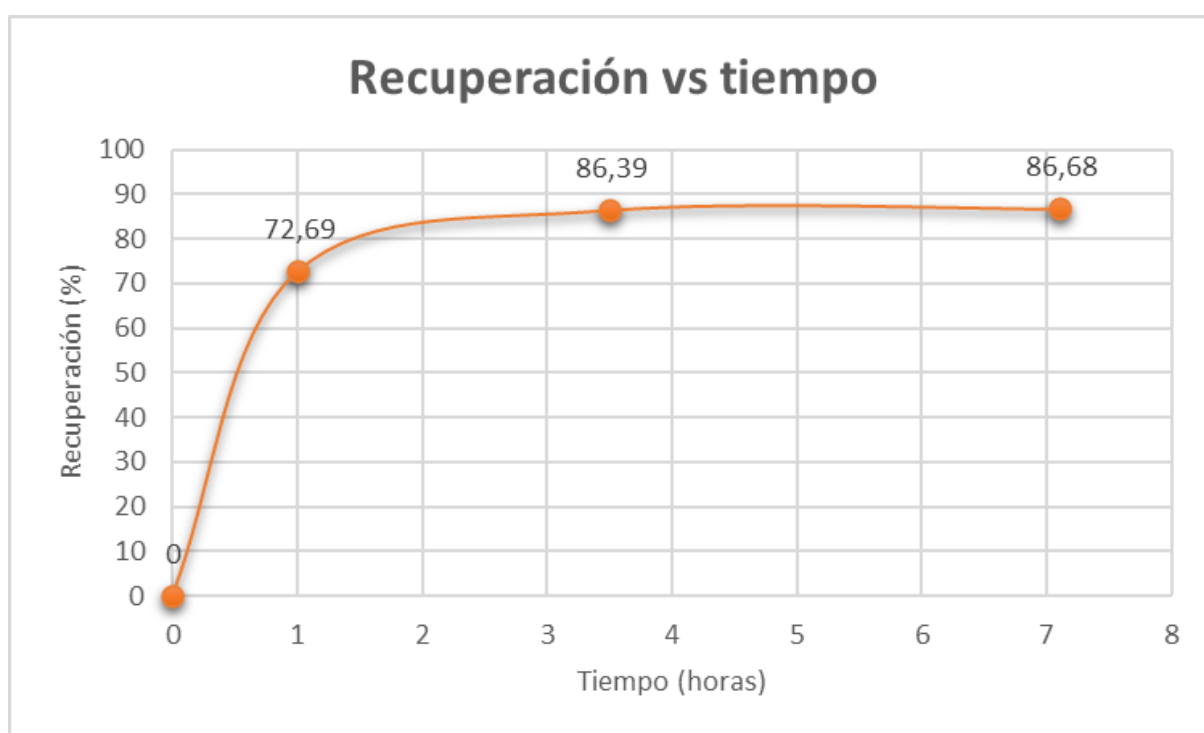
- Peso inicial de muestra: 100 g.
- NaCl: 50 g/kg de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixivante.
- Temperatura: ambiente.
- Humedad: 15 %.

## OBTENCIÓN DE COBRE DE DIFERENTES MINERALOGÍAS POR MEDIO DE LA DUPLA SULFATO/CLORO

- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 50 %, respecto a la humedad.
- 15 días de reposo.
- Luego del ensayo, se obtuvieron los siguientes resultados:

| N° Muestra | Tiempo (hs) | Vol (l) | Vol muestra (l) | Conc cu (mg/l) EAA | Finos (g) | Rec (%) |
|------------|-------------|---------|-----------------|--------------------|-----------|---------|
| -          | 0           | 0       | 0               | 0                  | 0         | 0       |
| 1          | 1           | 0,15    | 0,015           | 998                | 0,15      | 72,69   |
| 2          | 3,5         | 0,135   | 0,015           | 1207               | 0,18      | 86,39   |
| 3          | 7,1         | 0,12    | 0,015           | 1212               | 0,18      | 86,68   |

**Tabla 2.2:** Tiempo de toma de muestras y recuperaciones del ensayo Pre-2. [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 50%, [NaCl]= 50 g/kg de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixiviante.



**Figura 7.1.7:** Recuperación vs tiempo del ensayo Pre-2. [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 50%, [NaCl]= 50 g/kg de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixiviante.

En la tabla (2.2) y la figura (7.1.7), se puede ver que un incremento en la concentración de ácido no genera valores apreciables en la recuperación. Por lo cual podría decirse que la concentración de ácido óptima es la usada en el ensayo (pre-1) con un valor alrededor del 33,33%.

### 7.1.3 Pretratamiento N°3 (Pre-3)

En el ensayo realizado se consideraron los siguientes parámetros:

- Peso inicial de muestra: 100 g.

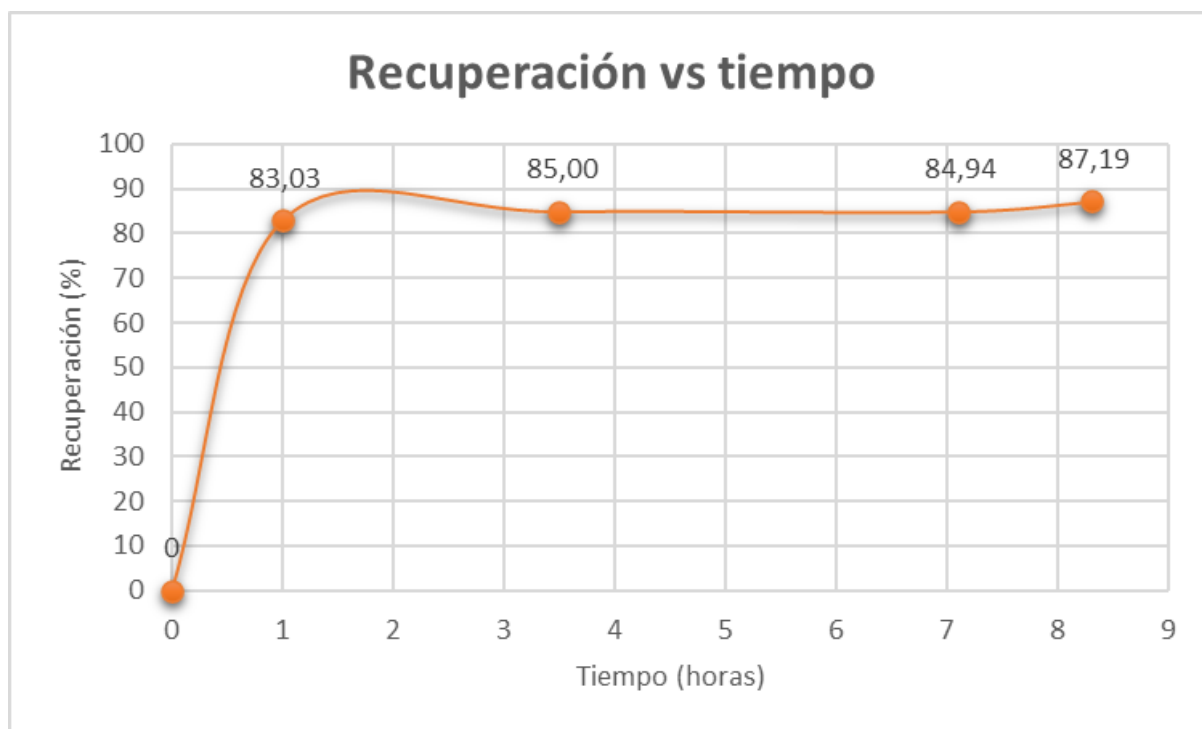
## OBTENCIÓN DE COBRE DE DIFERENTES MINERALOGÍAS POR MEDIO DE LA DUPLA SULFATO/CLORO

- NaCl: 50 g/kg de mineral aglomerado y 30 g/l solución de lixiviación.
- Temperatura: 60 °C, tiempo: 60 minutos.
- Humedad: 15 %.
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 33,33 %, con respecto a la humedad de aglomeración.

Luego del ensayo, se obtuvieron los siguientes resultados:

| N° Muestra | Tiempo (hs) | Vol (l) | Vol muestra (l) | Conc cu (mg/l) EAA | Finos (g) | Rec (%) |
|------------|-------------|---------|-----------------|--------------------|-----------|---------|
| -          | 0           | 0       | 0               | 0                  | 0         | 0       |
| 1          | 1           | 0,15    | 0,015           | 1140               | 0,17      | 83,03   |
| 2          | 3,5         | 0,135   | 0,015           | 1170               | 0,18      | 85,00   |
| 3          | 7,1         | 0,12    | 0,015           | 1169               | 0,17      | 84,94   |
| 4          | 8,3         | 0,105   | 0,015           | 1213               | 0,18      | 87,19   |

**Tabla 2.3:** Tiempo de toma de muestras y recuperaciones del ensayo Pre-3. [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 33,33%, [NaCl]= 50g/kg de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixivante.



**Figura 7.1.8:** Recuperación vs tiempo del ensayo Pre-3. [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 33,33%, [NaCl]= 50g/kg de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixivante.

Como se puede observar en la tabla (2.3) y figura (7.1.8), la temperatura en el proceso mejora la cinética química en la primera hora, permitiendo alcanzar una recuperación de cobre del 83,03%. Pero la recuperación global al final de la lixiviación sigue siendo la misma o similar a las obtenidas en los ensayos donde no se usó temperatura (pre-1, pre-2), esto no justificaría aplicación de esta en un proceso por sus costos.

#### 7.1.4 Pre-tratamiento N°4 (Pre-4)

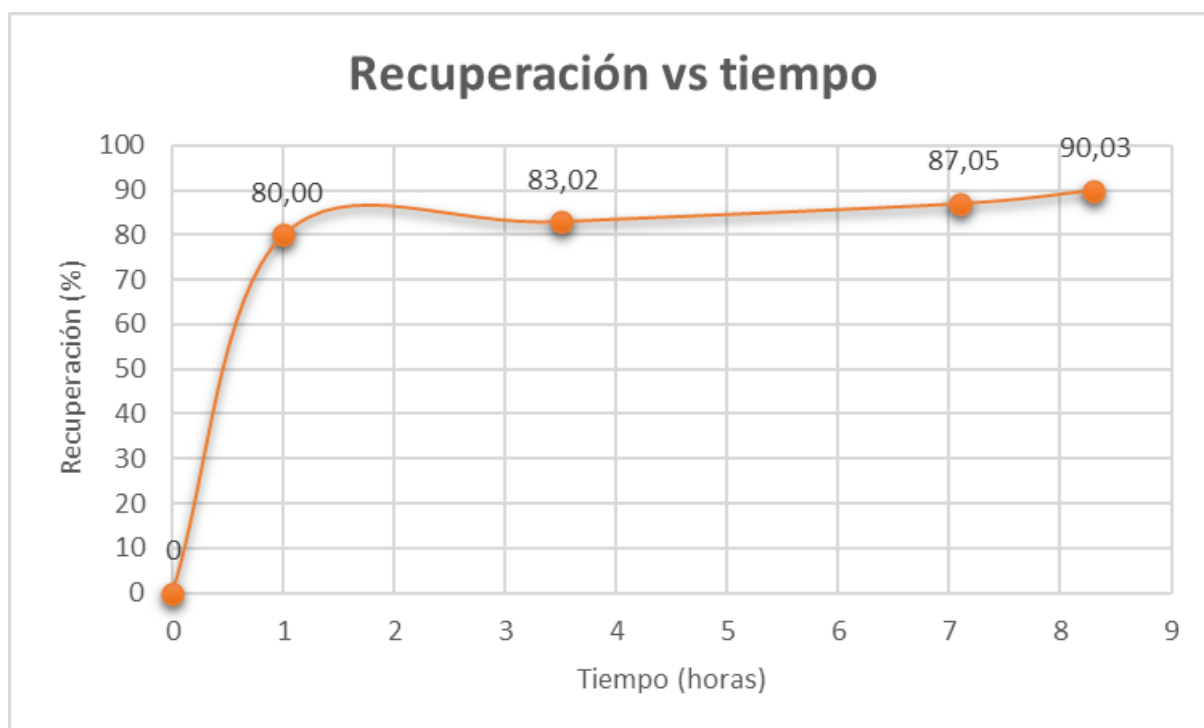
En el ensayo realizado se consideraron los siguientes parámetros:

- Peso inicial de muestra: 100 g.
- NaCl: 50 g/kg en mineral aglomerado y 30 g/l de solución de solución lixiviante.
- Temperatura: 60 °C, tiempo: 60 minutos.
- Humedad: 15 %.
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 50 % con respecto a la humedad de aglomeración.

Luego del ensayo, se obtuvieron los siguientes resultados:

| N° Muestra | Tiempo (hs) | Vol (l) | Vol muestra (l) | Conc cu (mg/l) EAA | Finos (g) | Rec (%) |
|------------|-------------|---------|-----------------|--------------------|-----------|---------|
| -          | 0           | 0       | 0               | 0                  | 0         | 0       |
| 1          | 1           | 0,15    | 0,015           | 1200               | 0,18      | 80,00   |
| 2          | 3,5         | 0,135   | 0,015           | 1250               | 0,19      | 83,02   |
| 3          | 7,1         | 0,12    | 0,015           | 1320               | 0,20      | 87,05   |
| 4          | 8,3         | 0,105   | 0,015           | 1400               | 0,20      | 90,03   |

**Tabla 2.4:** Tiempo de toma de muestras y recuperaciones del ensayo Pre-4. [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 50%, [NaCl]= 50 g/kg de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixiviante.



**Figura 7.1.9:** Recuperación vs tiempo variando la temperatura del ensayo Pre-4. [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 50%, [NaCl]= 50 g/kg de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixiviante.

En la figura (2.4) y tabla (7.1.9), se logra visualizar que el uso de temperatura en el proceso incrementa la cinética química permitiendo una recuperación del 80% en un tiempo de una hora (sin temperatura se registró una recuperación del 72,68% y

78,59% en dos ensayos). Al aumentar la concentración de ácido sulfúrico (de 33,33% a 50%) permite obtener una recuperación de 90,03% a una temperatura de 60°C.

### 7.1.5 Conclusiones parciales de los ensayos de lixiviación para el mineral sulfurado

Luego de realizar los ensayos anteriores llegamos a los siguientes resultados:

| Muestra     | Pre-1 | Pre-2 | Pre-3 | Pre-4 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| 1           | 78,59 | 72,69 | 83,03 | 80    |
| 2           | 79,97 | 86,39 | 85    | 83,02 |
| 3           | 87,02 | 86,68 | 84,94 | 87,05 |
| 4           | 87,02 | 86,68 | 87,19 | 90,03 |
| Temperatura | No    | No    | Si    | Si    |

Tabla 2.5: Recuperaciones de los diferentes ensayos realizados.

En la siguiente tabla se presentan los ensayos realizados en medio sulfato/cloro y con esto llegamos a las siguientes conclusiones:

- El aumento de la concentración de ácido en los diferentes ensayos permitió mejoras en la recuperación de cobre, indicándonos que existe una concentración óptima de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> del 33,33%.
- La aplicación de temperatura en los ensayos, si bien mejora la cinética y la recuperación, los valores obtenidos no son significativos.

### 7.2 Ensayos en medio sulfato sin adición de cloruro de sodio (“Blancos”)

Para evaluar el proceso de lixiviación en medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NaCl, se repitieron los ensayos (Pre-1,2,3,4) lixivándolos solo con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### 7.2.1 Blanco N°1

Parámetros considerados:

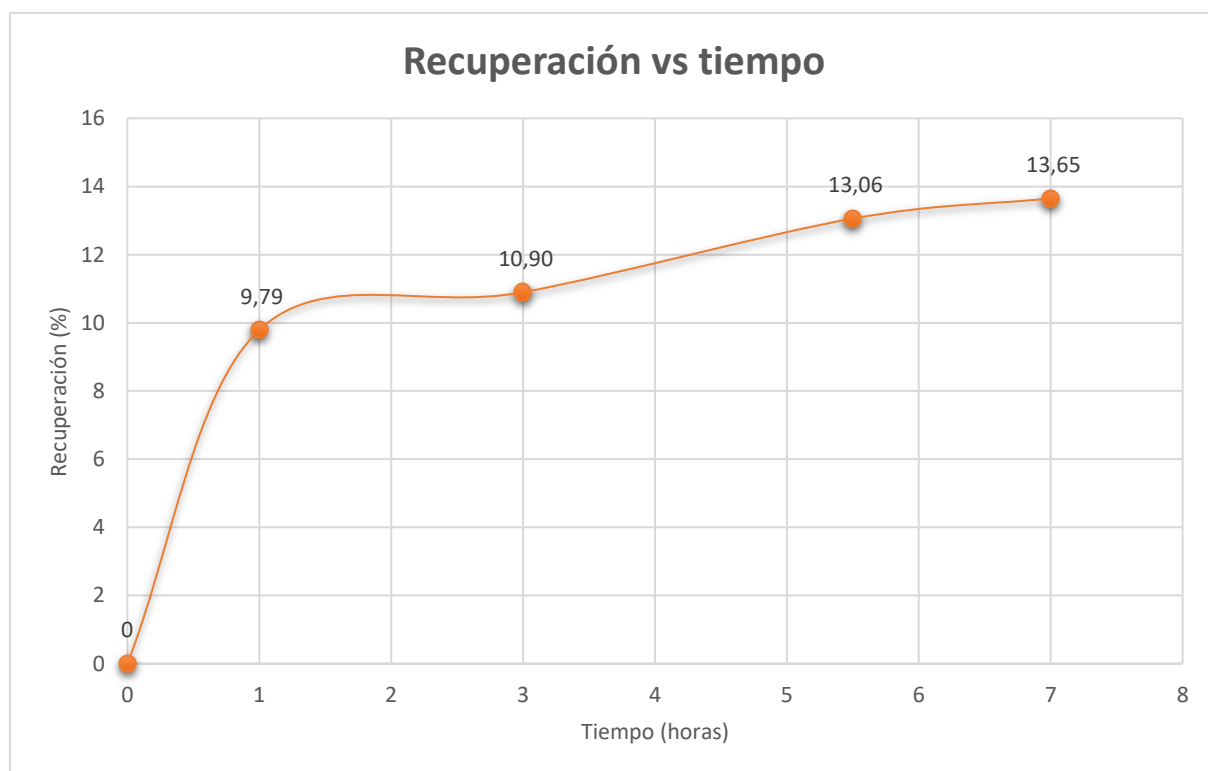
- Peso inicial de muestra: 100 g.
- NaCl: 0 g/kg en mineral aglomerado y 0 g/kg Solución lixiviante.
- Temperatura: ambiente.
- Humedad: 15 %.
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 33,33 % con respecto a la aglomeración.

## OBTENCIÓN DE COBRE DE DIFERENTES MINERALOGÍAS POR MEDIO DE LA DUPLA SULFATO/CLORO

Luego del ensayo se obtuvieron los siguientes resultados:

| N° Muestra | Tiempo (hs) | Vol (l) | Vol muestra (l) | Conc cu (mg/l) EEA | Finos (g) | Rec (%) |
|------------|-------------|---------|-----------------|--------------------|-----------|---------|
| -          | 0           | 0       | 0               | 0                  | 0         | 0       |
| 1          | 1           | 0,15    | 0,02            | 134,40             | 0,02      | 9,79    |
| 2          | 3           | 0,14    | 0,02            | 151,30             | 0,02      | 10,90   |
| 3          | 5,5         | 0,12    | 0,02            | 188,40             | 0,03      | 13,06   |
| 4          | 7           | 0,11    | 0,02            | 200,00             | 0,03      | 13,65   |

**Tabla 2.6:** Tiempo de toma de muestras y recuperaciones del ensayo "Blanco 1".  $[\text{H}_2\text{SO}_4]= 33,33\%$ ,  $[\text{NaCl}]= 0\%$ .



**Figura 7.2:** Recuperación vs tiempo para el ensayo "Blanco N°1".  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=33,33\%$ ,  $[\text{NaCl}]=0\%$ .

En la figura (7.2) se puede observar que la lixiviación de una muestra en medio sulfato, con una concentración de ácido del 33,33% dio una recuperación de 13,65%. Si lo comparamos con el ensayo pre-1 donde se realiza la lixiviación en medio sulfato/cloro con la misma concentración de ácido y mismo tiempo de lixiviación, la recuperación alcanzada fue del 87,02%; demostrando notablemente la efectividad al usar cloruro de sodio en el proceso.

### 7.2.2 Blanco N°2

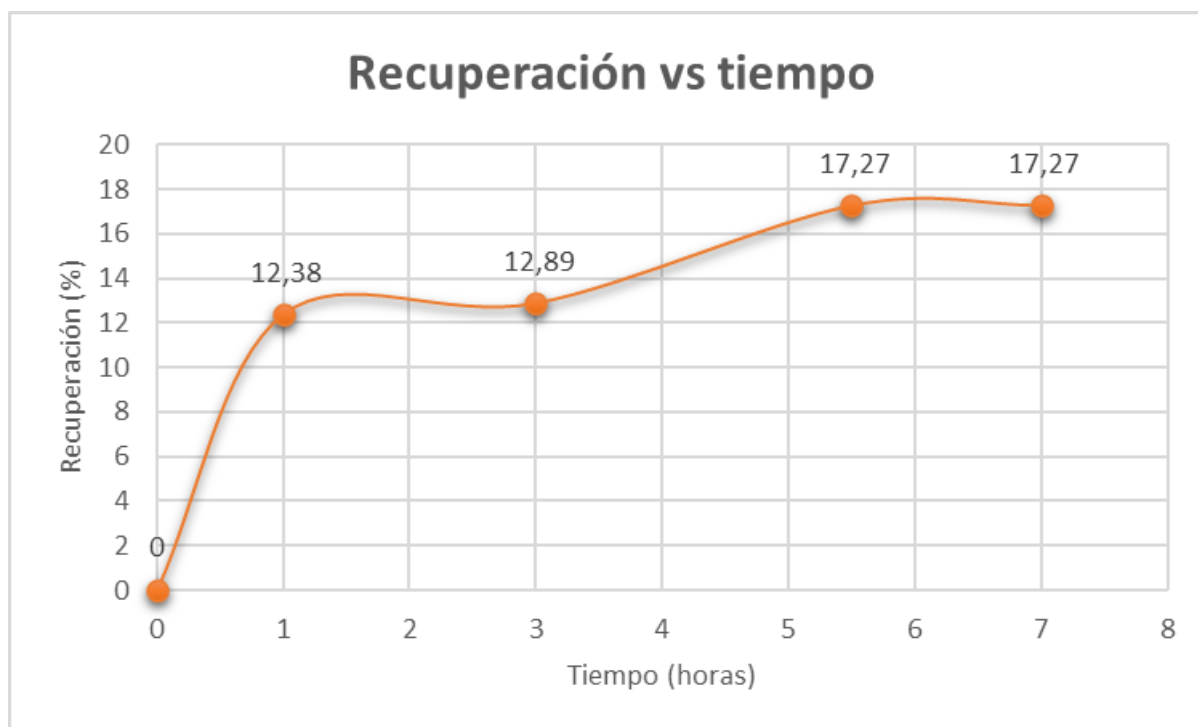
Parámetros considerados:

- Peso inicial de muestra: 100 g.
- NaCl: 0 g/kg de mineral aglomerado y 0 g/kg en solución lixiviante.
- Temperatura: ambiente.
- Humedad: 15 %.
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 50 %.

Luego del ensayo se obtuvieron los siguientes resultados:

| N° Muestra | Tiempo (hs) | Vol (l) | Vol muestra (l) | Conc cu (mg/l) EAA | Finos (g) | Rec (%) |
|------------|-------------|---------|-----------------|--------------------|-----------|---------|
| -          | 0           | 0       | 0               | 0                  | 0         | 0       |
| 1          | 1           | 0,15    | 0,015           | 170                | 0,03      | 12,38   |
| 2          | 3           | 0,135   | 0,015           | 177,7              | 0,03      | 12,89   |
| 3          | 5,5         | 0,12    | 0,015           | 252,9              | 0,04      | 17,27   |
| 4          | 7           | 0,105   | 0,015           | 247,9              | 0,04      | 17,27   |

**Tabla 2.4.1:** Tiempo de toma de muestras y recuperaciones del ensayo "Blanco 2". [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 50%, [NaCl]= 0%.



**Figura 7.2.1:** Recuperación vs tiempo del ensayo "Blanco 2". [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 50%, [NaCl]= 0%.

En la figura (7.2.1) se puede observar que la lixiviación de una muestra en medio sulfato, con una concentración de ácido del 50% dio una recuperación de 17,27%. Si lo comparamos con el ensayo "blanco 1" donde se utilizó una concentración de ácido del 33,33% la recuperación fue del 13,65 %. Por lo que el aumento de la cantidad de ácido ayudo a mejorar la recuperación.

### 7.2.3 Blanco N°3

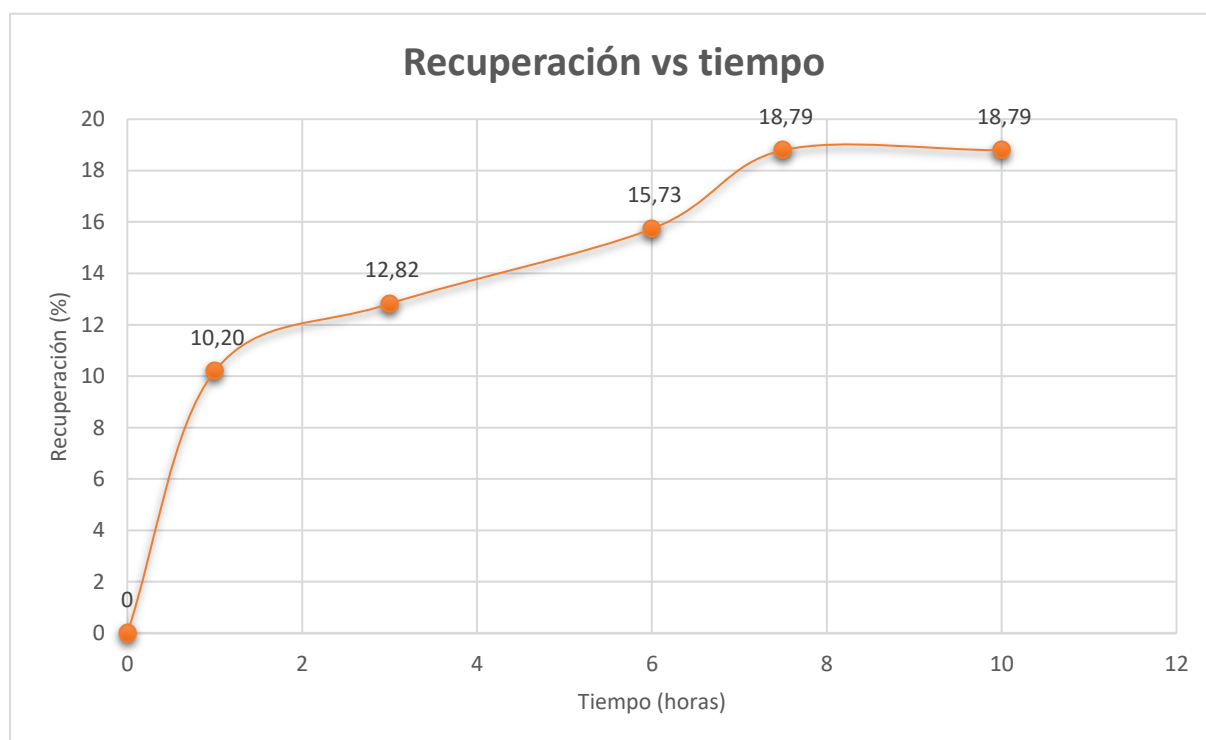
Parámetros considerados:

- Peso inicial de muestra: 100 g.
- NaCl: 0 g/kg en mineral aglomerado y 0 g/l de solución lixiviante.
- Temperatura: 60 °C, 60 minutos.
- Humedad: 15 %.
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 33,33 %, con respecto a la aglomeración.

Luego del ensayo se obtuvieron los siguientes resultados:

| N° Muestra | Tiempo (hs) | Vol (l) | muestra conc cu (mg/l) EA | Finos (g) | Rec (%) |
|------------|-------------|---------|---------------------------|-----------|---------|
| -          | 0           | 0       | 0                         | 0         | 0       |
| 1          | 1           | 0,15    | 0,015                     | 140       | 10,20   |
| 2          | 3           | 0,135   | 0,015                     | 180       | 12,82   |
| 3          | 6           | 0,12    | 0,015                     | 230       | 15,73   |
| 4          | 7,5         | 0,105   | 0,015                     | 290       | 18,79   |

**Tabla 2.8:** tiempo de toma de muestras y recuperaciones del ensayo "Blanco 3". [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 33.33%, [NaCl]= 0%, temperatura= 60°C.



**Figura 7.2.3:** Recuperación vs tiempo del ensayo "Blanco 3". [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 33.33%, [NaCl]= 0%, temperatura= 60°C.

En la figura (7.2.3), se logra ver que el ensayo con una concentración de ácido del 33,33% y la aplicación de temperatura da una recuperación de 18,79%, mientras



que en el ensayo “Blanco 1” usando una misma cantidad de ácido, sin el uso de temperatura da una recuperación de 13,65%.

#### 7.2.4 Blanco N°4

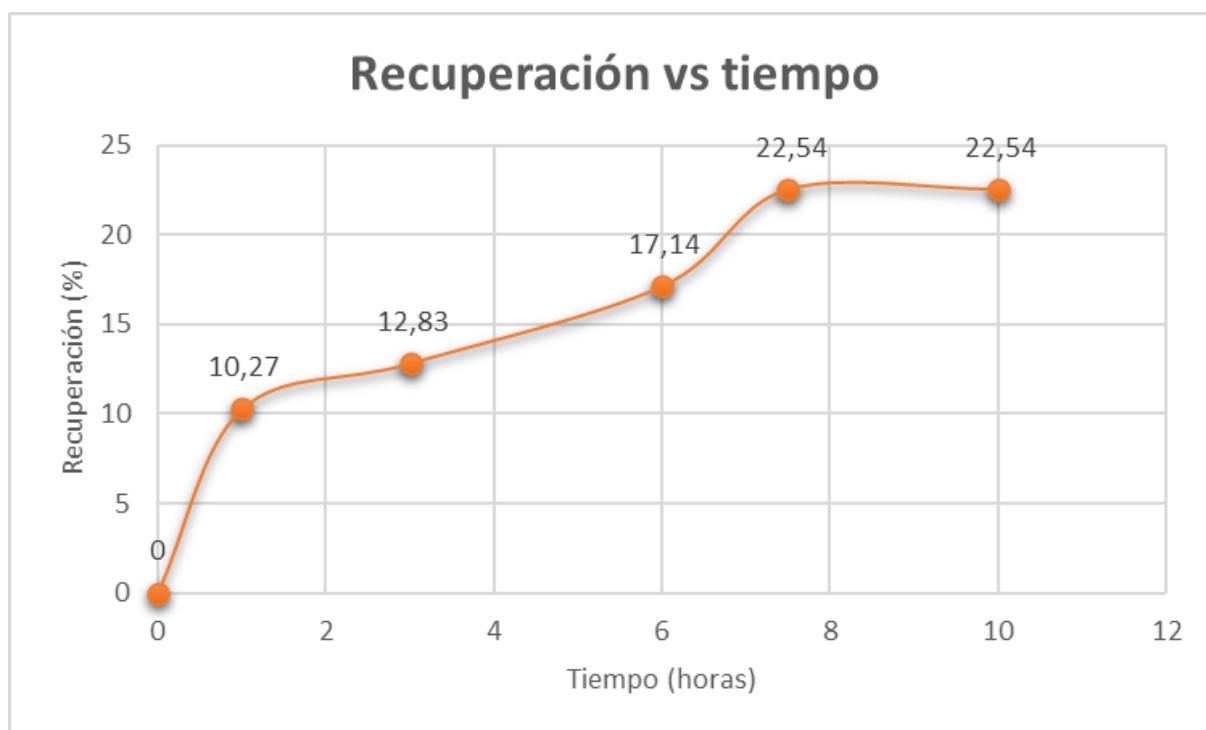
Parámetros considerados:

- Peso inicial de muestra: 100 g.
- NaCl: 0 g/kg en mineral aglomerado y 0 g/l de solución lixiviante.
- Temperatura: 60 °C, por 60 minutos.
- Humedad: 15 %.
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 33,33 %.

Luego del ensayo se obtuvieron los siguientes resultados:

| N° Muestra | Tiempo (hs) | Vol (l) | Vol muestra (l) | Conc Cu (mg/l) EAA | Finos (g) | Rec (%) |
|------------|-------------|---------|-----------------|--------------------|-----------|---------|
| -          | 0           | 0       | 0               | 0                  | 0         | 0       |
| 1          | 1           | 0,15    | 0,015           | 141                | 0,02      | 10,27   |
| 2          | 3           | 0,135   | 0,015           | 180                | 0,03      | 12,83   |
| 3          | 6           | 0,12    | 0,015           | 254                | 0,04      | 17,14   |
| 4          | 7,5         | 0,105   | 0,015           | 360                | 0,05      | 22,54   |

**Tabla 2.9:** Recuperaciones del ensayo “Blanco 4”. [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 50 %, [NaCl]= 0%, temperatura= 60°C.



**Figura 7.2.4:** Recuperación vs tiempo del ensayo “Blanco 4”. [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]= 50 %, [NaCl]= 0%, temperatura= 60°C.

En la figura 7.2.4, se logra apreciar que el ensayo realizado con una concentración de ácido del 50% y la aplicación de temperatura da una recuperación de 22,54%, mientras que en el ensayo "Blanco 2" usando una misma cantidad de ácido, sin el uso de temperatura da una recuperación de 17,27%.

### 7.3 Ensayos de lixiviación de un concentrado de cobre

En un proceso de flotación el producto obtenido y comercializado es un concentrado de cobre, por lo que se buscó evaluar la lixiviación en medio sulfato/cloro para obtener una solución concentrada y por procesos posteriores, extracción por solventes (SX) y electro obtención (EW), con el objetivo de conseguir un producto final (cátodo de cobre) con valor comercial muy superior a un concentrado de cobre.

#### 7.3.1 Flotación

La flotación se llevó a cabo de la siguiente manera:

1. Formación de una pulpa con mineral sulfurado y agua (32% sólido en peso).
2. Agregado de cal hasta pH=10.
3. Agregado de colector PAX (15 g/t de mineral).
4. Agregado d espumante (10 g/t de mineral).
5. Acondicionado de reactivos por 5 minutos.
6. Flotación por 6 minutos.



Figura 7.3: Colector y espumante.



Figura 7.3.1: Flotación.

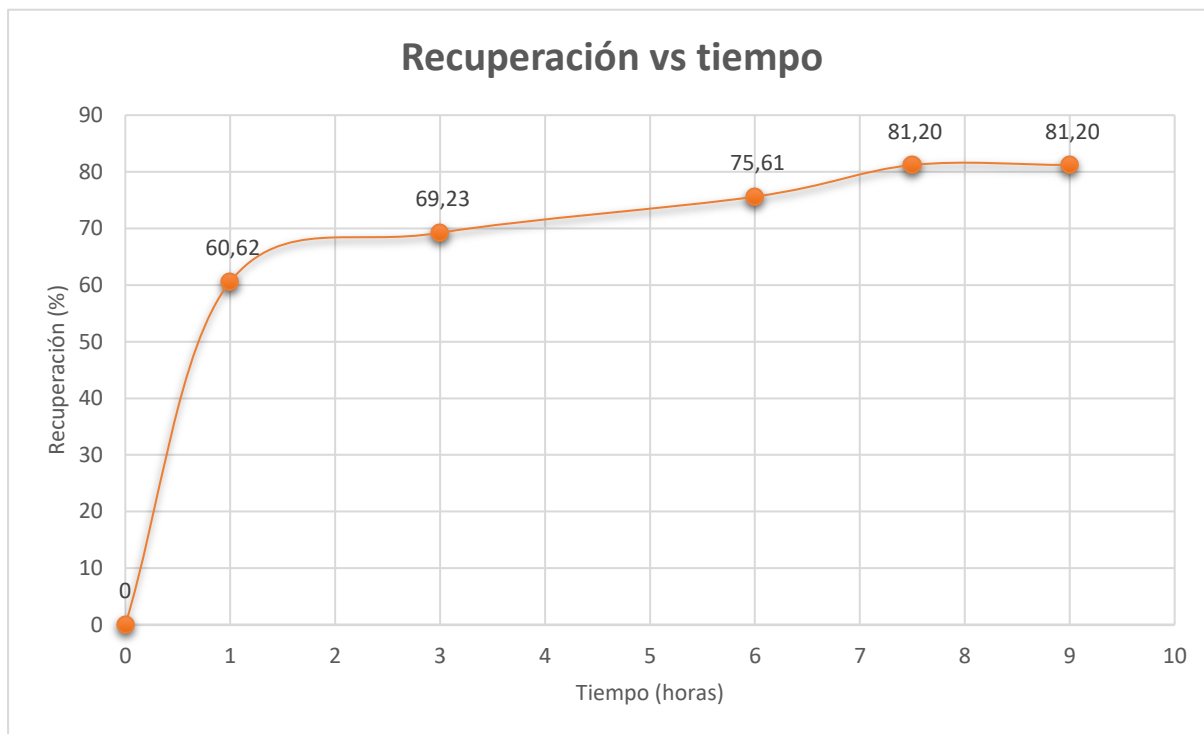
### 7.3.2 Ensayo de lixiviación de concentrado de flotación con el uso de cloruro de sodio

Datos del proceso:

- Peso inicial de muestra: 256,36 g.
- Ley de Concentrado: 18,34%.
- NaCl: 50 g/kg de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixivante.
- Temperatura: ambiente.
- Humedad: 15 %.
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 50 %.

| N° Muestra | Tiempo (hs) | Vol (l) | Vol muestra (l) | Conc cu (mg/l) EAA | Finos (g) | Rec (%) |
|------------|-------------|---------|-----------------|--------------------|-----------|---------|
| -          | 0           | 0       | 0               | 0                  | 0         | 0       |
| 1          | 1           | 0,15    | 0,015           | 1900               | 0,29      | 60,62   |
| 2          | 3           | 0,135   | 0,015           | 2200               | 0,33      | 69,23   |
| 3          | 6           | 0,12    | 0,015           | 2450               | 0,36      | 75,61   |
| 4          | 7,5         | 0,105   | 0,015           | 2700               | 0,38      | 81,20   |

Luego del ensayo se obtuvieron los siguientes resultados:



**Tabla 3:** Tiempo de toma de muestras y recuperaciones del ensayo de flotación.  $[H_2SO_4]=50\%$ ,  $[NaCl]=50$  g/kg de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixivante.

**Figura 7.3.2:** Recuperación vs tiempo de ensayo de flotación.  $[H_2SO_4]=50\%$ ,  $[NaCl]=50$  g/kg en mineral y 30 g/l de solución.

En la figura (7.3.2) se logra observar que la lixiviación de un concentrado de cobre en medio sulfato/cloro, permite en la primera hora una recuperación del 60,62% y en un tiempo de 14 horas un 81,20%.

### 7.3.3 Ensayo de lixiviación de concentrado de flotación sin el uso de cloruro de sodio

#### Datos del proceso:

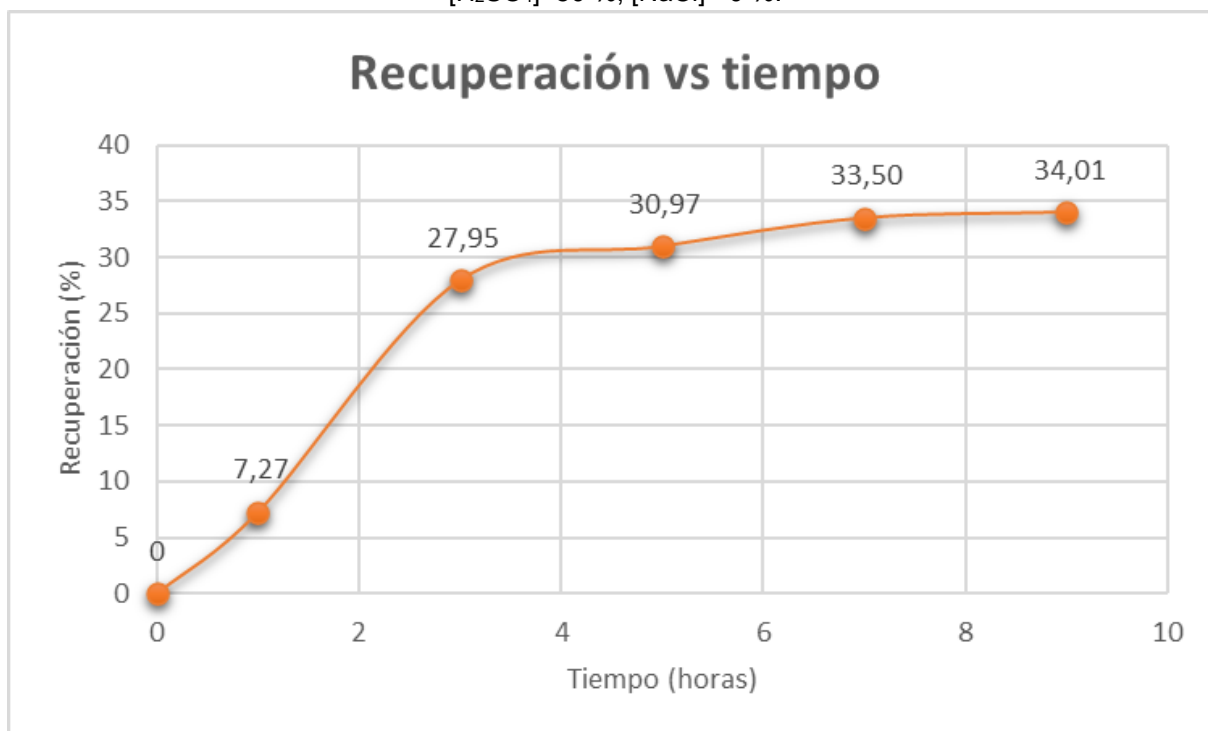
- Peso inicial de muestra: 256,36 g.
- Ley de Concentrado: 18,34%.
- NaCl: 0 g/kg de mineral aglomerado y 0 g/l de solución lixivante.
- Temperatura: ambiente.
- Humedad: 15 %.
- $H_2SO_4$ : 50 %.
- Recuperación de la flotación: 80%.

Luego del realizar el ensayo, se obtuvieron los siguientes resultados:

## OBTENCIÓN DE COBRE DE DIFERENTES MINERALOGÍAS POR MEDIO DE LA DUPLA SULFATO/CLORO

| N° Muestra | Tiempo (hs) | Vol (l) | Vol muestra (l) | Conc cu (mg/l) EAA | Finos (g) | Rec (%) |
|------------|-------------|---------|-----------------|--------------------|-----------|---------|
| -          | 0           | 0       | 0               | 0                  | 0         | 0       |
| 1          | 1           | 0,2     | 0,02            | 50                 | 0,01      | 7,27    |
| 2          | 3           | 0,18    | 0,02            | 208                | 0,04      | 27,95   |
| 3          | 5           | 0,16    | 0,02            | 234                | 0,04      | 30,97   |
| 4          | 7           | 0,14    | 0,02            | 266                | 0,05      | 33,50   |

**Tabla 3.1:** Tiempo de toma de muestras y recuperaciones de ensayo "Blanco de flotación".  
[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=50 %, [NaCl]= 0 %.



**Figura 7.3.3:** Recuperación vs tiempo del ensayo "blanco de flotación". [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=50 %, [NaCl]=0%.

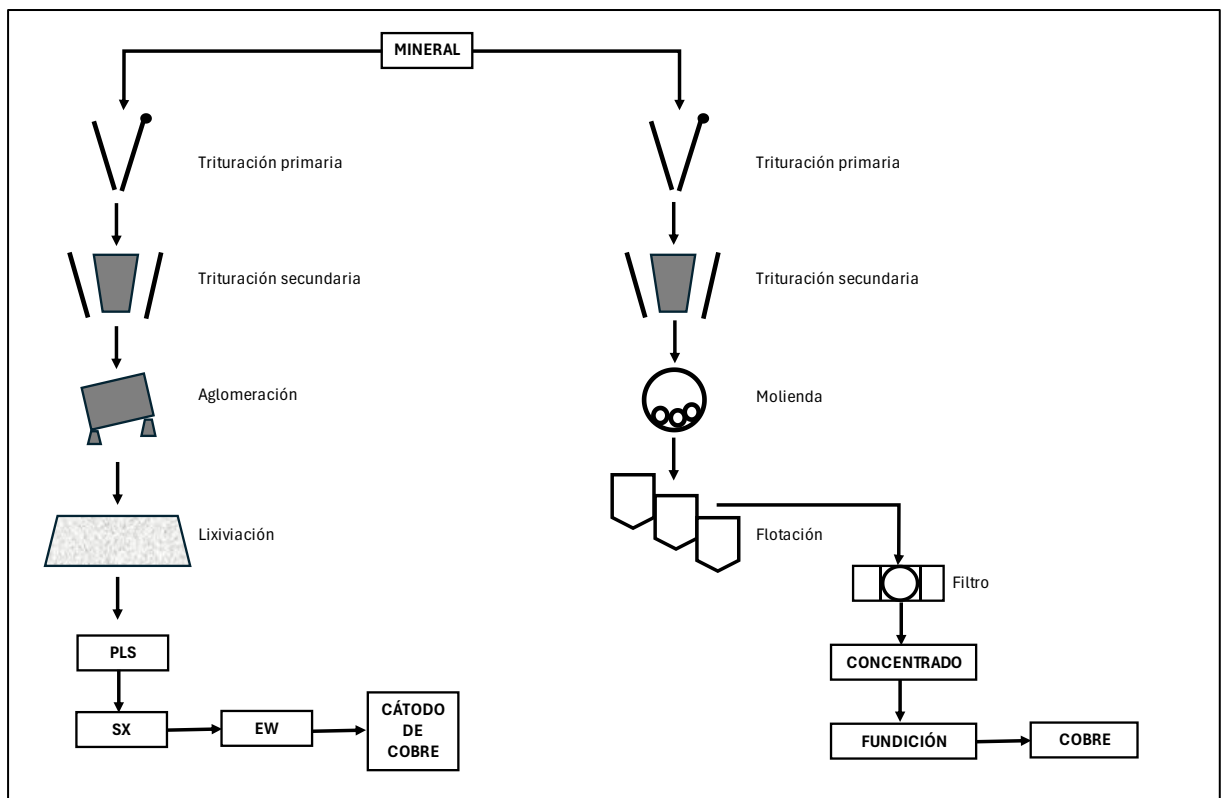
La figura (7.3.3) muestra los resultados de la recuperación utilizando las condiciones descritas. Se ve que a una concentración de ácido del 50% y con una concentración de cloruro de sodio del 0%, la recuperación alcanzó el 34,01% vs lo obtenido (7.3.2) con la adición de cloruro de sodio de 50 g/kg de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixiviante en el que la recuperación dio 81,20%, lo cual verifica claramente que el uso de la dupla sulfato/cloro, también resulta efectiva en la lixiviación de concentrados de cobre.

# **CAPITULO VIII**

## **ENSAYOS EN UN MINERAL OXIDADO EN MEDIO SULFATO/CLORO**

## 8. ENSAYOS DE UN MINERAL OXIDADO CON PRESENCIA DE ARSÉNICO

En la siguiente figura (8) se aprecia dos formas de procesar un mineral, por un lado, tenemos un proceso de lixiviación que nos permite obtener un cátodo de cobre como producto final, mientras que en el segundo tenemos una flotación de mineral permitiéndome obtener un concentrado de cobre que posteriormente se comercializa.

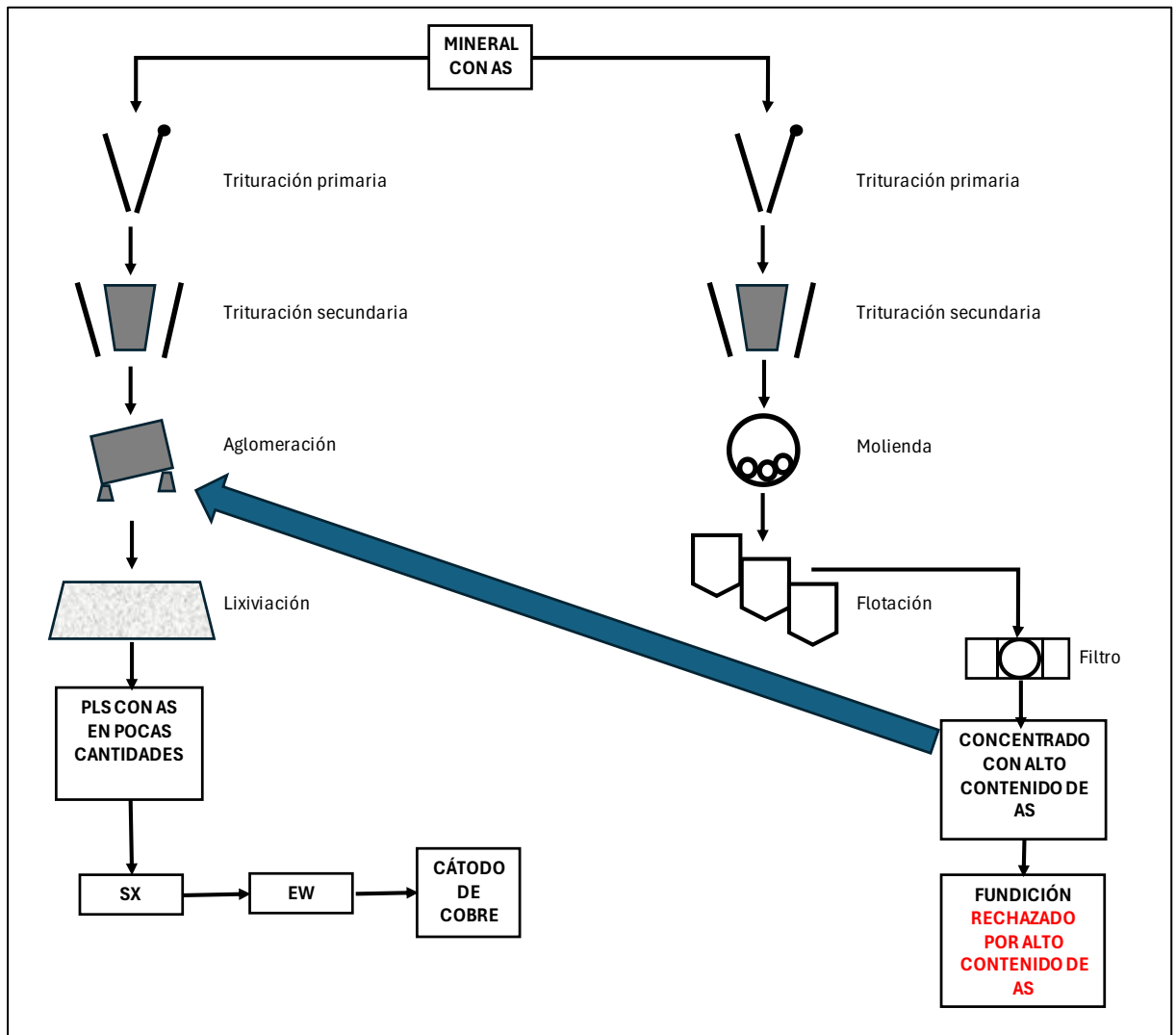


**Figura 8:** Diagrama de flujo de procesamiento de minerales por lixiviación y flotación.

La finalidad de realizar estos ensayos en minerales con presencia de arsénico es comprobar la eficiencia de la aplicación de la dupla sulfato/cloro, lo que permite lixiviar concentrados de cobre con elevada cantidad de arsénico presente (recordando que las fundidoras penalizan los concentrados con As y no suelen recibir aquellos que superen el 0,5% presente en el producto de la flotación). Permiéndome obtener como producto final un cátodo de cobre que genera un mayor beneficio que comercializar un concentrado de cobre. Todo esto se logra visualizar la siguiente figura (8.1) de flujo de un mineral con arsénico.



## OBTENCIÓN DE COBRE DE DIFERENTES MINERALOGÍAS POR MEDIO DE LA DUPLA SULFATO/CLORO



**Figura N° 8.1:** Diagrama de flujo de alternativa de procesamiento de concentrados de cobre con alto contenido de As por medio de lixiviación en medio sulfato/cloro.

Se realizó una lixiviación de un mineral con presencia de arsénico en medio sulfato/cloro, obteniendo una extracción del 7,6%, esto permite tener menos cantidad de arsénico en solución, posterior a ello un proceso de extracción por solventes (SX) nos daría una solución libre de As y por electro obtención (EW) donde el producto final sería un cátodo de cobre.

La muestra con la que trabajo tiene los siguientes elementos presentes:

- Au (g/t): 2,31
- Ag (g/t): 93,5
- S<sup>-2</sup> (%): 8,08
- Fe (%): 6,98
- As (%): 2,69
- Ca (%): 0,12
- Cu (%): 9,03
- Mn (%): 0,22

**OBTENCIÓN DE COBRE DE DIFERENTES MINERALOGÍAS POR MEDIO DE LA DUPLA SULFATO/CLORO**

- Pb (%): 0,099
- Zn (%): 0,49

**8.1 Determinación de ley de cabeza de cobre (Cu) y Arsénico (As)**

Para determinar la ley de cabeza de Cu y As se realizó el mismo procedimiento que en el mineral sulfurado.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos luego del análisis químico realizado:

| N° muestra | Peso (mg) | Conc Cu (ml/l) | Con Cu (mg) en 15ml | Ley (%) | Ley prom (%) |
|------------|-----------|----------------|---------------------|---------|--------------|
| 1          | 1060,00   | 2030,00        | 46,69               | 4,40    | 5,24         |
| 2          | 1004,00   | 2740,00        | 63,02               | 6,28    |              |
| 3          | 1050,00   | 2300,00        | 52,90               | 5,04    |              |

**Tabla 3.2:** Ley de Cabeza de Cu de un mineral oxidado.

| N° muestra | Peso (mg) | Conc As (ml/l) | Con Cu (mg) en 15ml | Ley (%) | Ley prom (%) |
|------------|-----------|----------------|---------------------|---------|--------------|
| 1          | 1060      | 2300           | 34,50               | 3,25    | 3,26         |
| 2          | 1004      | 2360           | 35,40               | 3,53    |              |
| 3          | 1050      | 2100           | 31,50               | 3,00    |              |

**Tabla 3.3:** Ley de Cabeza de As de un mineral oxidado.

**8.2 Ensayo para determinar la recuperación de Cu y extracción de As**

Datos iniciales:

- Peso inicial de muestra: 100 g.
- NaCl: 50 g/kg de mineral aglomerado y 30 g/l de solución lixivante.
- Temperatura: ambiente.
- Humedad: 15 %.
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 50 %, respecto a la humedad.
- 15 días de reposo.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos luego de la lixiviación:

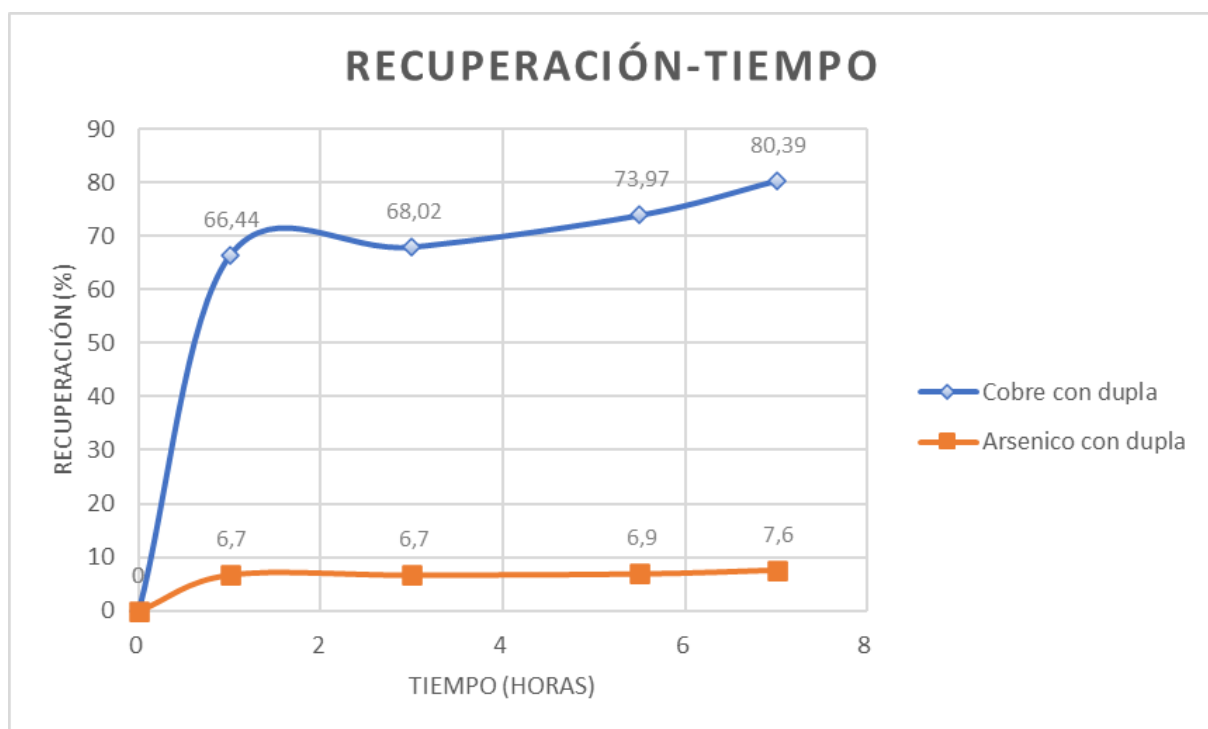
| COBRE      |             |         |                 |                    |           |         |
|------------|-------------|---------|-----------------|--------------------|-----------|---------|
| N° Muestra | Tiempo (hs) | Vol (l) | Vol muestra (l) | Conc cu (mg/l) EAA | Finos (g) | Rec (%) |
| -          | 0           | 0       | 0               | 0                  | 0         | 0       |
| 1          | 1           | 0,3     | 0,02            | 11605              | 3,48      | 66,44   |
| 2          | 3           | 0,28    | 0,02            | 11900              | 3,56      | 68,02   |
| 3          | 5,5         | 0,26    | 0,02            | 13100              | 3,88      | 73,97   |
| 4          | 7           | 0,24    | 0,02            | 14500              | 4,21      | 80,39   |

**Tabla 3.4:** Recuperación de cobre de un mineral oxidado [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=50%, [NaCl]= 50 g/kg de mineral aglomerado, 30 g/l de solución lixivante.

## OBTENCIÓN DE COBRE DE DIFERENTES MINERALOGÍAS POR MEDIO DE LA DUPLA SULFATO/CLORO

| ARSENICO   |             |         |                 |                    |           |        |
|------------|-------------|---------|-----------------|--------------------|-----------|--------|
| N° Muestra | Tiempo (hs) | Vol (l) | Vol muestra (l) | Conc As (mg/l) EAA | Finos (g) | Ext(%) |
| -          | 0           | 0       | 0               | 0                  | 0         | 0      |
| 1          | 1           | 0,2     | 0,02            | 1092,00            | 0,22      | 6,7    |
| 2          | 3           | 0,18    | 0,02            | 1085,40            | 0,22      | 6,7    |
| 3          | 5,5         | 0,16    | 0,02            | 1128,40            | 0,22      | 6,9    |
| 4          | 7           | 0,14    | 0,02            | 1296,80            | 0,25      | 7,6    |

**Tabla 3.5:** Extracción de arsénico de un mineral oxidado.  $[H_2SO_4]=50\%$ ,  $[NaCl]= 50$  g/kg de mineral aglomerado, 30 g/l de solución lixiviante.



**Figura 8.2:** Recuperación vs tiempo de cobre y extracción de Arsénico del ensayo sobre un mineral oxidado.  $[H_2SO_4]=50\%$ ,  $[NaCl]= 50$  g/kg de mineral aglomerado, 30 g/l de solución lixiviante.

En la figura (8.2) se puede ver que la lixiviación de una muestra en un medio sulfato/cloro, se logró una recuperación de cobre del 80,39% y una extracción de arsénico de 7,6%, demostrando la efectividad del uso de cloruro de sodio.

### 8.3 Ensayos en medio sulfato sin la adición de cloruro de sodio

Para tener un punto de comparación con los ensayos anteriores, se repitieron los mismos en medio sulfato y se los denominó "Blancos".

#### Datos iniciales

- Peso inicial de muestra: 100 g.
- NaCl: 0 g/kg de mineral aglomerado y 0 g/l de solución lixiviante.

## OBTENCIÓN DE COBRE DE DIFERENTES MINERALOGÍAS POR MEDIO DE LA DUPLA SULFATO/CLORO

- Temperatura: ambiente.
- Humedad: 15 %.
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 50 %, respecto a la humedad.

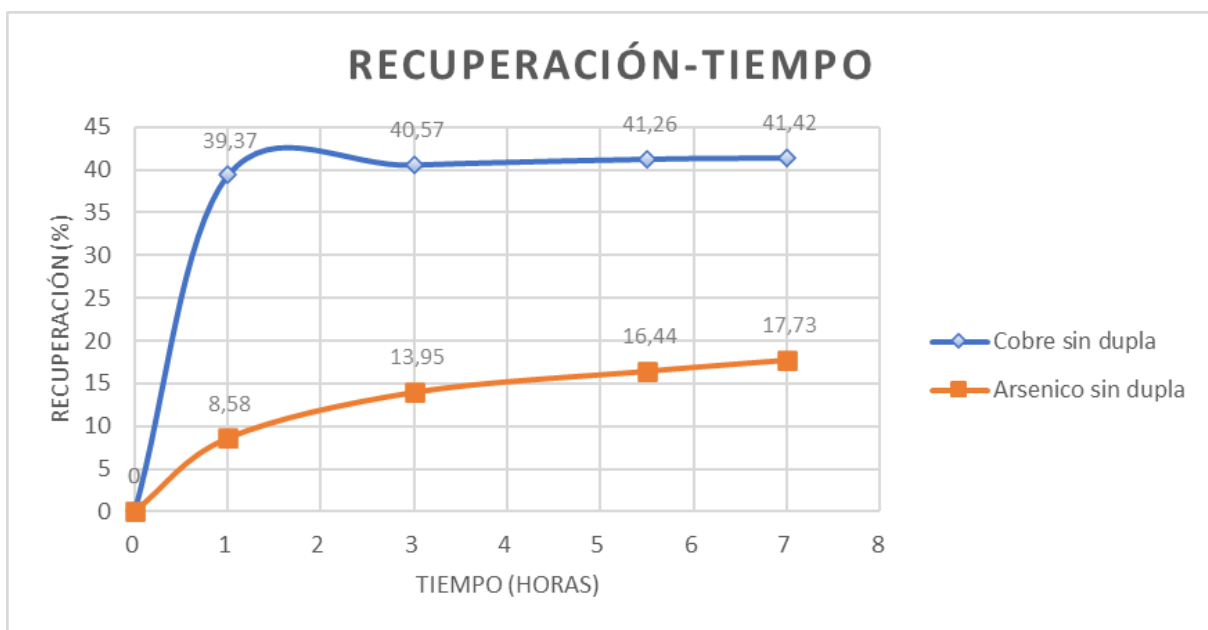
A continuación, se muestran los resultados obtenidos luego de la lixiviación:

| COBRE      |             |         |                 |                    |           |         |
|------------|-------------|---------|-----------------|--------------------|-----------|---------|
| N° Muestra | Tiempo (hs) | Vol (l) | Vol muestra (l) | Conc cu (mg/l) EAA | Finos (g) | Rec (%) |
| -          | 0           | 0       | 0               | 0                  | 0         | 0       |
| 1          | 1           | 0,3     | 0,02            | 6876               | 2,06      | 39,37   |
| 2          | 3           | 0,28    | 0,02            | 7102               | 2,13      | 40,57   |
| 3          | 5,5         | 0,26    | 0,02            | 7240               | 2,16      | 41,26   |
| 4          | 7           | 0,24    | 0,02            | 7276               | 2,17      | 41,42   |

**Tabla 3.6:** Recuperación de cobre de un mineral oxidado. [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=50%, [NaCl]=0.

| ARSENICO   |             |         |                 |                    |           |         |
|------------|-------------|---------|-----------------|--------------------|-----------|---------|
| N° Muestra | Tiempo (hs) | Vol (l) | Vol muestra (l) | Conc As (mg/l) EAA | Finos (g) | Ext (%) |
| -          | 0           | 0       | 0               | 0                  | 0         | 0       |
| 1          | 1           | 0,2     | 0,02            | 1154               | 0,23      | 8,58    |
| 2          | 3           | 0,18    | 0,02            | 1957               | 0,38      | 13,95   |
| 3          | 5,5         | 0,16    | 0,02            | 2328               | 0,44      | 16,44   |
| 4          | 7           | 0,14    | 0,02            | 2630               | 0,48      | 17,73   |

**Tabla 3.7:** Extracción de Arsénico de un mineral oxidado. [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=50%, [NaCl]=0.



**Figura 8.3:** Recuperación vs tiempo de cobre y extracción de Arsénico. [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=50%, [NaCl]=0.

Del análisis de las figuras 8.2 y 8.3 se observa claramente la diferencia de lixiviar con la dupla (recuperación de cobre: 80,39%, extracción de arsénico: 7,6%) y sin la dupla (recuperación de cobre: 41,42%, extracción de arsénico: 17,73%).

## CONCLUSIONES

### Mineral sulfurado

- El tiempo de reposo es fundamental en el proceso para dar lugar a la formación de polisulfuros de cobre tiene una mayor porosidad que la capa de azufre formada en una lixiviación con ácido sulfúrico, permitiendo aumentar el proceso difusional de la solución lixivante impactando directamente sobre el incremento de la recuperación de cobre (mayor al 84 % hasta un 94%).
- La aplicación de temperatura en los ensayos no produce cambios significativos tanto en la cinética química como en la recuperación de cobre. Esto no justifica la aplicación de esta por sus costos y aplicación en el proceso.
- Existe una relación entre ambos reactivos utilizados (ácido sulfúrico/cloruro de sodio), cuando realizamos los ensayos y aumentamos la concentración de ácido para una misma cantidad de cloruro de sodio, las recuperaciones de cobre no aumentaban significativamente.

### Mineral oxidado

- En un mineral oxidado con presencia de arsénico la aplicación de la dupla sulfato/cloro permite obtener recuperaciones de 80,6% de cobre y extracción de arsénico muy bajo (7,6%) a comparación de los ensayos donde la lixiviación se dio solamente con ácido sulfúrico obteniendo una recuperación de 41% de cobre y una extracción de As de 17%. Esto nos dice que la aplicación de este método es selectiva a la hora de lixiviar un mineral de cobre en presencia de altas concentraciones de arsénico.

### Concentrado de flotación

- La lixiviación de concentrados es posible en medio sulfato/cloro obteniendo recuperaciones superiores al 80%. Esto permite obtener una solución rica de cobre, que luego se concentra mediante la extracción por solventes y por último aplicar la electo obtención para producir cátodos de cobre, que tienen un valor comercial muy superior a un concentrado obtenido por flotación.

Ha quedado demostrado que el método es aplicable a todas las mineralogías posibles en un yacimiento "tipo" de cobre, con una recuperación global muy aceptable.

## RECOMENDACIONES

Para complementar los ensayos que se han desarrollado sería recomendable continuar la investigación tomando en cuenta las recomendaciones que siguen:

- Aplicar el método a minerales sulfurados con altas concentraciones de arsénico (con una mezcla de distintos minerales) para verificar la efectividad de la dupla.
- Realizar un modelo matemático para establecer relaciones entre las variables de recuperación, cantidad de ácido, cantidad de sal y comprobarlo con ensayos.
- Estudiar otros “ratios” de concentración entre  $H_2SO_4/NaCl$  a los aquí usados, buscando optimizar las concentraciones de ambos reactivos.
- Realizar un análisis económico considerando un caso hipotético de una mina buscando comparar la rentabilidad de vender un concentrado de flotación versus cátodos de cobre.
- Diseñar un tambor aglomerador que permita mantener las temperaturas durante la formación del pellet, debido a que las reacciones que se producen se caracterizan por ser exotérmicas.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Hidrometalurgia: Fundamentos, procesos y aplicaciones. (Esteban M. Domic M., 2001).
- [2] Córdoba, E.M. et al., (2008). Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. Hydrometallurgy. Part II: Effect of redox potential. Hydrometallurgy.
- [3] Ballester, A. y Córdoba, E. (2005). Hidrometalurgia de la Calcopirita.
- [4] Hidrometalurgia química e ingeniería (D. Herrera, 2016).
- [5] YÉVENES Velásquez, Lilian de Lourdes. The Kinetics of the dissolution of chalcopyrite in chloride media. Murdoch University. (2009).
- [6] "Lixiviación de la calcopirita en medios clorurados". Metalurgia. (T. Ibáñez y L. Velásquez., 2013).
- [7] "Hidrometalurgia de la Calcopirita" (Ballester A. y Córdoba, E., 2005)
- [8] Artículo (Universidad nacional de Chile): "Lixiviación de un concentrado calcopiritico en medio ácido con presencia de iones cloruros" (Patricio N. Raiza M. 2017).
- [9] Lixiviación de concentrados calcopiriticos: situación actual y tendencias futuras (Campos M., Alejandra J. 2022).
- [10] Ruiz, K. M. (2011). Chalcopyrite leaching in sulfate–chloride media at ambient pressure. Hydrometallurgy.
- [11] Carneiro, M. L. (2007). The role of sodium chloride on surface properties of chalcopyrite leached with ferric sulphate. Hydrometallurgy
- [12] Ipinza, J. (2014). Termodinámica de la lixiviación de cobre con agua de mar.
- [13] Apuntes de catedra hidrometalurgia.
- [14] Publicación internacional WO 2016/179718 A1.
- [15] Article in pres: Treatment of arsenical minerals and the immobilization of arsenic (2006).
- [16] Eliminación del arsénico en concentrados de cobre (V. Basan, I. Orrozco, 2015).
- Chemical Hydrometallurgy: Theory and Principles (A. Brurkin, 2001).
- Cerro atajo proyect status report (minera cerro atajo s.a., 2010).
- Apuntes de la catedra hidrometalurgia.
- Fundamentos de la química analítica 9<sup>na</sup> edición (Duglas A., 2014)
- Producción de Cobre por Sulfurización y Lixiviación". Metalúrgica. (2010).
- A kinetic study of the electro-assisted reduction of chalcopyrite". Hydrometallurgy (J.C. Fuentes, G.T. Lapidus, F.M. Doyle. 2008).
- Improvement of chalcopyrite dissolution in acid media using polar organic solvents (O.J. Solis-Marcial, G.T. Lapidus, 2013).
- Obtención de Cobre por Hidrometalurgia de Sulfuros. Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. (J. A. Salcedo y C. R. Rodríguez, 1982).



- Chalcopyrite hydrometallurgy at atmospheric pressure: Review of acidic chloride process options". Hydrometallurgy Elsevier. (H.R.Watling, 2014).
- Apuntes de la cátedra análisis de menas.
- <http://www.alumbrera.com.ar/quienes-somos/geologia-del-yacimiento/mineralizacion/>
- [https://www.made-in-china.com/multi-search/h2so4/F1--CD\\_Chemicals-Catalog/1.html](https://www.made-in-china.com/multi-search/h2so4/F1--CD_Chemicals-Catalog/1.html)

# **ANEXO I**

## **CONSUMO DE REACTIVOS**

## 9. Consumo de reactivos

Para determinar la cantidad de reactivos requeridos en un proceso de lixiviación se partió de un caso hipotético

### 9.1 Caso hipotético (mineral sulfurado)

Se partió considerando que una mina trata 1000 t/día de mineral seco (sin humedad), por ende, la producción mensual y anual será:

$$\text{Producción mensual: } 1000 \frac{t}{\text{día}} \times 30 \text{ días} = 30.000 \frac{t}{\text{mes}} \quad (39)$$

$$\text{Producción anual: } 1000 \frac{t}{\text{día}} \times 365 \text{ días} = 365.000 \frac{t}{\text{anual}} \quad (40)$$

Conociendo la cantidad de mineral que se va a procesar, vamos a determinar la cantidad de agua consumida y posterior a ello el ácido utilizado.

Para ello se consideró que la tasa de riego es de 7 l/h/m<sup>2</sup> y la pila de lixiviación tiene 4 m de ancho por 7 m de largo en la parte inferior y en la parte superior es de 3 m de ancho por 6 de largo y 1,6 m de alto, donde su volumen es:

$$\text{Área superior: } 3 \text{ m} \times 6 \text{ m} = 18 \text{ m}^2 \quad (41)$$

$$\text{Área inferior: } 4 \text{ m} \times 7 \text{ m} = 28 \text{ m}^2 \quad (42)$$

$$\text{Vol. de pila (m}^3\text{): } \frac{h}{3} \times (\text{Área inf.} + \text{Área sup.} + \sqrt{\text{Área inf.} \times \text{Área sup.}}) \quad (43)$$

$$\text{Vol. de pila (m}^3\text{): } \frac{1,6 \text{ m}}{3} \times (28 \text{ m}^2 + 18 \text{ m}^2 + \sqrt{28 \text{ m}^2 \times 18 \text{ m}^2}) = 35,5 \text{ m}^3 \quad (44)$$

Considerando que el mineral posee un peso específico de 2,5 t/m<sup>3</sup>, entonces por cada pila tengo tantas toneladas:

$$\begin{aligned} \text{Densidad} &= \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} \rightarrow \text{Masa} = \text{densidad} \times \text{volumen} = 2,5 \frac{t}{\text{m}^3} \times 35,5 \text{ m}^3 \quad (45) \\ &= 91,26 \text{ toneladas} \end{aligned}$$

Como mi producción diaria es de 1000 toneladas, se necesita un número determinado de pilas:

$$\text{N}^\circ \text{ Pilas} = \frac{\text{prod. por día}}{\text{toneladas por pila}} = \frac{1000 \text{ t}}{91,26 \text{ t}} = 10,96 \text{ pilas} = 11 \text{ pilas} \quad (46)$$

## 9.2 Consumo de solución en el proceso de lixiviación

Como la tasa de riego es de 7 l/h/m<sup>2</sup> vamos a calcular la cantidad de solución lixivante (LX), considerando dos turnos de 12 horas.

$$1. \text{ Solución LX: tasa de riego } \times \text{ área inf. de pila } \times \text{ hrs de regado } \times \text{ N}^\circ \text{ pilas} \quad (47)$$

$$\text{Solución LX} = 7 \frac{\text{l}}{\text{hrs m}^2} 28\text{m}^2 \times 24 \text{ hrs} \times 11 \text{ pilas} = 51.744 \text{ litros} = 51,74 \text{ m}^3 \quad (48)$$

Esta solución tiene que estar a un pH=2 o inferior, como estudiamos en los diagramas de Pourbaix para que se produzca la disolución de la calcopirita, necesitamos el agregado de ácido sulfúrico. A continuación, determinaremos la cantidad de ácido necesario para mantener el pH inferior o igual a 2.

Para esto se consideró que el ácido sulfúrico tiene una pureza del 94% y una densidad 1,84 g/ml, el primer paso a realizar tenemos que conocer la molaridad del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Datos:

- Masa molar: 98,079 g/mol
- Densidad: 1,84 g/ml = 1840 g/l
- Pureza: 98%

De los 1840 g que pesa la solución el 98% va a ser ácido sulfúrico y el otro 2% es algún tipo de solvente, por esto sacamos el porcentaje.

$$0,98 * 1840 \text{ g} = 1803,2 \text{ g de H}_2\text{SO}_4 \quad (49)$$

Ahora vamos a determinar a cuantos moles equivalen 1803,2 g de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para esto basta con solo aplicar una regla de tres.

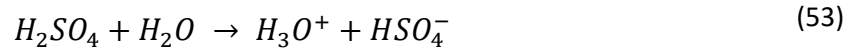
$$\begin{array}{l} 98,079 \text{ g} \text{ --- --- --- } 1 \text{ mol} \\ 1803,2 \text{ g} \text{ --- --- --- } X = 18,39 \text{ moles} \end{array} \quad (50)$$

Con lo realizado anteriormente, estamos en condiciones de calcular la molaridad para continuar con los cálculos.

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{N}^\circ \text{ de moles de soluto}}{\text{N}^\circ \text{ de litros en solución}} \quad (51)$$

$$\text{Molaridad} = \frac{18,39 \text{ moles}}{1 \text{ litro}} = 18,39 \text{ M} \quad (52)$$

Se determino la cantidad de ácido necesario para disminuir el pH del agua a 2 que se usara para lixiviar el mineral. Al mezclar el ácido con el mineral ocurre la siguiente reacción:



El problema que tenemos es determinar la cantidad de ácido necesaria para bajar el pH del agua a 2, como datos vamos a considerar que la cantidad de agua que tengo es de 1000 ml, lo que se determinó es la concentración del hidronio ( $H_3O^+$ ) con la fórmula del pH.

$$pH = -\text{Log}[H^+] \quad (54)$$

Por lo tanto:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2} = 0,01 \text{ M} \quad (55)$$

A partir de la fórmula de disolución determinamos la cantidad de ácido necesario para disminuir el pH a 2.

$$C_{\text{ácido}} * V_{\text{ácido}} = C_{\text{sol}} * V_{\text{sol}} \quad (56)$$

$$V_{\text{ácido}} = \frac{C_{\text{sol}} * V_{\text{sol}}}{C_{\text{ácido}}} = \frac{0,01 \text{ M} * 1000 \text{ ml}}{18,39 \text{ M}} = 0,54 \text{ ml} = 5,44 \times 10^{-4} \text{ l} \quad (57)$$

Con ello concluimos que para llevar el agua ( $H_2O$ ) a un  $pH=2$  se necesita agregar 0,54 ml de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). A partir de este dato vamos a calcular la cantidad de ácido necesario para la solución lixivante. Como la solución de riego es de 51.744 l (agua + ácido) debemos determinar la cantidad necesaria de ácido a agregar, para esto nos basamos en los cálculos realizados anteriormente.

En un litro de agua necesito 0,54 ml de ácido para acondicionar la solución lixivante, entonces para 51.744 l de agua:

$$\begin{aligned} 1 \text{ l de agua} & \text{ --- } -0,00054 \text{ l de } H_2SO_4 \\ 51.744 \text{ l de agua} & \text{ --- } -X = 28 \text{ l de } H_2SO_4 \end{aligned} \quad (58)$$

Con esto concluimos que se necesitan 28 litros de ácido sulfúrico concentrado para mantener la solución lixivante a un  $pH=2$ .

### 9.3 Cantidad de ácido utilizada en el pretratamiento del mineral

Como mencionamos en los capítulos anteriores, se obtienen muy buenas recuperaciones aplicando esta dupla ( $NaCl/H_2SO_4$ ), pero se necesita aplicar un pretratamiento sobre el mineral que es simplemente una aglomeración con sal y una solución compuesta por agua y ácido. Para determinar la cantidad de ácido consumida en el caso hipotético considerado se consideraron los siguientes datos:

- Humedad de aglomeración (15%)

- Cantidad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 33,33% respecto a la humedad.
- Tonelaje tratado: 1000 t/día

La cantidad de solución necesaria para la aglomeración es la siguiente:

$$\text{Solución} = 1000 \text{ t} * 15\% = 150 \text{ t de solución} \quad (59)$$

Como la cantidad de ácido es el 33,33% de la solución, entonces:

$$\text{Ácido} = 150 \text{ t de sol} * 33,33\% = 50 \text{ t de ácido} \quad (60)$$

Haciendo la diferencia obtenemos la cantidad de agua necesaria.

$$\begin{aligned} \text{Agua (t)} &= \text{toneladas de solución} - \text{toneladas de ácido} \\ \text{Agua (t)} &= 150 \text{ t} - 50 \text{ t} = 100 \text{ t de H}_2\text{O} \end{aligned} \quad (61)$$

Como 1 tonelada posee 1000 kg y si se considera la densidad del agua como 1, entonces la cantidad de agua necesaria es la siguiente.

$$\text{Cantidad de agua} = 100 \text{ t} * 1000 \text{ kg} * 1 \frac{\text{l}}{\text{kg}} = 100.000 \text{ l} = 100 \text{ m}^3 \quad (62)$$

Sabiendo que la densidad del ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) es de 1,84 kg/l, entonces la cantidad de ácido es la siguiente:

$$\text{Cantidad de ácido} = \frac{(50 \text{ t} * 1000 \frac{\text{kg}}{\text{t}})}{1,84 \frac{\text{kg}}{\text{l}}} = 27.174 \text{ l} = 27 \text{ m}^3 \quad (63)$$

#### 9.4 Cantidad total de ácido y agua necesaria en el proceso

El consumo total de agua tanto en el pretratamiento como en la lixiviación es el siguiente:

$$\text{Consumo total de agua} = \text{agua en pretratamiento} + \text{agua en lixiviación} \quad (64)$$

$$\text{Consumo total de agua} = 51,74 \text{ m}^3 + 100 \text{ m}^3 = 151,74 \text{ m}^3 \quad (65)$$

Por otra parte, el consumo total de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) en todo el proceso es el siguiente:

$$\text{Consumo total de ácido} = \text{ácido en pretratamiento} + \text{ácido en lixiviación} \quad (66)$$

$$\text{Consumo total de ácido} = 0,028 \text{ m}^3 + 27 \text{ m}^3 = 27,028 \text{ m}^3 = 27.028 \text{ l} \quad (67)$$

Conociendo la densidad del ácido (1,84 kg/l) podemos conocer el peso de este y determinar el consumo por tonelada de mineral.

$$\text{Consumo de ácido por ton. de mineral} = \frac{1,84 \frac{\text{kg}}{\text{l}} * 27.028 \text{ l}}{1000 \text{ t}} = 49,73 \text{ kg/t} \quad (68)$$

### 9.5 Consumo de sal en el proceso

La dosificación de NaCl utilizada fue de 50 g/kg en mineral y 30 g/l de solución lixivante, con los datos obtenidos anteriormente, se realizaron los siguientes cálculos:

$$NaCl \text{ en sol.} = 30 \frac{g}{l} * (\text{sol. lixivante} + \text{sol. en pretratamiento}) \quad (69)$$

$$NaCl \text{ en sol.} = 30 \frac{g}{l} * (127.174 \text{ l} + 51.744 \text{ l}) = 1.552,32 \text{ kg} = 1,55 \text{ t} \quad (70)$$

En el caso del mineral:

$$NaCl \text{ en mineral} = 50 \frac{g}{kg} * \text{mineral tratado (t)} \quad (71)$$

$$NaCl \text{ en mineral} = 50 \frac{g}{kg} * (1000 \text{ t} * 1000 \text{ kg}) = 50.000 \text{ kg} = 50 \text{ t} \quad (72)$$

El consumo de sal en total es la suma de los dos anteriores, dando un valor de 52,55 toneladas para todo el proceso.

### 9.6 Costos de reactivos a utilizar

Para determinar el valor de los reactivos a utilizar se buscó información de manera online y se encontró una empresa China (**Made-in-China** Connecting Buys With Chinese Suppliers) que se dedica a la producción y venta de estos, en base a esos precios obtenidos se realizara el análisis de costos.

Datos:

- Cantidad de NaCl a utilizar: 52,55 t
- Cantidad de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a utilizar: 27.028 l = 49,73 t (sabiendo que la densidad es de 1,84 kg/l).
- Precio medio del NaCl: 100 U\$S.
- Precio del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 210 U\$S/t.

Fuente: [https://www.made-in-china.com/multi-search/h2so4/F1--CD\\_Chemicals-Catalog/1.html](https://www.made-in-china.com/multi-search/h2so4/F1--CD_Chemicals-Catalog/1.html)

## OBTENCIÓN DE COBRE DE DIFERENTES MINERALOGÍAS POR MEDIO DE LA DUPLA SULFATO/CLORO




**Industrial Grade/Reagent Grade 98% Sulfuric Acid H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for Foreign Buyers CAS7664-93-9**

Reference FOB Price / Purchase Qty. [Get Latest Price >](#)

|                                  |                                    |                                 |
|----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| <b>US \$210.00</b><br>25-99 Tons | <b>US \$150.00</b><br>100-499 Tons | <b>US \$120.00</b><br>500+ Tons |
|----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|

CAS No.: 7664-93-9  
 Formula: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 EINECS: 231-639-5  
 Classification: Sulfuric Acid  
 Appearance: Liquid  
 Grade Standard: Reagent Grade

**Figura 10:** Precio del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por tonelada.



**Pdv Salt CAS 7647-14-5 NaCl 99.8% Industrial Grade in 25kg Bags**

Reference FOB Price [Get Latest Price >](#)

**US \$97.00-105.00 / Ton** | 24 Tons (Min. Order)

CAS No.: 7647-14-5  
 Formula: NaCl  
 EINECS: 7647-14-5  
 Certification: RoHS, ISO  
 Purity: 99.7%-99.9%  
 Type: Sodium Chloride

**Figura 10.1:** Precio del NaCl por tonelada.

$$\text{Costo de NaCl} = 53 t_{\text{NaCl}} * 100 \frac{\text{U}\$}{t} = 5.300 \text{ U}\$ \quad (73)$$

$$\text{Costo de H}_2\text{SO}_4 = 50 t_{\text{H}_2\text{SO}_4} * 210 \frac{\text{U}\$}{t} = 10.500 \text{ U}\$ \quad (74)$$

$$\text{Costos reactivos} = 5.300 \text{ U}\$ + 10.500 \text{ U}\$ = 15.800 \text{ U}\$ \quad (75)$$

Si a este resultado lo dividimos por la cantidad de mineral tratado (1000 t), nos dará que el precio de reactivos utilizados por cada tonelada de mineral tratado es de 15,8 U\$/t.